

С.Л.ВОТЯКОВ, Н.С.БОРОДИНА, В.Н.БЫКОВ,
И.Н.БУШЛЯКОВ, А.В.МИРОНОВ

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БИОТИТОВ
ИЗ ГРАНИТОИДОВ УРАЛА

Впервые выполнено исследование биотитов из различных гранитоидов Урала методом мессбауэровской спектроскопии, что позволило определить положение и различное валентных ионов железа в структуре биотитов. Наиболее перспективно, на наш взгляд, сравнить параметры биотитов из гранитоидов, различающихся по окислительно-восстановительным условиям формирования /3/, т.е. принадлежащих к магнетитовой феррофации (фугитивность кислорода отвечает буферу $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$, первичный высокожелезистый биотит переходит в более магнетитовый с выделением магнетита), к безмагнетитовой феррофации (низкая фугитивность кислорода; все железо породы удерживается в темноцветных минералах), к титаномагнетитовой (фугитивность кислорода примерно отвечает буферу $Ni - NiO$; первичный титаномагнетит ассоциирует с железистыми темноцветными минералами). Изученные образцы принадлежат гранитоидам следующих массивов (в скобках - количество проб): магнетитовая фация - Нарбұлакский (1), Верхисетский (10), Мальшевский (1), Кисегачский (2); безмагнетитовая фация - Адуйский (9), Еланчикский (2), Верхисетский (3), Кисегачский (2); титаномагнетитовая фация - Бердяушский (3), Новобурановский (1), Велиховский (1).

Для сравнения изучены биотиты из габброидов молостовского комплекса и из кристаллических сланцев Ильменогорского и тараташского. Рассматриваемые биотиты по химическому составу и оптическим свойствам образуют в координатах конечных минералов флогопит (антит) - истонит (сидерофиллит) поле, железистость в котором меняется от 30 до 80%, а содержание алюминия в четверной координации от 1 до 1,25 форм. ед.

На основе данных мессбауэровской спектроскопии по методике /2, 4/ нами выполнены оценки степени окисления железа в биотитах и его распределения между неэквивалентными структурными позициями - тетраэдрами, цис- и транс-октаэдрами, в которых две OH-группы расположены в соседних или противоположных вершинах соответственно, а в остальных четырех находятся ионы кислорода.

На рис. 1 демонстрируется соотношение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в цис- и транс-октаэдрах. Образцы располагаются в основном вдоль линии, соответствующей теоретическому соотношению цис- и транс-позиций в структуре биотита, равному

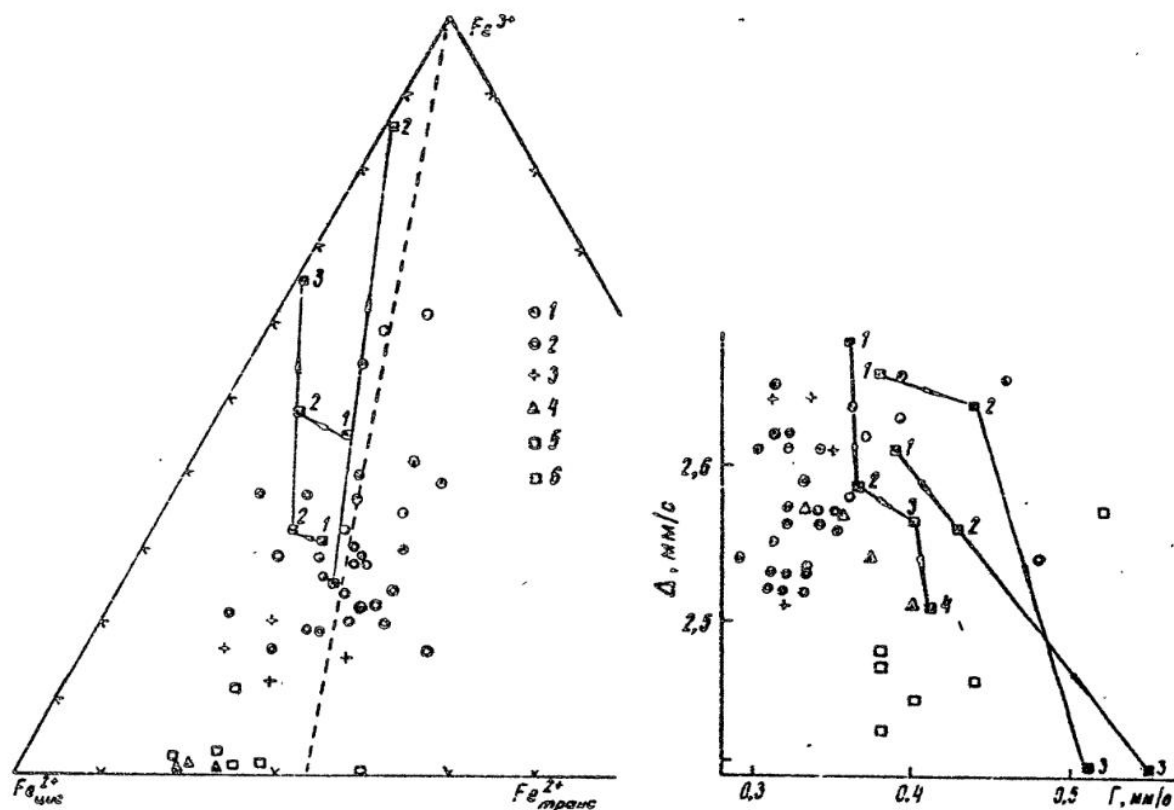


Рис. 1. Соотношение количества ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в разных структурных позициях биотитов.

1-3 - феррофации гранитоидов: 1 - магнетитовая, 2 - безмагнетитовая, 3 - титаномagnetитовая; 4 - габброиды; 5 - метаморфиты; 6 - по данным работ /1, 2/: исходное состояние образцов (1), после отжига при 550 (2), при 600 (3), при 650°C (4)

Рис. 2. Соотношение квадрупольного расщепления Δ и ширины Γ линии ЯГР от ионов Fe^{2+} цис.

Условные обозначения те же, что на рис. 1

2:1. Тем не менее отчетливо видно, что биотиты из высокотемпературных парагенезисов, слагающих метаморфиты, габбро, гранитоиды титаномagnetитовой феррофации, обогащены $Fe^{2+}_{цис}$, в то время как биотиты из гранитоидов магнетитовой феррофации - ионами $Fe^{2+}_{транс}$. В целом с ростом доли трехвалентного железа в образцах уменьшается относительное количество $Fe^{2+}_{цис}$, а доля $Fe^{2+}_{транс}$ при этом остается примерно постоянной. Таким образом, наблюдается качественное отличие рассматриваемой серии первичных биотитов от серии выветрелых /2/: в последнем случае окисление железа идет в большей степени за счет $Fe^{2+}_{транс}$, наблюдается вынос ионов $Fe^{2+}_{транс}$ из структуры минерала, вследствие чего по мере увеличения степени окисления железа отношение $Fe^{2+}_{цис}/Fe^{2+}_{транс}$ возрастает. На предложенной диаграмме (см.рис. 1) выветрелые биотиты образуют обособленное поле.

Нами отмечено также, что изученные образцы значимо различаются по таким параметрам мессбауэровского спектра, как значение квадрупольного расщепления Δ и ширина линий Γ сигналов от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Наибольшие значения Δ у Fe^{2+} характерны для образцов из гранитоидов магнетитовой феррофации. В биотитах титаномагнетитовой и безмагнетитовой феррофации — пониженные значения квадрупольного сдвига, причем для первых характерны значительные колебания этой величины по образцам из разных массивов. Мессбауэровский параметр весьма чувствителен к симметрии ближайшего окружения иона Fe^{2+} , он снижается как при замещении OH^- -групп на ионы F^- (Cl^-), так и при образовании вакансии водорода (депротонизации OH^- -группы). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в биотитах безмагнетитовой феррофации позиции ионов Fe^{2+} наиболее искажены по сравнению с таковыми в минерале с идеальной структурой. Это хорошо согласуется с результатами химических анализов и литературными данными о высоком содержании F в биотитах из глубинных плутонических гранитов, относящихся к безмагнетитовой феррофации. Тем не менее строгой количественной связи между мессбауэровским параметром Δ и составом образца в по галогену не прослеживается. По-видимому, при вхождении галогенов в биотит происходит их неравномерное, негетогенное распределение по объему /5/, образуются домены, обогащенные ионами F^- и Mg^{2+} , а содержание катионов Fe^{2+} в них понижено. Вследствие этого связи ЯГР параметра ионов Fe^{2+} с общим содержанием F не устанавливаются.

По величине ширины линий ЯГР ионов Fe^{2+} группа биотитов магнетитовой феррофации существенно неоднородна (рис. 2). Та часть из них, которая характеризуется уширенными линиями, на наш взгляд, фиксирует разные стадии процесса окисления биотита, сопровождающегося выделением железа в виде магнетита, что и вызывает большой разброс как симметричных, так и размерных параметров полиэдров Fe^{2+} по объему образцов и уширение линий ЯГР. Напротив, для всех биотитов титаномагнетитовой и безмагнетитовой феррофаций ширины линий ЯГР от Fe^{2+} составляют 0,31–0,35 мм/с, т.е. свойства каждого из образцов характеризуются большей однородностью, что, по-видимому, отражает первично магматические условия их кристаллизации.

Высокие значения ширины Γ и наиболее низкие значения Δ характерны для биотитов из метаморфитов и габброидов. В работе /1/ показано, что отжиг биотитов в лабораторных условиях вызывает значительное уменьшение параметра квадрупольного расщепления линий Fe^{2+} и увеличение их ширины (рис. 2). Отжиг, стимулируя разрушение OH^- -групп, их депротонизацию, приводит к изменению ближайшего окружения ионов Fe^{2+} — оно становится либо чисто кислородным, либо содержит лишь одну OH^- -группу. Изменяется симметрия позиций, различие между цис- и транс-октаэдрами структуры нивелируется. ЯГР-параметры ионов $\text{Fe}^{2+}_{\text{цис}}$ и $\text{Fe}^{2+}_{\text{транс}}$ у отожженных образцов сближаются. В целом полученные нами данные по значениям Δ и Γ согласуются с представлениями о генезисе биотитов: в образцах из метаморфитов, испытавших термические преобразования, значения Δ для ионов Fe^{2+} как в цис-, так и в транс-позиции наименьшие, а ширины линий, напротив, наибольшие.

Для изученной нами серии образцов средние значения изомерного сдвига δ и Δ ионов Fe^{3+} составляют 0,72; 0,70 мм/с. Среднее значение квадрупольного

расщепления для уральских биотитов близко к таковому для ионов Fe^{3+} в цис - октаэдре /4/, но при этом средняя величина δ существенно превосходит таковую для цис-позиции. По-видимому, это связано с изменением электроотрицательности окружающих ион Fe^{3+} лигандов в цис-октаэдре, в частности, вследствие изоморфного замещения $F^- \rightarrow OH^-$. Нельзя исключить влияния изоморфных замещений или вакансий в соседней октаэдрической позиции. Ширины линий спектра Fe^{3+} варьируют по образцам; наибольшие значения, как и в случае Fe^{2+} , характерны для биотитов магнетитовой феррофации. По-видимому, в процессе окисления этих биотитов реализуется большое число возможных позиций вхождения ионов Fe^{3+} , что и проявляется через уширение линии ЯГР от Fe^{3+} . Почти во всех изученных нами биотитах из метаморфитов сигналы ЯГР от ионов Fe^{3+} отсутствуют, что не позволило нам проанализировать влияние температурного фактора на параметры Δ и Γ спектра ЯГР от ионов Fe^{3+} .

Представленные результаты свидетельствуют о том, что биотиты, кристаллизовавшиеся в разных обстановках, различаются как по характеру внутрикристаллического распределения ионов железа, так и по параметрам их мессбауэровского спектра, что может быть использовано для петрологических построений.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. И в а н и ц к и й В.П., К а л и н и ч е н к о А.М., М а т я ш И.В., Х о м я к Т.П. Изучение процессов окисления и дегидроксилизации биотитов методами ЯГР и ПМР // Геохимия. 1975. № 12. С. 1864-1871.

2. К а л и н и ч е н к о А.М., Л и т о в ч е н к о А.С., М а т я ш И.В. и др. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка, 1973.

3. Ф е р ш т а т е р Г.Б. Петрология главных интрузивных ассоциаций. М.: Наука, 1987.

4. D u a r M.D. Mossbauer spectra of biotite from metapelites // Amer. Miner. 1990. Vol. 75, № 5-6. P.656-666.

5. S a n z J., G o n z a l e z - C a r r e n o T., G a n c e d o R. On dehydroxylation mechanism of a biotite in vacuo and in oxygen // Phys. Chem. Miner. 1983. Vol. 9. P.14-18.