

Т.В.Малышева

Эффект
Мёссбауэра
в геохимии
и космохимии



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДENA ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Т. В. Малышева

550.4

Эффект
Мессбауэра
в геохимии
и космохимии

1632



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975



Т. В. Малышева. Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии. Изд-во "Наука", 1975 г.

В книге изложены основы метода ядерного гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра) и показаны перспективы применения мессбауэровской спектроскопии на железе к решению ряда актуальных вопросов геохимии и космохимии.

Отдельные главы посвящены определению валентностей и координационных чисел железа и олова в их соединениях и минералах, геотермометрии на основании межкристаллического и внутрикристаллического обменного равновесия, определению возраста (степени метаморфизации) минералов по параметрам мессбауэровских спектров, фазовому анализу пород на примере метеоритов и лунного грунта.

Работа содержит оригинальный материал, включающий собственные исследования автора, широко иллюстрирована и представляет интерес как для специалистов в области мессбауэровской спектроскопии, так и для широкого круга геологов, геохимиков и космохимиков.

Табл. 42 Илл. 61. Библ. 500 назв.

Ответственный редактор

Доктор геол.-мин. наук
В. В. ЩЕРБИНА

М 20805-300
055(02)-75 231-75

© Издательство
"Наука", 1975 г.

ВВЕДЕНИЕ

С внедрением в область геохимии физических методов исследования стало возможным проникновение внутрь вещества, появились предпосылки к рассмотрению процессов с точки зрения отдельного атома. Изучение внутреннего строения минералов важно для теоретической минералогии и для кристаллохимии. Классический монокристальный метод рентгеновского анализа, открытие которого явилось в свое время поворотным моментом в изучении кристаллических тел, требует полной расшифровки структуры минерала и поэтому является очень трудоемким. Появившиеся позднее резонансно-физические методы (ЭПР, ЯМР, ЯКР), как правило, менее требовательны к агрегатному состоянию вещества, однако все они связаны в своем применении с ограничением количества исследуемых элементов. В этом смысле ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра) не является исключением. Наоборот, условия резонанса накладывают большие ограничения на возможное число мессбауэровских атомов. Несмотря на то, что количество мессбауэровских изотопов, на которых фактически можно наблюдать эффект, превышает половину периодической системы Менделеева, число реально используемых мессбауэровских ядер невелико: Fe, Sn, Sb, J, Eu, Dy, Ig, Au, Nr. В привилегированном положении находится изотоп Co^{57} , который при распаде дает мессбауэровский переход в ядре Fe^{57} с энергией γ -квантов, равной 14,4 keV . Кроме удобной для регистрации энергии γ -квантов, большого периода распада ядра Co^{57} (270 дней), значительной величины эффекта при комнатной температуре, этот мессбауэровский переход обладает очень узкой резонансной линией, что позволяет изучать малейшие изменения в электронной плотности, возникающие в области ядер железа при различных химических и геохимических процессах. В то же время железо является самым распространенным на Земле элементом. Содержание железа в земле в целом составляет около 37%. Для него известно свыше 170 минералов; кроме того, оно присутствует в большом количестве минералов благодаря необыкновенной склонности к изоморфным замещениям. Так же много железа и в космических телах. В каменных метеоритах в среднем 12,35% железа, в железных 90,35% (Мейсон, 1965), в породах поверхности слоя Луны – 10–12% (Малышева, Кураш, 1973). На Солнце железо входит в десятку самых распространенных элементов (Мейсон, 1971). Исключительная распространенность же-

за в природе выдвигает метод ядерного гамма-резонанса на ядре железа в разряд одного из эффективных при геохимических исследованиях.

В естественной смеси изотопов железа мессбауэровский изотоп Fe⁵⁷ составляет 2,37%. Очень существенно, что в метеоритах изотоп Fe⁵⁷ присутствует практически в том же количестве (2,32%), что позволяет сделать вывод о единстве состава земных и космических тел и возможности проводить сравнительные измерения железосодержащих минералов независимо от места или характера происхождения образца в Солнечной системе.

Вторым по значимости мессбауэровским ядром является олово (резонансный изотоп Sn¹¹⁹). Материнское ядро так же, как и в случае с железом, обладает большим периодом полураспада ($T = 250$ дней); для многих соединений олова эффект наблюдается при комнатной температуре, энергия резонансного перехода, равная 23,8 кэв, имеет еще более проникающее по сравнению с железом излучение. Однако ширина резонансной линии Г в три раза больше, чем для железа, что ограничивает его разрешающую способность как детектора. Кроме того, олово принадлежит к редким элементам, его распространенность в земной коре в 1000 раз меньше железной. Поэтому мессбауэровская спектроскопия на ядрах олова не получила столь широкого распространения в геохимических исследованиях, как мессбауэровская спектроскопия на ядрах железа.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сущность метода

Ядерный гамма-резонанс (Mössbauer, 1958; Гольданский, 1963; Шпинель, 1969) выгодно отличается от других резонансных явлений, например атомного резонанса, своей необыкновенной избирательностью. При ширине резонансной линии $\Gamma = 10^{-8}$ эв и энергии γ -излучения $E_\gamma = 10^4$ эв острота резонанса, определяемая отношением $\frac{\Gamma}{E_\gamma}$, составляет $\sim 10^{-12}$. Следствием этого является

возможность регистрации изменений энергии γ -излучения, обусловленных взаимодействием ядра с электронной оболочкой собственного атома и электронным окружением атома в молекуле или кристалле. Так как величина этого взаимодействия $\sim 10^{-8} - 10^{-9}$ эв, очевидно, что чувствительность мессбауэровского спектра к изменению плотности и конфигурации электронного облака будет зависеть от ширины резонансной линии Γ мессбауэровского изотопа

$(\Gamma = \frac{h}{t})$, где t — время жизни возбужденного уровня). В табл. 1 приведены характеристики некоторых мессбауэровских изотопов, наиболее пригодных для геохимических исследований.

Из таблицы видно, что наибольшей чувствительностью обладает мессбауэровское ядро Fe^{57} ; Sn^{119} из-за большой ширины линии не всегда обеспечивает необходимое разрушение. Линии европия и золота еще больше уширены.

Материнским ядром наиболее ценного в геохимических исследованиях мессбауэровского изотопа Fe^{57} является Co^{57} . При радиоактивном распаде Co^{57} (период полураспада 270 дней) путем электронного К-захвата образуется возбужденное ядро Fe^{57} (90% распада), распад которого в основное состояние сопровождается каскадом γ -излучения с энергией 123 и 14,4 кэв (мессбауэровский переход). Схема распада Co^{57} изображена на рис. 1. γ -излучение Co^{57} регистрируется обычно при помощи фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) с кристаллом $NaI(Tl)$ (возможна регистрация и при помощи пропорционального счетчика). Поскольку интересующее нас γ -излучение с энергией в 14,4 кэв испускается ядром Co^{57} в каскаде (одновременно) с γ -излучением с энергией 123 кэв (рис. 1), для регистрации мессбауэровского излучения применяются по возможности тонкие кристаллы $NaI(Tl)$ (0,2–0,3 мм), хорошо регистрирующие мягкое излучение и пропускающие большую часть ненужного излучения в 123 кэв.

Таблица 1

Характеристика мессбауэровских изотопов

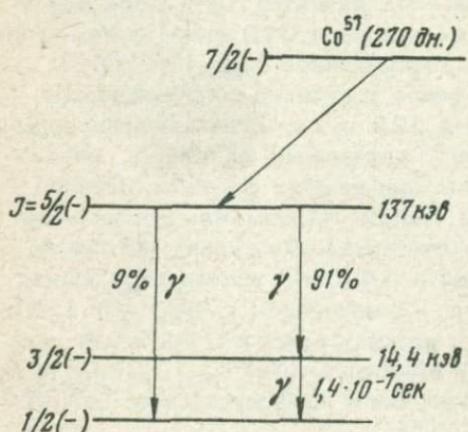
Изотоп (мессба- уэров- ское ядро)	Резонан- сная энер- гия, кэв	Изотоп в естествен- ной сме- си, %	Ширина ре- зонансной линии Г, эв	Материн- ское яд- ро	$T_{1/2}$ материн- ского ядра
Fe ⁵⁷	14,4	2,17	$4,55 \cdot 10^{-9}$	Co ⁵⁷	270 дней
Sn ¹¹⁹	23,8	8,58	$2,4 \cdot 10^{-8}$	Sn ^{119m}	250 дней
Eu ¹⁵¹	21,6	47,77	$5,2 \cdot 10^{-8}$	Sm ¹⁵¹	120 дней
Au ¹⁹⁷	77	100	$2,4 \cdot 10^{-7}$	Pt ¹⁹⁷	20 час.
				Pt ¹⁹⁷	65 час.

Если на пути γ -излучения поставить поглотитель, содержащий атомы железа, то будет, помимо простого поглощения γ -квантов, связанного с рассеянием и ионизационными потерями, происходить резонансное поглощение γ -квантов с энергией 14,4 кэв. Это значит, что энергия испущенного γ -кванта может быть израсходована на возбуждение нижнего уровня в стабильном ядре железного поглотителя.

Если в излучателе и поглотителе атомы железа находятся в одном и том же химическом состоянии, то для перехода стабильного ядра в возбужденное состояние потребуется точно такая энергия, которой обладает испущенный γ -квант. Время жизни возбужденного уровня с энергией 14,4 кэв порядка 10^{-8} сек. Через этот промежуток времени ядро снова перейдет в основное невозбужденное состояние, испустив γ -квант с энергией 14,4 кэв.

Но эти γ -кванты будут испущены ядрами поглотителя изотропно (в разные стороны), а не обязательно в направлении первичного пучка. Поэтому детектор при наличии поглотителя зарегистрирует меньшее число γ -квантов, чем без поглотителя.

Для получения мессбауэровской линии поглощения необходимо изменять энергию γ -из-

Рис. 1. Схема распада Co⁵⁷

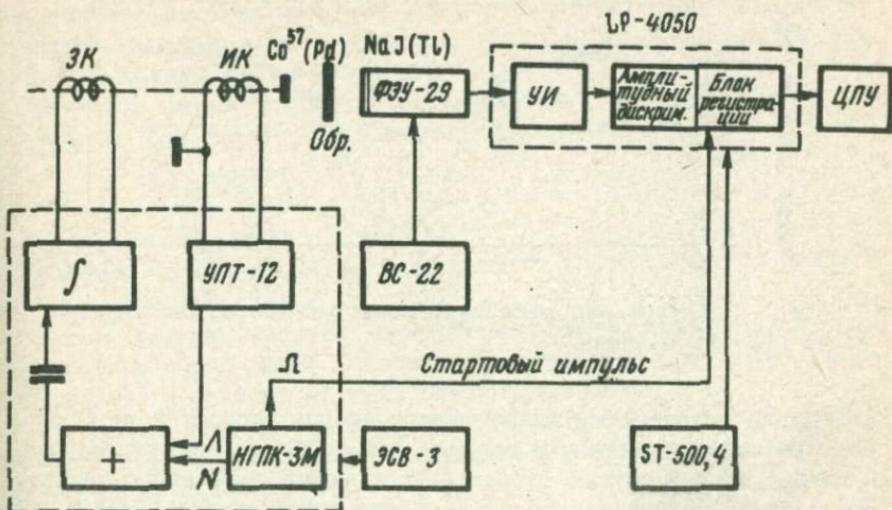


Рис. 2. Блок-схема мессбауэровского спектрометра электродинамического типа

ЗК – задающая катушка; ИК – измерительная катушка; Со⁵⁷ (Pd) – мессбауэровский источник (радиоактивный кобальт, введенный в решетку палладия); обр. – измеряемый образец; NaJ(Tl) – кристалл NaJ, активизированный таллием; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; УИ – усилитель импульсов; ЦПУ – цифropечатающее устройство; ∫ – интегратор; УПТ – усилитель постоянного тока; ВС – выпрямитель стабилизированный; + – сумматор; НГПК – низкочастотный генератор пилообразных колебаний; ЭСВ – электронный стабилизированный выпрямитель; ST = 500,4 – электронный стабилизатор

лучения. Экспериментально это достигается путем создания движения источника относительно поглотителя. Энергия γ -кванта увеличивается при движении поглотителя в сторону источника и уменьшается при удалении поглотителя от источника благодаря линейному эффекту Доплера. Для разрушения резонанса достаточно ничтожных скоростей (доли мм/сек для Fe⁵⁷ и Sn¹¹⁹). Получение мессбауэровского спектра поглощения сводится к измерению интенсивности γ -излучения, прошедшего через поглотитель, в зависимости от скорости относительного движения источника и поглотителя.

В современных мессбауэровских спектрометрах движение источника относительно поглотителя создается на основе электродинамических вибраторов; при помощи использования системы обратной связи в них достигается большая стабильность движения, необходимая при многократном (шесть–девять раз в секунду при экспозиции в несколько часов, иногда суток) прохождении поглотителем

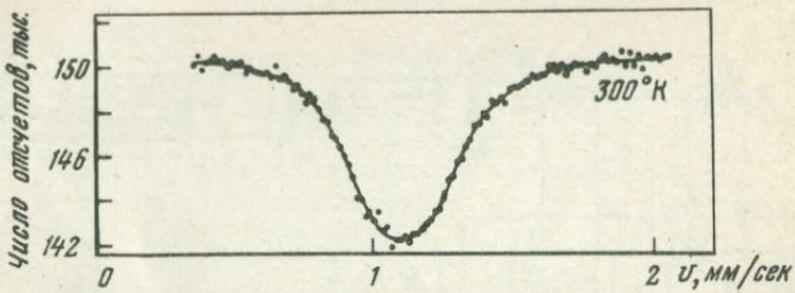


Рис. 3. Общий вид мессбауэровского спектра, состоящего из одиночной линии

(или чаще источником) непрерывного набора скоростей от 0 до нескольких миллиметров в секунду (до ± 10 мм/сек для железа и олова) в ту и другую сторону. Блок-схема временного спектрометра, сконструированного в мессбауэровской группе ГЕОХИ, изображена на рис. 2.

При непрерывном изменении относительной скорости движения источника и поглотителя детектор [ФЭУ с кристаллом $\text{NaJ}(\text{Tl})$] регистрирует сначала фоновое количество отсчетов (в отсутствие резонанса), затем постепенное уменьшение числа отсчетов, достигающее минимума при определенной скорости движения, и снова увеличение счета опять до первоначального значения фона (резонанс отсутствует). Общий вид резонансной линии изображен на рис. 3.

Глубина резонансной линии, ее положение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура служат информацией о свойствах изучаемой системы.

Величина мессбауэровского поглощения

Глубина мессбауэровской линии, определяющая величину резонансного поглощения, может служить мерой количества резонансных атомов в поглотителе только при следующих условиях. Для одного и того же источника атомы поглотителя находятся при одной и той же температуре в одном и том же агрегатном состоянии, в одном и том же химическом соединении. При соблюдении упомянутых выше условий эффект Мессбауэра можно использовать для определения количества вещества. Для этих измерений экспериментальная установка упрощается, так как возникает необходимость изменения только двух величин: интенсивности излучения при наличии и отсутствии резонанса. Для нарушения резонанса измерения проводятся при включении какого-либо вибратора, создающего ускорение источника относительно поглотителя. Правда, достигаемый при этом эффект невелик. Для железа чувствительность достигает 0,1%, точность 1-2%. То же примерно и для олова. На этом принципе основан прибор для промышленных поисков олова в оловосодержа-

ших рудах в виде кассiterита SnO_2 , введенный в практику геофизических методов поисков полезных ископаемых (Александров, и др., 1964; Гольданский и др., 1974).

В общем случае вероятность испускания f (поглощения f') γ -квантов без отдачи определяется выражением

$$f' = e^{-2w(T)},$$

где

w – фактор Дебая–Валлера, зависящий от Θ – температуры Дебая и T – температуры, $^{\circ}\text{К}$.

Таким образом, величина резонансного поглощения характеризуется температурой Дебая (способность вещества возбуждать фононный спектр) и зависит от температуры измерения.

Изменение величины резонансного поглощения с температурой характеризует степень прочности связей резонансных атомов в веществе поглотителя.

Температурная зависимость величины резонансного поглощения (для не слишком низких температур) в логарифмическом масштабе представляет прямую линию, наклон которой определяется фононным спектром поглотителя (Kerler, 1962).

$$-\ln f' = \frac{E^2}{mc^2} \left\{ (\overline{\hbar\omega})^{-2} kT + \frac{1}{12kT} - \frac{1}{(\overline{\hbar\omega})^2} \frac{1}{720(kT)^3} + \dots \right\},$$

где

E – энергия резонансного излучения,

m – масса излучающего ядра,

k – постоянная Больцмана,

$$\overline{(\hbar\omega)}^\mu = \hbar \int Z(\omega) g(\omega) \omega^\mu d\omega,$$

где

$Z(\omega)$ – фононный спектр,

$g(\omega)$ – величина, зависящая от строения кристалла [для кубического кристалла $g(\omega) = 1$].

Таким образом $-\ln f' = \text{const} \cdot T + R$, где R – второй член разложения, не зависящий от фононного спектра; последующие члены вносят незначительный вклад в $f' (\sim 1\%)$. Тангенс угла наклона прямой, выражающей температурную зависимость f' , будет иметь различную величину в зависимости от типа изучаемого соединения. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем слабее температурная зависимость величины эффекта (Herber et al., 1966; Stockler et al., 1967; Стукан и др., 1966; Малышева, Долгополов, 1971).

Зависимость величины резонансного поглощения f' от температуры для различных соединений олова приведена на рис. 4 и в табл. 2, где даны тангенсы наклона прямой линии, определяющей температурную зависимость для f' (Малышева, Долгополов, 1971).

Из приведенных данных видно, что для молекулярных кристаллов (SnBr_4) температурная зависимость f' более резкая, чем для

Таблица 2

Угол наклона прямой ($\operatorname{tg} \alpha$), определяющий температурную резонансное поглощения f' для ряда соединений олова

Соединение	1	2	3	4	5	6
SnO_2	SnO	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SnCl_4	SnBr_4	
KЧ	6	4(5)	3	6	6	4
$\operatorname{tg} \alpha$	0,031	0,076	0,280	0,286	0,286	0,945

ионных кристаллов. Для окислов олова изменение f' с температурой незначительно, что говорит о большой прочности связи в этих соединениях. Поэтому они характеризуются большой величиной f' при комнатной температуре.

Проведена корреляция $\operatorname{tg} \alpha$ и энергии связи на атом олова в кристалле (E_{Sn}) (Малышева, Долгополов, 1971). В соединениях, где внутри- и межмолекулярные взаимодействия обусловлены химическими силами, энергии связи рассчитаны по формуле:

$$E = \Delta H_c + \sum \Delta H_a$$

где ΔH_c — теплота образования соединения (Уикс и др., 1965),
 ΔH_a — теплота образования атома (Веденеев и др., 1962).

Таким образом рассчитана энергия связи E_m для SnO_2 , SnO и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

От полученных величин полной энергии атомизации E доля межмолекулярного взаимодействия E_m составляет $\sim 40\%$ ($E \sim 1,7$, а $E_m \sim 0,7$ постоянной Маделунга).

Для молекулярного кристалла SnBr_4 , где взаимодействие между молекулами определяется главным образом силами Ван-дер-Ваальса, энергию связи между молекулами рассчитывали по теплотам сублимации, которые с достаточной степенью точности определяются суммой теплот плавления и испарения.

Если предположить, что зависимость энергии связи от $\operatorname{tg} \alpha$ имеет экспоненциальный характер, то в полулогарифмическом масштабе получаем прямую линию (рис. 5). Полученная линейная зависимость может быть использована для определения энергии связи в различных соединениях олова. Так, для внутренкомплексного соединения $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ $E_{\text{Sn}} \sim 1,5$ эв¹, что свидетельствует о наличии более сильного взаимодействия, чем вандерваальсовское. Это подтверждается также большой разницей в величине резонансного поглощения для $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ в твердом состоянии ($N = 43\%$) и в

¹ acac — анион ацетилацетона.

зависимость величины

7	8
$\text{Sn}(\text{acac})_2 \cdot \text{Cl}_2$	$(\text{SnCl}_6)_2 \cdot 2\text{Thio}$
6 0,591	6 0,441

растворе бензола ($N = 7,5\%$) при 78°K . Для соединения $[\text{SnCl}_6] \cdot 2\text{Thio}$ $E_{\text{Sn}} \sim 2$ эв.

Железосодержащие минералы обладают большим резонансным поглощением при комнатной температуре, которое мало изменяется с температурой (на 20–30% при повышении температуры от 80 до 600°K). В зависимости от характера соединения величина f' несколько меняется. В табл. 3 приведены величины резонансного поглощения для ряда соединений железа.

Величина резонансного поглощения f' зависит также от качества приготовления образца. Слишком мелкое измельчение образца может снизить эффект. Критическая величина для $\text{Fe}^{57} = 250\text{\AA}$, при меньшей величине каждая частица не дает эффекта, и f' будет зависеть от качества упаковки (свойств связывающего вещества). В работе (Van Wieringen, 1968) исследован поглотитель из частиц $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ размером 20–30 \AA , приготовленных различным способом: 1) приклеенные к подложке из слюды; 2) диспергированные в воде и высушенные на воздухе; 3) диспергированные в ацетоне. При 20°C f' оказалось равным 0,43; 0,36 и $0,3 \pm 0,03$. f' зависит от поверхностного натяжения, которое для воды приблизительно в три раза больше, чем для ацетона. Крупные частицы могут быть

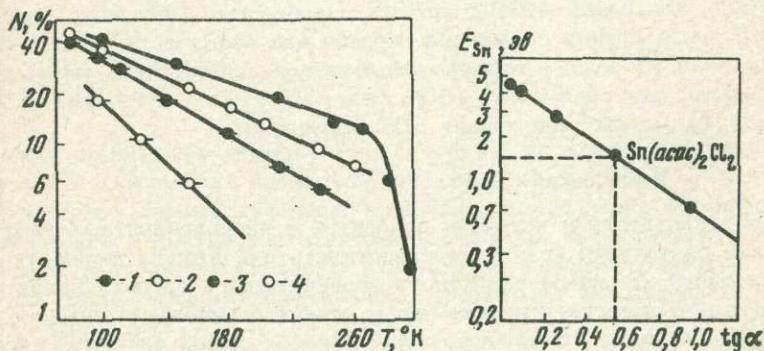


Рис. 4. Температурная зависимость величины резонансного поглощения f' (полулогарифмический масштаб)

1 — $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$; 2 — SnBr_4 ; 3 — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 — $(\text{SnCl}_6)_2 \cdot 2\text{Thio}$

Рис. 5. Логарифм энергии связи на атом олова E_{Sn} в зависимости от тангенса наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$, определяющей температурную зависимость резонансного поглощения

Таблица 3

Величина резонансного поглощения f' для некоторых соединений железа

Соединения	f'	Литература
Fe_2O_3	$0,68 \pm 0,04$	Sprengel-Segel, 1970
Металлич.	$0,799 \pm 0,004$	"
FeS	$0,82 \pm 0,1$	"
$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	$0,50 \pm 0,06$	"
Fe^{3+} в соед.	$0,68 \pm 0,10$	"
Грюнериты	$0,90 \pm 0,02$	Bancroft, 1969/1970
Соль Мора: $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,306 \pm 0,015$	наши данные

причиной дополнительного нерезонансного поглощения. Это обстоятельство необходимо учитывать при подготовке вещества для измерений. Образец измельчается и равномерно распределяется по подложке. Оптимальная толщина слоя поглотителя, когда он еще может считаться достаточно тонким, чтобы не учитывать самопоглощения, но и содержащим не слишком мало резонансных атомов, чтобы не уменьшать резонансного поглощения, для железа $10-20 \text{ мг}/\text{см}^2$, для олова $40-60 \text{ мг}/\text{см}^2$. Необходимо учитывать при этом, что в случае соединения железа или олова с тяжелыми атомами (Zn, Pb и др.) толщина поглотителя должна быть уменьшена. Например, для сфалерита ($80\% \text{ ZnS}, 20\% \text{ FeS}$) поглотитель толщиной $11 \text{ мг}/\text{см}^2$ поглощает 50% излучения.

Химический сдвиг

Если поглотитель и источник находятся в неэквивалентных химических состояниях (различна валентность или степень ионности связи атомов), то из-за различного экранирующего влияния валентных электронов энергия испускаемых γ -квантов будет или немного больше или немного меньше энергии, необходимой для возбуждения ядер поглотителя, и резонанс нарушится. Для компенсации очень малой экранирующей энергии валентных электронов ($\sim 10^{-8} \text{ эВ}$) достаточно создать небольшую скорость движения источника относительно поглотителя (от $0,1$ до $1 \text{ мм}/\text{сек}$), чтобы резонанс вновь имел место. Скорость источника относительно поглотителя, необходимая для восстановления резонанса, называется химическим или изомерным сдвигом, обозначается буквой δ греческого алфавита или сокращенно Х.С. и выражается в миллиметрах в секунду. Эта величина носит относительный характер. Обычно при мессба-

Рис. 6. Общий вид мессбауэровского спектра в случае квадрупольного расщепления резонансной линии

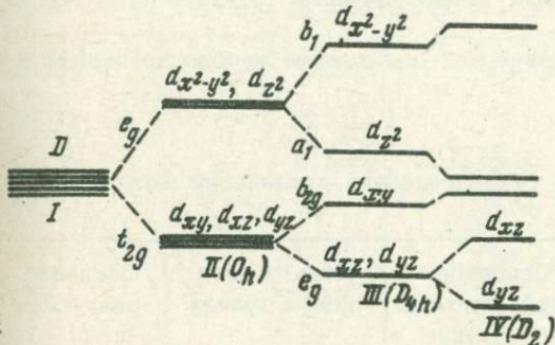
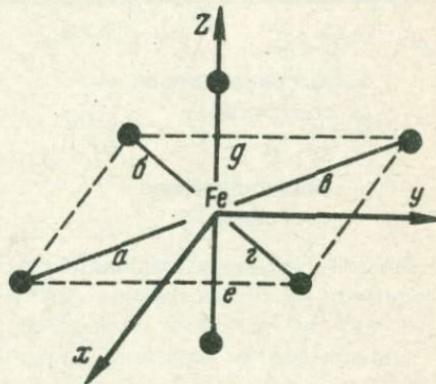


Рис. 7. Схема расщепления \$d\$-уровней двухвалентного железа полями различной симметрии

Рис. 8. Октаэдрическое окружение иона железа



эрновских измерениях указывается, относительно какого источника приводится химический сдвиг (см. рис. 6).

Изомерный химический сдвиг мессбауэровской линии возникает из-за разности плотностей электронных облаков поглотителя и излучателя, которая определяется в основном вкладом \$S\$-электронов, так как только они имеют конечную вероятность находиться в области ядра:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\Psi_u(0)|^2 - |\Psi_n(0)|^2 \},$$

где \$\Delta R\$ – разность радиусов ядер в возбужденном и основном состоянии, \$|\Psi_n(0)|^2\$ и \$|\Psi_u(0)|^2\$ – плотность заряда на ядре поглотителя и излучателя.

Двухвалентное железо имеет электронную структуру \$[A] (3d)^6\$, а трехвалентное – \$[A] (3d)^5\$. На рис. 7 приведена схема расщепления

ления электронных d -уровней для ионов железа в октаэдрическом окружении. Величина Δ' характеризует расщепление d -уровней кристаллическим полем. Если энергия кристаллического поля Δ' меньше энергии спаривания электронов π , то образуются высокоспиновые (или "ионные") соединения железа. Соотношение $\Delta' > \pi$ характеризует низкоспиновые (спинспаренные, "ковалентные") соединения.

Характеристика октаэдрических соединений железа приведена в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика октаэдрических соединений железа

Ион	Характеристика кристаллического поля	Основное электронное состояние	Электронная конфигурация	Спиновое квантовое число
Fe ²⁺	$\Delta' < \pi$ (высокоспиновое состояние)	5T_2	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	2
	$\Delta' > \pi$ (низкоспиновое состояние)	1A_1	$(t_{2g})^6$	0
Fe ³⁺	$\Delta' < \pi$	6A_1	$(t_{2g})^3(e_g^-)^2$	5/2
	$\Delta' > \pi$	2T_2	$(t_{2g})^5$	1/2

В то время, как величины химических сдвигов δ для Fe²⁺ и Fe³⁺ в высокоспиновых соединениях резко различаются между собой ($\delta_{Fe^{2+}}^1 = 0,7-1,3$ мм/сек; $\delta_{Fe^{3+}} = 0,3-0,6$ мм/сек), низкоспиновые комплексы характеризуются близостью δ для Fe^{II} и Fe^{III} ($\delta_{Fe^{II}}, \delta_{Fe^{III}} = 0,0-0,5$ мм/сек) (Гольданский, 1963)².

Это происходит потому, что основным механизмом, изменяющим δ , является уменьшение 3d-электронной плотности на ядре железа за счет передачи 3d-электронов на свободные разрыхляющие π^* орбиты лигандов (дативные связи). С возрастанием валентности железа возрастает вероятность образования дативных связей; тем самым осуществляется принцип Полинга, согласно которому заряд цент-

¹ Здесь и далее – относительно источника в нержавеющей стали.

² Так как для $Fe^{57} \frac{\Delta R}{R}$ отрицательно, то увеличение плотности s-электронов ведет к уменьшению δ .

Таблица 5

Изомерные сдвиги для соединений олова

Соединение	Изомерный сдвиг, мм/сек	Соединение	Изомерный сдвиг, мм/сек
SnCl_2	+2,4	Sn (серое)	0,0
SnBr_2	+2,1	SnJ_4	-0,3
SnSO_4	+1,8	SnS_2	-0,8
SnC_2O_4	+1,7	SnBr_4	-1,0
$\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+1,6	SnCl_4	-1,3
SnF_2	+1,6	$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	-1,9
SnS	+1,4	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1,9
$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	+1,1	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	-2,0
SnO	+0,7	SnO_2	-2,2
Sn (белое)	+0,6	SnF_4	-2,5

рального атома в координационных соединениях лежит в пределах $(+1) - (-1)$ (Korecz et al., 1968). Это хорошо видно на примере ферро- и феррицианидных комплексов железа $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, для которых химические сдвиги близки, несмотря на формальное различие валентности железа (см., например, Kerler et al., 1963; Борщаговский и др., 1968).

Кислородные, силикатные и большинство сульфидных соединений двух- и трехвалентного железа относятся к высокоспиновым ионным соединениям, для которых химический сдвиг мессбауэровской линии однозначно определяет окислительное состояние железа. В пределах одного валентного состояния небольшие изменения химических сдвигов определяют степень ионности связи.

Величина химического сдвига δ зависит от электроотрицательности окружающих железо ионов. Увеличение электроотрицательности лигандов, как показано Деноном (Danon, 1964), Керлером (Kerler, 1963) и Бреди (Brady, 1965) для низкоспиновых соединений, приводит к уменьшению химического сдвига (возрастает s -электронная плотность $|\Psi(0)|^2$), так как увеличивается оттягивание $3d$ -электронов от железа к лигандам).

Для высокоспиновых соединений железа при увеличении электроотрицательности окружающих ионов химический сдвиг увеличивается за счет уменьшения s -электронной плотности. Например, для пи-

роксена (Fe, Mg) SiO_3 (железо в окружении шести атомов кислорода) химический сдвиг равен 1,27 мм/сек (Малышева, Кураш и др., 1972) и для FeS (железо окружено шестью атомами серы) уменьшается до 0,89 мм/сек (Кураш, Малышева и др., 1972).

Для олова химические сдвиги для двух- и четырехвалентного состояния лежат в различных областях скоростной шкалы. Для четырехвалентных соединений олова изомерный сдвиг отрицателен относительно серого олова, а для двухвалентных — положителен (табл. 5) (Cordey-Hayes, 1966).

По мере возрастания ионного характера связи олова для четырехвалентных соединений химический сдвиг уменьшается, а для двухвалентных — увеличивается. Изомерный сдвиг для изоструктурных четырехвалентных соединений олова, кроме того, линейно зависит от электроотрицательности связанных с оловом лигандов (Брюханов и др., 1962; Александров и др., 1962).

Квадрупольное расщепление

Если резонансный атом находится не в строго кубическом окружении других атомов (а в природных минералах такое идеальное строение практически не наблюдается), то происходит сверхтонкое расщепление мессбауэровской линии.

Квадрупольное расщепление мессбауэровской линии, обозначаемое Δ или К.Р., характеризует взаимодействие квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля q в области ядра, который является мерой отклонения электронного облака от кубической симметрии. При этом снимается вырождение ядерного спина основного и возбужденного состояния ядра и мессбауэровская линия расщепляется на две или более:

$$\Delta = \frac{eqQ}{2} \frac{3m^2 - I(I-1)}{4I(I+1)},$$

где I — спин ядерного уровня. Для Co^{57} и Sn^{119m} основной уровень с $I = 1/2$ не имеет квадрупольного момента, а возбужденный с $I = 3/2$ расщепится на две линии с магнитнымиmomentами $m = \pm 3/2$ и $\pm 1/2$.

На рис. 6 изображено квадрупольное расщепление мессбауэровской линии.

Величина квадрупольного расщепления Δ , определяемая числом нескомпенсированных p - и d -электронов, также будет отличаться для высоко- и низкоспиновых соединений.

У Fe^{3+} в слабом кристаллическом поле октаэдрической симметрии ($\Delta' < \pi$) электронное облако сферически симметрично (t_{2g} — и e_g — уровни заполнены электронами с параллельно направленными спинами) и квадрупольное расщепление наблюдаться не будет. При

отклонении поля от октаэдрической симметрии квадрупольное расщепление будет определяться только поляризацией сферического электронного облака окружающими ионами в кристаллической решетке.

Как правило, величина квадрупольного расщепления для Fe^{3+} в слабом кристаллическом поле мала ($0\text{--}1$ мм/сек). Для Fe^{2+} спин шестого d -электрона располагается антипараллельно пяти другим и даже при небольшом отклонении конфигурации окружающих ионов от октаэдрической симметрии создает большой градиент электрического поля благодаря снятию вырождения d -уровней. Величины Δ для соединения двухвалентного железа достигают $\sim 3,5$ мм/сек.

В первом приближении соединение с шестью одинаковыми лигандами ($a-b-e-i-d-e$) имеет симметрию правильного октаэдра O_h (см. рис.8). Поле октаэдрической симметрии расщепляет d -уровни свободного иона железа Fe^{2+} на два подуровня: t_{2g} , (d_{x^2}, d_{xz}, d_{yz}) и $e_g(d_{x^2-y^2}, d_z^2)$ (рис.7). Октаэдрические соединения, у которых расстояние центрального атома до лигандов, лежащих на оси z , отличается от расстояния до остальных четырех лигандов ($a-b-e-i-d-e$), имеют симметрию D_{4h} (поле аксиальной симметрии, в котором происходит дальнейшее снятие вырождения d -уровней): e_g расщепляется на уровни $a_{1g}(d_z^2)$ и $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, а t_{2g} — на $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ и $b_{2g}(d_{xy})$. При изменении расстояний в экваториальной плоскости ($a-b-e-i$) симметрия понижается с D_{4h} до D_{2h} (ромбическое поле), в котором уровень e_g расщепляется на $e_{\Theta}(d_{xz})$ и $e_r(d_{yz})$ (Бальхаузен, 1964). Квадрупольное расщепление для Fe^{2+} сильно зависит от температуры, что связано со степенью заселенности

d -уровней ($\sim e^{-\frac{N}{kT}}$, где N — расстояние между уровнями). Для Fe^{2+} общий градиент электрического поля q складывается из градиента, обусловленного собственным электронным облаком $q_{\text{вал}}$ и градиента, обусловленного кристаллическим полем $q_{\text{реш}}$ (Ingalls, 1964).

Обычно в октаэдрических соединениях $q_{\text{вал}}$ вносит больший вклад в Δ , чем $q_{\text{реш}}$. Для аксиального поля, если орбитальный синглет d_{xy} лежит ниже (рис. 7) (Burbridge, 1967)

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 Q \left[(1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle \left(\frac{1-e^{-\delta_{t_{2g}}/kT}}{1+2e^{-\delta_{t_{2g}}/kT}} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - (1-y) \frac{14\delta_{t_{2g}}}{3e^2 \langle r^2 \rangle} \right],$$



а если нижним является орбитальный дублет d_{xz} , d_{yz} , то

$$\Delta = -\frac{1}{2} e^2 Q \left[(1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle - \left(\frac{1 - e^{-\delta_{t_2 g}/kT}}{2 + e^{\delta_{t_2 g}/kT}} \right)^2 - (1-y) \frac{\frac{14\delta_{t_2 g}}{3e^2} \langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \right],$$

где первый член в квадратных скобках отвечает $q_{\text{вал}}$, а второй – q реш; $\langle r \rangle$ – радиальная часть волновой функции, а $\langle r^{-3} \rangle$ – средняя величина $\frac{1}{r^3}$; R и y – факторы экранирования Штернхаймера.

На рис. 9 (Burbridge, 1967) представлены величины квадрупольного расщепления Δ в зависимости от $\delta_{t_2 g}$ для $T = 295^{\circ}\text{K}$. Значения градиентов электрических полей, создаваемых d -электронами, составляют (Ingalls, 1964):

$$q(d_{x^2-y^2}) = q(d_{xy}) = -q(d_{z^2}) = \frac{4}{7}e \frac{1}{\langle r^3 \rangle},$$

$$q(d_{xz}) = q(d_{yz}) = \frac{2}{7}e \frac{1}{\langle r^3 \rangle}.$$

Установлено (Барановский, 1966), что, например, присутствие одного несбалансированного d_z электрона вызывает квадрупольное расщепление, равное $\sim 4,6$ мм/сек, а присутствие d_{xz} и d_{yz} электронов $\sim 2,3$ мм/сек. На основании анализа величин квадрупольных расщеплений можно делать заключения о структуре соединения. В работе (Burbridge, 1967) установлено, что для комплекса Fe (изохинолин)₄ x_2 уровень d_{xy} является нижним при $x = \text{Cl, Br, I}$, т.е. комплекс сплющен по оси z , а при $x = \text{NCS}$, по-видимому, наблюдается обратная картина.

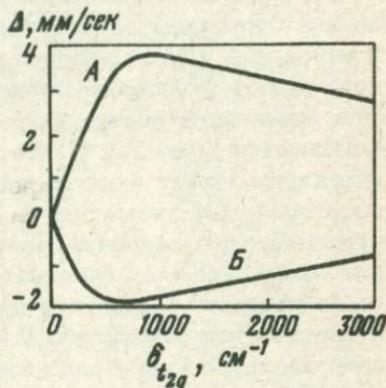
У низкоспиновых соединений ($\Delta > \pi$) у Fe^{II} шесть спаренных электронов полностью заселяют нижний электронный t_{2g} уровень и не создают градиента электрического поля, а у Fe^{III} отсутствующий шестой электрон создает в этой оболочке "дырку", которая ведет себя аналогично шестому электрону двухвалентного железа в высокоспиновых соединениях.

Мессбауэровский спектр дает возможность определить только абсолютную величину квадрупольного расщепления. Определить знак градиента электрического поля можно путем применения слабого внешнего магнитного поля. В этом случае линия, соответствующая переходу $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$, расщепится в дублет, а линия, соответ-

ствующая переходу $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ - в триплет. При положительном градиенте поля дублет должен соответствовать большим скоростям движения. Измерение квадрупольного расщепления в монокристаллах также позволяет определить знак Δ , так как интенсивность переходов $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ и $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ имеют различную угловую зависимость (Верхейм, 1966). При отрицательном знаке Δ нижними

Рис. 9. Квадрупольное расщепление Δ в зависимости от $\delta_{t_{2g}}$

А - d_{xy} нижний уровень; Б - d_{xz}, d_{yz} - нижние уровни



являются уровни d_{xz} и d_{yz} в октаэдре (более слабым связям соответствует вытянутый октаэдр по направлению оси z) и d_{z^2} в тетраэдре [свидетельствует о сплющенности (более сильные связи) по направлению оси z].

Многие соединения двухвалентного железа склонны к образованию соединений с координационным числом 4. В основном это соединения, образуемые большими анионами типа Cl^- , Br^- , J^- , O_2^- и объемистыми нейтральными молекулами. Тетраэдрические соединения железа являются высокоспиновыми. Очевидно, расщепление тетраэдрическим полем Δ'_t мало ($\Delta'_t < \pi$).

Квадратные комплексы отличаются очень большой величиной расщепления d -уровней кристаллическим полем. Однако квадрупольное расщепление может и не быть большим из-за значительного вклада в общий градиент электрического поля q реш. Так, Кларк, Банкрофт и Стон (Clark, Bancroft, Stone, 1967) установили, что для шеелита квадрупольное расщепление мало из-за компенсирующего эффекта q реш (q реш положительно и больше q вал.).

Таким образом, различная симметрия кристаллических полей влияет на величину квадрупольного расщепления, которые являются более чувствительным параметром, чем изомерный сдвиг; например, для оливина и ортопироксена δ приблизительно одинаково (1,27 мм/сек при комнатной температуре), а квадрупольное расщепление различно: $\Delta_O \approx 3,00$ мм/сек, а $\Delta_P \approx 2,50$ и $\sim 2,10$ мм/сек (Малышева и др., 1969; Малышева и др., 1972).

Магнитное расщепление резонансной линии

Взаимодействие магнитного поля на ядре Fe^{57} , обусловленного электронами собственного атомного окружения, с магнитным моментом ядра приводит к зеемановскому расщеплению мессбауэровской линии. Для ядер Fe^{57} и Sn^{119} верхний возбужденный уровень $I = 3/2^+$ расщепляется на четырёх подуровня и основной $I = \frac{1}{2}^+$ расщепляется на два подуровня. В результате возникает шесть переходов, дающих шесть линий мессбауэровского спектра. Линии магнитной структуры расположены симметрично относительно центра спектра и в случае неориентированного внутреннего магнитного поля имеют отношение интенсивностей $3:2:1:1:2:3$ (рис. 10, а). При ориентации внутреннего магнитного поля интенсивности линий изменяются (рис. 10, б). По положению компонент сверхтонкой структуры может быть определена величина эффективного магнитного поля, действующего на мессбауэровское ядро. Наличие квадрупольного расщепления может изменить относительное расположение линий, поэтому определять величину магнитных полей следует не по крайним (1-му и 6-му пикам), а по разности между вторым и третьим или четвертым и пятым пиками. При таком способе влияния квадрупольного расщепления не оказывается. Магнитное расщепление линий наблюдается во многих соединениях железа: магнетите, гематите, лимоните, металлическом железе и его сплавах, пирите, троилите и др.

Каждый минерал обладает характерным для него эффективным магнитным полем на ядре Fe^{57} , что используется для идентификации минералов в сложной смеси. Однако при наличии в породе нескольких магнитных минералов анализ усложняется из-за присутствия в спектре большого количества мессбауэровских линий.

Ширина резонансной линии

Ширина мессбауэровской линии (см. рис. 3) на полувысоте называется шириной резонансной линии Г и также выражается в миллиметрах в секунду. Для Fe^{57} естественная ширина резонансной линии (обусловленная только чисто физическими обстоятельствами — временем жизни возбужденного уровня) составляет $0,19$ мм/сек. Аппаратурная ширина линии, т.е. ширина линии, реально получающаяся на конкретном мессбауэровском спектрометре, всегда шире естественной. Уширение может быть обусловлено конечной толщиной поглотителя, его химической неоднородностью, нестабильностью электродинамического устройства, обеспечивающего движение, плохим качеством источника.

В лучших мессбауэровских спектрометрах аппаратурная ширина линии $\sim 0,22\text{--}0,24$ мм/сек. Для олова естественная ширина резонансной линии Г = $0,62$ мм/сек.

Причины неаппаратурного уширения мессбауэровских линий в из-

Рис. 10. Магнитное расщепление мессбауэровской линии
а - неориентированное внутреннее магнитное поле; б -
ориентированное внутреннее
поле (образец немагнитен)

меренных спектрах могут быть различными:

а) неоднородное окружение резонансного атома в решетке минерала или в соединении, приводящее к различным величинам химических сдвигов;

б) различная степень симметрии координационных сфер вокруг резонансного атома (неразрешенные квадрупольные дублеты);

в) слабое магнитное взаимодействие, которое не приводит к образованию хорошо разрешенного спектра (величина магнитного взаимодействия меньше естественной ширины линий). При разрешенной зеемановской структуре линий уширение каждой линии может быть вызвано неэквивалентными положениями ядер железа относительно магнитного взаимодействия.

Обработка спектров на ЭВМ

Для уточнения параметров мессбауэровских спектров и уверенности интерпретации результатов применяется метод обработки экспериментальных спектров на электронно-вычислительных машинах. В большинстве разработанных программ мессбауэровская линия аппроксимируется лоренцевой кривой. В основе программы лежит анализ мессбауэровских спектров при помощи метода наименьших квадратов. Экспериментальный спектр аппроксимируется функцией F (Dyke et al., 1967):

$$F(i) = A_0 - \sum_{k=1}^p A_k \frac{(\Gamma_{k/2})^2}{[v_i - v_k]^2 + (\Gamma_{k/2})^2},$$

где

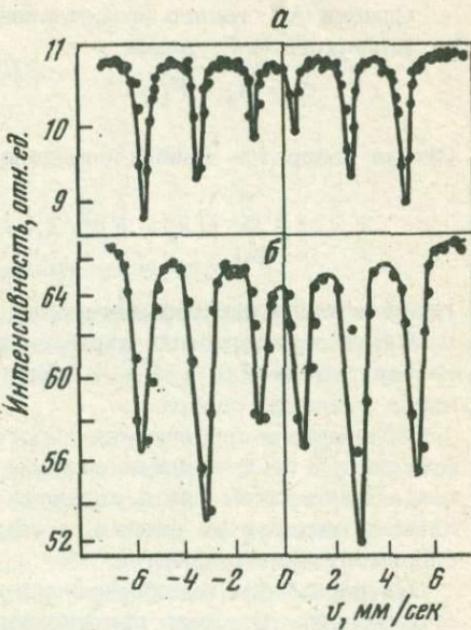
i — номер канала k -го пика в спектре;

A_k — амплитуда k -го пика в спектре;

v_k — положение k -го пика в спектре;

Γ_k — ширина k -го пика в спектре;

p — число пиков, каждый из которых представлен кривой Лоренца.



Ошибка Δ_i такого представления экспериментальных точек X_i посредством F_i равна

$$\Delta_i = X_i - F_i.$$

Сумма квадратов ошибок определяет качество аппроксимации f :

$$f = \sum_{k=1}^m \{[X_i - F_i]^2 / X_i\} = \sum_{k=1}^m \frac{\Delta_i^2}{X_i},$$

где m – число экспериментальных точек.

Число определяемых параметров $n = 3p + 1$ (каждый пик характеризуется A_k, v_k, Γ_k и общей величиной фона A_0), $(m-n)$ – число степеней свободы.

Надежность приближения „достоверность“ – это квадратичная функция χ^2 со степенями свободы $m - n$, определяемая по таблицам. Результатом счета являются значения и ошибки параметров, площади пиков и их ошибки, а также скорректированные точки экспериментального спектра.

На параметры мессбауэровских спектров могут быть наложены ограничения, например приравнивание ширин пиков или их амплитуд и прочее. Такой способ облегчает обработку спектра в случае плохого разрешения отдельных линий. Разрешение спектральных линий корректно, если расстояние между ними больше их полуширины.

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ

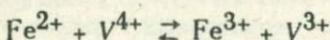
Валентность и координационное число железа

Основным показателем окислительно-восстановительной обстановки геохимических объектов, степени окисленности магмы является наиболее распространенный в земной коре элемент, обладающий разными валентностями, — железо.

Двух- и трехвалентное железо различается по ионным радиусам и зарядам и обычно играет совершенно различную роль в породообразующих силикатах и окислах. Ионный радиус Fe^{2+} составляет $0,83 \text{ \AA}$, Fe^{3+} — $0,67 \text{ \AA}$. Наиболее характерное координационное число для Fe^{2+} — 6, реже — 8, для Fe^{3+} — 6, реже — 4.

Основная масса железа заключена в горных породах в двухвалентной форме, обычно в изоморфной смеси, главным образом с магнием. Однако под действием кислорода двухвалентное железо переходит в трехвалентное. Переход от одной валентности к другой совершается сравнительно легко, что имеет очень большое геохимическое значение. Определение окислительных состояний железа очень важно для решения минералогических и петрологических проблем. Так, в гипербазитах резко преобладает FeO над Fe_2O_3 , в гранитах это преобладание незначительное, а в щелочных агпайтовых породах Fe_2O_3 , как правило, преобладает над FeO (Шербина, 1972). Это обусловлено тем, что в щелочной среде окислительно-восстановительные потенциалы понижаются и окислы легче окисляются.

Перевод минерала в раствор для определения валентного состояния элементов сдвигает окислительно-восстановительное равновесие. Например, реакция



в водных растворах сдвигается влево (Шербина, 1972).

Поэтому, переводя минерал в раствор, мы часто не имеем возможности судить о действительных валентных соотношениях входящих в него элементов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

Метод мессбауэровской спектроскопии, который позволяет анализировать элементы без перевода их в раствор, вследствие этого играет первостепенную роль при геохимических исследованиях.

Как уже упоминалось в I главе, для кислородных и силикатных соединений железа химические сдвиги линий мессбауэровского спек-

тра для двух- и трехвалентного железа лежат в резко разграниченных областях, и, следовательно, определение различных валентных состояний железа при их совместном присутствии в породообразующих минералах в общем легко осуществляется.

Количество железа в окисной и закисной формах определяется по соотношению площадей соответствующих пиков резонансного поглощения.

В том случае, когда трехвалентное и двухвалентное железо входит в различные соединения, различающиеся по характеру связи атомов железа с его окружением, необходимо учитывать величины резонансных поглощений. Например, при наличии смеси соединения трехвалентного железа в виде гематита Fe_2O_3 и двухвалентного железа, входящего в состав соли Моора ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 3:1$) в мессбауэровских спектрах, измеренных при комнатной температуре, данное соотношение не сохранится, а составит 6,4:1. Это происходит потому, что Fe_2O_3 -окисел с ионным характером связей, характеризующийся большой энергией связи, равной 2,5 эв, а соль Моора — молекулярное соединение, обладающее ионнодипольным характером связи с энергией связи $\sim 0,6$ эв. Следовательно, f' для соли Моора обладает более сильной температурной зависимостью. Измерение при температуре жидкого азота ($\sim 80^\circ\text{K}$) уже дает соотношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 3,4:1$, почти отвечающее реальному. По-видимому, измерение при более низкой температуре дает истинное соотношение.

Когда сравнивается количество разновалентных атомов в одном минерале, с большой степенью точности можно принять равенство величин резонансных поглощений. Для проверки правильности этого определения ряд исследователей осуществили сравнение данных мессбауэровской спектроскопии с результатами точных химических анализов по определению $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и получили удовлетворительное согласие (табл. 6).

Возможен, однако, случай (для шпинельной структуры), когда Fe^{2+} и Fe^{3+} из-за быстрого обмена электронами ($\sim 10^{-8}$ сек) между ионами железа в октаэдрической позиции становятся неразличимы и наблюдается усредненное значение параметров мессбауэровских спектров. Такую картину наблюдали (Ito et al., 1963) для магнетита. Только ниже 120°K , когда происходит структурный переход в магнетите, Fe^{2+} и Fe^{3+} становятся различимы в мессбауэровских спектрах. Аналогичную картину наблюдали (Кураш и др., 1972) при исследовании твердых растворов $\text{MgO}-\text{Fe}_{1-x}\text{O}$. Для концентрации Fe_{1-x}O более 0,7 мол. долей наблюдалось значительное уменьшение химического сдвига, (рис. 11), что объясняется переходом части железа в трехвалентное состояние. Из-за быстрого обмена электронами между Fe^{2+} и Fe^{3+} наблюдается усредненный химический сдвиг. Пунктиром на рис. 11 нанесена рассчитанная величина химического сдвига при наличии Fe^{3+} в количестве, определяемом изменением параметров кристаллической решетки. Для обнаружения отдельно мессбауэровских линий, обусловленных присут-

Таблица 6

Отношение $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, % по данным химических анализов и мессбауэрской спектроскопии

Минерал	Мессбауэрская спектроскопия	Химический анализ	Литература
Хаут	24	20	Bancroft et al., 1968
Дирит	37	37	"
Крокидолит	41	41	"
Глаукофан	29	32	Bancroff et al., 1969
Виванит (Химешима)	28,5	28,5	Takashima et al., 1968
Виванит (Кобе)	49	51	"
Альмандин	9,9	9,7	"
Фаялит	32,6	33,1	"
Авгит (Ниишгадакс)	31,8	32,8	"
Авгит (Каратай)	27,0	29,6	"
Биотит	9,1	8,9	"

ствием Fe^{3+} и Fe^{2+} , необходимо, как и для магнетита, проводить измерения при температуре ниже температуры структурного перехода, который для Fe_{1-x}O происходит при 90°K (переход от структуры NaCl к ромбической). На рис. 36 приведен спектр вюстита, измеренного при температуре жидкого азота (78°K), где при помощи обработки на ЭВМ выделены два секстета, относящихся к Fe^{2+} и Fe^{3+} (Кураш, Гольданский и др., 1972).

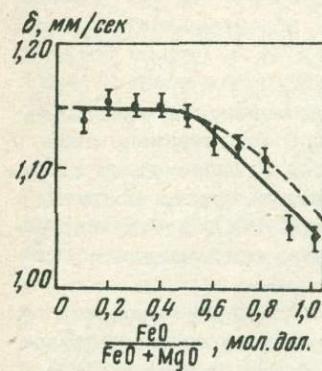
Величины химических сдвигов в сочетании с другим параметром мессбауэрских спектров – квадрупольным расщеплением – позволяют судить о координационных числах. Особенно уверенно такие корреляции проводятся для силикатных минералов, обладающих большим диапазоном химических сдвигов. На рис. 12 представлена зависимость, полученная Бенкрофтом с сотрудниками (Bancroft et al., 1967). На рисунке видно, что для двухвалентных соединений железа разница между параметрами спектров δ и Δ особенно ощущима. Для соединений трехвалентного железа результат менее однозначный. Однако для родственных структур химический сдвиг для Fe^{3+} в тетраэдрической координации всегда меньше, чем для октаэдрической, вследствие возрастания ковалентного характера связи, выражющегося в увеличении s – электронной плотности в области ядра железа. В работе (Annersten et al., 1971) измерялся мессбауэрский спектр синтезированного феррифлогопита, содержащего Fe^{3+} только в тетраэдрическом положении. Изомерный сдвиг Fe^{3+} для тетраэдрического положения составил $0,17 \pm 0,01$ мм/сек, в то время как для Fe^{3+} в октаэдрическом положении в биотите $\delta =$

Таблица 7

Параметры мессбауэровских спектров авгитов

Образец	Химический сдвиг δ , мм/сек			Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек
	Fe^{2+}		Fe^{3+}	
	I	II	I	
ДХ379	$1,22 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$	$2,68 \pm 0,03$
Visoke	$1,20 \pm 0,03$	$1,21 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,03$	$2,58 \pm 0,03$

$=0,55 \pm 0,05$ мм/сек. Аналогичный результат получен в работе (Hafner, Huckenholz, 1971) при исследовании синтетического ферридиопсида. Определено точное положение пиков Fe^{3+} в мессбауэровских спектрах. Наблюдались два дублета Fe^{3+} , соответствующих октаэдрическому и тетраэдрическому расположению его в структуре. Для октаэдрического положения

Рис. 11. Изменение химического сдвига δ в зависимости от концентрации $Fe_{1-x}O$ в растворе

тического положения $\delta = 0,42$ мм/сек, а для тетраэдрического - $0,18$ мм/сек (образец $CaMg_{0,74}Fe^{3+}_{0,52} \times Si_{1,74}O_6$), что хорошо согласуется с данными предыдущей работы. Для синтетического ферридиопсида и диопсида (Virgo, 1971-1972) получено также $\delta = 0,18$ мм/сек для Fe^{3+} в тетраэдре (Virgo, 1971-1972). Эти закономерности использованы для определения координационного числа трехвалентного железа в авгитах.

Мессбауэровский спектр авгита из агломератов вулкана Visoke (коллекция В.И. Герасимовского), измеренный при комнатной температуре, изображен на рис. 13. В табл. 7 приведены параметры мессбауэровских спектров авгитов¹. Стрелками на рис. 12 пока-

Образец	Химический сдвиг δ , мм/сек	Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек	Ширина линии Γ , мм/сек		$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}$	
			Fe^{3+}	Fe^{2+}		
II						
		$2,13 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$
		$2,02 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$

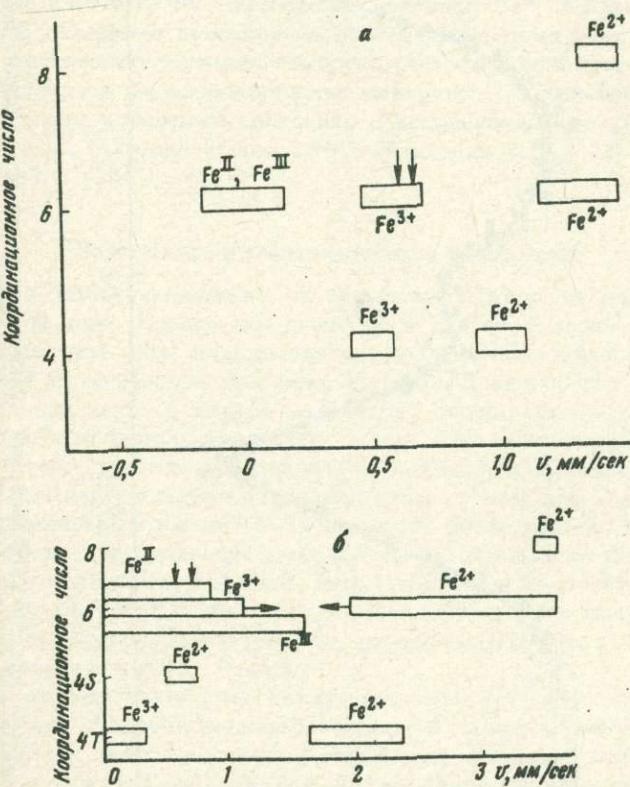


Рис. 12. Параметры мессбауэровских спектров для силикатных соединений железа с различным координационным числом

а - химический сдвиг δ для Fe^{2+} и Fe^{3+} ; б - квадрупольное расщепление Δ для Fe^{2+} и Fe^{3+}

¹ Разложение пиков на ЭВМ проходило при условии приравнивания ширин дублетов, соответствующих Fe^{2+} и Fe^{3+} .

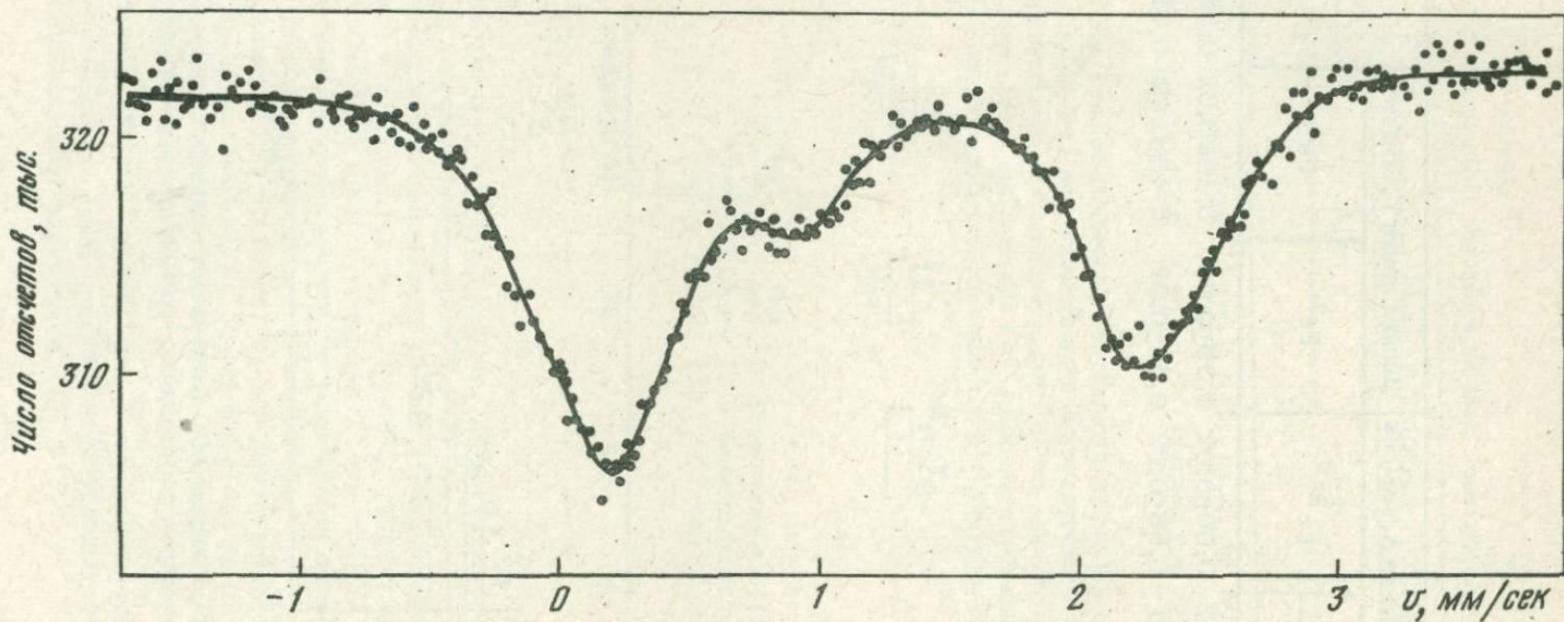


Рис. 13. Мессбауэровский спектр авгита из агломераций вулкана Visoke

заны полученные значения δ и Δ и видно, что Fe^{3+} имеет в этих образцах координационное число 6 и, следовательно, входит изоморфно в кислородный октаэдр, замещая магний.

Из рисунка и таблицы видно, что резонансные линии, обусловленные Fe^{2+} , состоят в свою очередь из двух перекрывающихся дублетов, отвечающих двум различным положениям Fe^{2+} в решетке минерала (подробнее об этом будет сказано ниже).

Количество атомов железа в трехвалентном состоянии по отношению к количеству атомов железа в двухвалентном состоянии, определенное по площадям соответствующих дублетов, составляет для пироксенита $0,55 \pm 0,02$, а для авгита из вулкана Visoke $0,33 \pm 0,01$. Полученные значения меньше, чем при химическом анализе, который дал завышенное значение Fe^{3+} . Подобное расхождение наблюдали также авторы работы (Bancroft, Burns, 1969), которые считают, что завышенное значение Fe^{3+} в химическом анализе связано с неконтролируемыми процессами окисления.

К настоящему времени измерено большое число мессбауэровских спектров железосодержащих минералов, на основании которых установлены валентные состояния и координационные числа железа (Марфунин, Минеева и др., 1967; Марфунин и др., 1971; Bancroft et al., 1968).

Валентность и координационное число олова

Олово в 1000 раз меньше по сравнению с железом распространено в земной коре. Однако его значение в народном хозяйстве велико, и определение форм нахождения его в различных минералах имеет большое практическое значение. Из табл. 5 видно, что химические сдвиги для двух- и четырехвалентного олова лежат в существенно различных областях скоростной шкалы. Для галогенидов олова, кроме того, установлена линейная зависимость химического сдвига от электроотрицательности лигантов; причем для соединений с координационным числом 6 зависимость более слабая, чем для соединений с координационным числом 4. Данные по изомерным сдвигам для соединений типа $Sn\Gamma_4$ (см. табл. 5) и $Sn\Gamma_6^{2-}$ (Greenwood et al., 1967) приведены на рис. 14 (крайние значения электроотрицательной соответствуют значениям Полинга и Оллред-Рохова соответственно, Γ — галоген).

Из рисунка видно, что химические сдвиги δ для галоидных соединений с координационным числом 6 лежат в интервале 0,5—1,3 мм/сек, а для галоидных соединений с координационным числом 4 — в интервале 0,9—1,9 мм/сек (относительно SnO_2). Вероятно, не приходится ожидать соединений с координационным числом 4, химический сдвиг которых лежал бы в области более отрицательной, чем химический сдвиг для $SnCl_4$ (соединения SnO_2 и SnF_4 — полимеры с координационным числом 6). Поэтому значение химического сдвига меньшее 0,9 мм/сек свидетельствует о координаци-

онном числе 6 (Малышева, Долгополов, 1971). Основываясь на этой зависимости, было определено координационное число олова в ряде минералов.

Месторождения эндогенного бора магнезиально-скарновой формации Тихоокеанского рудного пояса в пределах СССР и других стран характеризуются повышенными содержаниями олова в магнезиально-железистых боратах, общая формула которых $\text{FeO Fe}_2\text{O}_3 \text{B}_2\text{O}_3$. Оловосодержащие магнезиально-железистые бораты представлены минералами серии людвигита-вонсенита и гулситом. Последний известен только в скарновых проявлениях хреб-

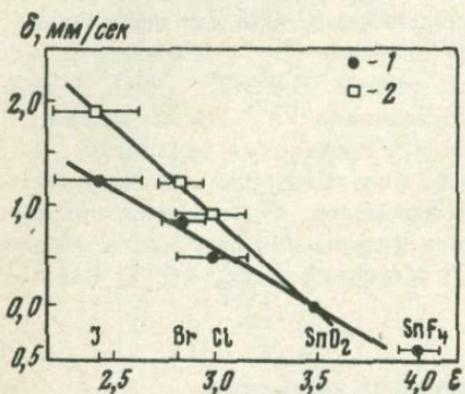


Рис. 14. Химический сдвиг δ (относительно SnO_2 в зависимости от электроотрицательности)
1 - $\text{Sn}\Gamma_4$; 2 - SnF_4

та Бруке (Аляска). Наиболее высокими содержаниями олова (до 1,5%) характеризуются людвигиты с железистостью 50–60%. В гулсите содержание олова достигает 7%. Точная форма вхождения олова в бораты экспериментально не была установлена. Поэтому для исследования этих образцов был привлечен мессбауэровский метод. Для измерения на мессбауэровском спектрометре были взяты образец КЮ-01 с железистостью 50% и гулсит.

Мессбауэровские спектры поглощения Sn^{119m} в этих образцах (Александров и др., 1967) имеют одиночную линию. Химический сдвиг для обр. КЮ-01 относительно SnO_2 равен нулю. Для гулсита имеется небольшой положительный сдвиг $\approx 0,3$ мм/сек, резонансная линия уширена ($\Gamma = 1,74$ мм/сек) по сравнению с линией для образца КЮ-01 ($\Gamma = 1,33$ мм/сек). Это объясняется, по-видимому, тем, что гулсит имеет отличную от людвигита структуру. Для него предлагается формула $2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+})_3\text{B}_2\text{O}_3$ (Clark, 1965). Значения химических сдвигов свидетельствуют о том, что олово в этих образцах находится в четырехвалентном состоянии. Этот факт впервые установлен экспериментально для людвигитов. Для гулсита одновременно тот же результат получен в работе Смита (Smith, 1967). Значения химических сдвигов также позволяют установить, что олово в этих соединениях имеет координационное число, равное 6 и, следовательно, изоморфно с железом.

В работе (Мкртчян и др., 1972) методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что олово в ильвайте $4[\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_8\text{OIII}]$ изоморфно замещает Fe в шестерной координации и имеет валентность 4.

Измерения мессбауэровских спектров биотитов (содержание олова 0,08%) и алюмосиликатных стекол (Барсуков и др., 1970) позволили установить экспериментально, что олово имеет заряд +4 и координационное число, равное 6, причем связи в стекле более ионные, чем в биотите.

Таким образом, мы видим, что измерение мессбауэровских спектров олова позволяет легко определять его валентность и координационное число. Основная трудность заключается в небольших содержаниях олова в минералах при его изоморфном вхождении.

Ряд оловосодержащих минералов исследован в работе Смита (Smith et al., 1967), где на основании химического сдвига идентифицирована валентность олова.

Глава III.

ГЕОТЕРМОМЕТРЫ

ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Общие вопросы

Во многих железосодержащих минералах атомы железа могут находиться в нескольких структурно неэквивалентных положениях. В таких породообразующих минералах, как оливин, пироксен, амфиболы ионы железа при изоморфном замещении, в основном магния, находятся в центре кислородных октаэдров, имеющих различную степень симметрии. Распределение железа по структурно неэквивалентным позициям может быть упорядоченным и статистическим (неупорядоченным) в зависимости от тепловых условий образований минерала. Поэтому исследование катионного распределения железа перспективно с точки зрения создания геологических термометров в различных диапазонах температур.

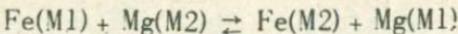
В кристаллографически неэквивалентных узлах решетки ионы металла находятся под воздействием различных по величине электрических полей, создаваемых зарядовым распределением ионов следующих координационных сфер. Поэтому величины квадрупольных расщеплений для ионов, находящихся в различных узлах решетки, будут заметно отличаться одна от другой.

Для ионов двухвалентного железа в высокоспиновом состоянии неэквивалентность положений особенно хорошо проявляется благодаря различному расщеплению электронных d -уровней кристаллическим полем. Количество ионов железа, находящегося в каком-либо одном положении, можно определить по площади дублетов соответствующего квадрупольного расщепления. Площадь квадрупольного дублета пропорциональна количеству ионов железа в данной позиции. Величины резонансных поглощений в пределах одной структуры практически одинаковы (Finger, Virgo, 1970–1971).

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия является прямым методом определения катионного упорядочения в минералах, имеющим ряд преимуществ по сравнению с рентгеноструктурным методом, так как не требует наличия монокристаллов, является более точным и менее трудоёмким (Малышева, 1971). Последнее обстоятельство позволяет исследовать минералогические ряды, что пока еще мало доступно рентгеноструктурному анализу. А, как известно, сравнительное исследование объектов с монотонно изменяющимися свойствами способствует выявлению наибольшей информации для познания геохимических процессов.

Для определения равновесных температур, характеризующих катионное распределение в минералах, рассмотрим этот процесс с термодинамической точки зрения.

Для бинарных систем распределения железа по структурно неэквивалентным позициям M1 и M2 для реакции обмена:



может быть охарактеризовано в приближении идеальных растворов коэффициентом распределения K

$$K = \frac{X(\text{M1})(1-X(\text{M2}))}{X(\text{M2})(1-X(\text{M1}))}, \quad (1)$$

где X(M1) и X(M2) – мольные доли железа в позициях M1 и M2.

Свободная энергия обменного внутрикристаллического равновесия связана с коэффициентом распределения K известным термодинамическим соотношением

$$-\Delta G = RT \ln K, \quad (2)$$

где T – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$, R – газовая постоянная.

При известной величине свободной энергии, определяя из мессбауэрских спектров коэффициент распределения K, можно оценить равновесную температуру T. К настоящему времени свободные энергии обменного внутрикристаллического равновесия определены из мессбауэрских спектров почти для всех силикатных породообразующих минералов. Для оливинов $\Delta G = -0,5$ ккал/моль (Virgo, Hafner, 1972), для орто- и клинопироксенов – 3,6 и 4,7 ккал/моль соответственно (Finger et al., 1972); причем для клинопироксенов свободная энергия возрастает пропорционально содержанию волластонитовой молекулы CaSiO_3 (Hafner et al., 1971; Saxina et al., 1974); для куммингтонитов – 3,6–4,1 ккал/моль (Ghose, Weidner, 1972). Эти данные помещены в табл. 8.

Катионное упорядочение в оливинах

Оливин – основной породообразующий минерал (продукт первичной кристаллизации из базальтовой магмы) слагает дуниты; входит в состав перидотитов и пироксенитов, встречается в кимберлитовых трубках, выбросах вулканов. Широко распространены оливины и в космических объектах (Луна, метеориты) (табл. 9).

Оливины представляют собой непрерывный ряд твердых растворов от форстерита Mg_2SiO_4 до фаялита Fe_2SiO_4 . Количество других замещающих элементов невелико. Магнезиальные оливины распространены больше, чем железистые. Оливины принадлежат к островным силикатам, состоящим из изолированных кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , связанных между собой катионами металлов (Mg и Fe^{2+}), которые находятся в шестерной координации относительно кислорода (Birle et al., 1968). Кислородные октаэдры имеют две различные степени отклонения от кубической симметрии: в октаэдрах M1 симметрия приближается к типу D_{4h} , а в октаэдре

Таблица 8

Свободные энергии Гиббса ΔG° для реакции обмена катионами

Минерал	Катионные позиции	Свободная энергия Гиббса ΔG° , ккал/моль	Температура замораживания катионного обмена T , °К	Литература
Оливин $(Mg, Fe^{2+})_2SiO_4$	M1*, M2	- ~ 0,5	1050–1100	Virgo, Hafner, 1972; Мальшева, Романчев, Швагерев, 1972
Ортопироксен $(Mg, Fe^{2+})SiO_3$	M1, M2*	- 3,6	480	Virgo, Hafner, 1970; Hafner
Клинопироксен $(Mg, Fe^{2+}, Ca)SiO_3$	M1, M2*	- 4,7		Virgo, 1969; Finger et al., 1972
Людвигит	M1 + M2, M3*	- 2,4 ± 0,4		Кураш, Урусов и др., 1972
Куммингтонит $(Mg, Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$	M1 + M2 + M3, M4*	- 3,6 - 4,1	400–500	Ghose, Weidner, 1972

*Позиция, куда железо входит преимущественно.

Таблица 9

Распространенность оливинов (в вес. %)

Объект исследования	<i>ol</i>	Литература
Мантия Земли	50	Мейсон, 1971
Хондриты	40	"
Луна		
базальт	3,4	Малышева, Кураш, 1973
анортит	7,8	Виноградов, 1972
Земная кора		
изверженные горные породы	2,6	Barth, 1948
осадочные породы	-	Шербина, 1972

M_2 симметрия тригональная — C_{3v} . Кроме того, около позиции M_1 находится два атома кремния на расстоянии $2,79 \text{ \AA}$, а около позиции M_2 — один атом кремния на расстоянии $2,88 \text{ \AA}$ (рис. 15). В 1962 г. Гоус (Ghose, 1962) высказал предположение (по аналогии с монтчеллитом, где атомы Ca и Mg полностью упорядочены), что большие по размеру ионы Fe^{2+} (ионный радиус Fe^{2+} — $0,74 \text{ \AA}$, Mg^{2+} — $0,66 \text{ \AA}$) будут входить преимущественно в позицию M_2 , имеющую несколько большие средние размеры, чем позиция M_1 . Среднее расстояние металл — кислород в позиции M_2 — $2,19 \text{ \AA}$, а в позиции M_1 — $2,16 \text{ \AA}$ (Birle et al., 1968).

Эту же тенденцию предсказывал позднее Бернс (Burns, 1970) на основании аналогии с пироксенами и амфиболами, где железо входит в наиболее искаженный октаэдр. Степень асимметрии (отношение большого расстояния металл — кислород к меньшему) для позиции M_2 составляет 1,09, а для позиции M_1 — 1,04. На несоответствие реального катионного распределения Ni^{2+} и Co^{2+} в оливинах с предсказаниями Бернса (Burns, 1970) указывается в работе Дасгупта (Dasgupta, 1972). Делается вывод о недостаточности учета вклада только кристаллических особенностей минерала (Банно и Матсui, 1969).

В работе Т. В. Малышевой (1971) высказано предположение о том, что в оливинах Fe^{2+} замещает Mg преимущественно в позиции M_1 , которая имеет на близком расстоянии два атома кремния и, следовательно, отличается от октаэдра M_2 по характеру химических связей. Однако благодаря малому различию кислородных октаэдров M_1 и M_2 вопрос об упорядочении катионов оставался долгое время нерешенным. Рентгеноструктурные исследования, проведенные на монокристаллах оливина, неизменно показывали статистическое распределение Fe^{2+} и Mg по позициям M_1 и M_2 (Hanke, 1965; Birle et al., 1968; Хусаинова, 1971).

Мессбауэровский спектр оливинов был впервые измерен в 1964 г. для оливинов из каменных метеоритов (Sprinkel-Segel, Hanna, 1964).

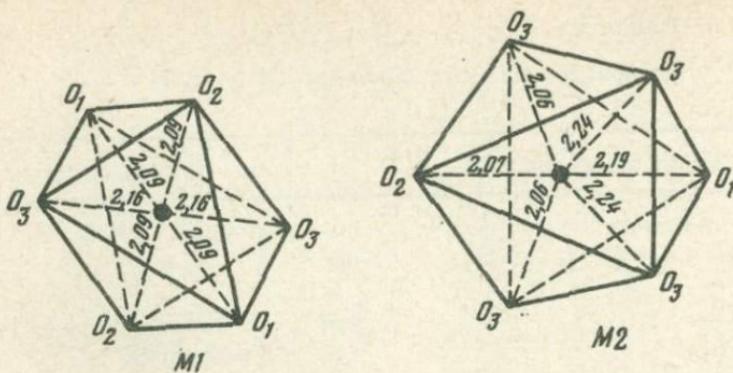


Рис. 15. Кислородные октаэдры в оливинах

В спектре был обнаружен только один дублет, не изменяющий своих параметров при различных соотношениях Fe^{2+} и Mg. Дальнейшее исследование мессбауэровских спектров оливинов проведено в работе Бенкрофта (Bancroft et al., 1967), где отмечено уменьшение квадрупольного расщепления с увеличением железистости оливинов и постоянство химического сдвига. Однако различить две кристаллографические неэквивалентные позиции авторам не удалось. В то же время измерение мессбауэровского спектра фаялита (Eibschutz, Ganiel, 1967) при температурах 400–1000°К позволило наблюдать уширение высокоскоростной линии спектра, обусловленное наличием двух перекрывающихся квадрупольных дублетов. Наконец, в 1969 г. (Малышева и др., 1969) путем нагрева поглотителя до температуры 550°К в мессбауэровском спектре оливина из метеорита Палласово Железо ($f^{**} = 12\%$) было обнаружено упорядоченное распределение железа по позициям M1 и M2. Измерения мессбауэровских спектров оливинов при повышенных температурах показали увеличение расстояния между высокоскоростными пиками квадрупольных дублетов, что и делает возможным их разрешение. Это происходит потому, что температурная зависимость расщепления электронных d -уровней различна в поле тетрагональной (M1) и тригональной (M2) симметрии. Так, расстояние между правыми пиками при температуре жидкого азота составляет 0,22 мм/сек, при комнатной температуре – 0,14 мм/сек и при температуре 265°C – 0,27 мм/сек. В одной из позиций количество железа было меньше ($43 \pm 2\%$), чем в другой ($57 \pm 2\%$). Небольшое упорядочение найдено для оливина с железистостью 7% (Кольский полуостров). При помощи той же методики нагрева измеряемого образца (Bush et al., 1970) было обнаружено упорядочение в ряде магнезиальных оливинов и в оливинах из лунных пород (Finger, Virgo, 1970–1971).

*
 $f' = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}}$, моль. %

Констатировав сам факт упорядочения в оливинах, мессбауэровские исследования не позволили точно установить, какую из катионных позиций предпочитает железо. Только при помощи метода с применением рентгеновского дифрактометра Фингером (Finger, 1971) было определено преимущественное вхождение железа в позицию M1. Ответ на вопрос, почему же ион железа, который больше иона магния, предпочитает позицию M1, размеры которой меньше, чем размеры позиции M2, и меньше искажены, получен при помощи мессбауэровской спектроскопии (Malysheva et al., 1971).

Из табл. 10 видно, что химический сдвиг для Fe^{2+} в позиции M1 несколько меньше, чем в позиции M2, в среднем на 0,05 мм/сек, т.е. железо в позиции M2 более ковалентно. Разница в ионности связей Fe^{2+} в позициях M1 и M2 отражает различие в характере кислородного окружения. Так, из шести кислородов, окружающих ион металла в позиции M2, только один является мостиковым и не несет формального заряда, а в позиции M1 таких кислородов два (O1 на рис. 15). Вычисления заселенностей перекрывания n (Si-O) по Малликеину (Louisnathan, Gibbs, 1972) в приближении расширенного метода Хюккеля показали, что n (Si-O) уменьшается в ряду $n(\text{Si}-\text{O}1) > n(\text{Si}-\text{O}2) > n(\text{Si}-\text{O}3)$. Если воспользоваться интерпретацией изомерных сдвигов, проведенной в работе (Danon, 1968), то для разности эффективных зарядов железа в позициях M1 и M2 получаем значение 0,02 (около 0,1 заряда электрона).

Свободная энергия обменного внутрикристаллического равновесия может быть представлена в виде суммы двух основных членов

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G_{cm}.$$

Согласно модели и формулам, предложенными В.С. Урусовым (Кураш, Урусов и др., 1972), пренебрегая энтропийным членом и считая энергию смешения Mg и Fe в отдельных позициях достаточно малой, получаем

$$\Delta G \sim \Delta H^\circ = \Delta U(\Delta E) + \Delta U(\Delta R) + \Delta U(\Delta \eta), \quad (3)$$

где

ΔH° – изменение энталпии;

$\Delta U(\Delta E)$ – электростатический эффект, возникающий из-за различия характера связей (степени ионности) в позициях M1 и M2;

$\Delta U(\Delta R)$ – эффект различия размеров катионных октаэдров M1 и M2;

$\Delta U(\Delta \eta)$ – разность энергий стабилизации ионов Fe^{2+} в этих двух октаэдрах, возникающая из-за различной степени их искажения.

Электростатический член можно оценить согласно выражению

$$\Delta U(\Delta E) = - \frac{332aZ^22\Delta E}{R} [E(\text{Mg}) - E(\text{Fe})], \quad (4).$$

где 332 — множитель для перевода в килокалории, если R в Å, a — парциальная константа Моделунга отдельной позиции (~ 1), Z — формальный заряд катионов (для Fe^{2+} и $\text{Mg} = 2$), R — расстояние между катионами, равное 5 Å, ΔE — разность степени ионности для позиций M1 и M2 = $0,01, [\text{E}(\text{Mg}) - \text{E}(\text{Fe})]$ — разность степеней ионности связи Mg и Fe в кислородных соединениях, согласно С.С. Бацанову и Р.А. Зягиной (1966), составляет $0,15 \pm 0,05$. Получаем $\Delta U(\Delta E) = 0,8$ ккал/моль.

Сравнивая полученный результат с величиной свободной энергии, определенной на основании катионного упорядочения (табл. 10), видим, что вклад двух последних факторов в выражение (2), по-видимому, мал, и основной причиной преимущественного вхождения Fe^{2+} в позицию M1 является различный характер химических связей Fe—O в позициях M1 и M2.

Обнаруженные величины преимущественного вхождения железа в позицию M1 не превышали 20%.

Изучение температурной зависимости показало, что замораживание катионного обмена в оливинах происходит при достаточно высоких температурах ($> 1000^\circ\text{C}$). Так, прокаливание оливина ($f = 18\%$) при 915°C в течение 24 час. (Bush et al., 1970) и при температуре 1055°C в течение 5 дней (Virgo, Hafner, 1970) не изменило степени упорядочения. Только прокаливание образца лунного оливины ($f = 33\%$) при температуре 1155°C в течение недели привело к частичному разупорядочению. В работе Т.В. Мальшевой, Б.П. Романчева, В.Д. Швагерева (1972) прослежена кинетика катионного обмена на примере оливина лерцолита перидотитовых нодулей (район вулкана Ольдойнио-Ленгай, Восточная рифтовая зона Африки) с

$$f = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} = 10\% \text{ мол.}$$

Для определения зависимости катионного распределения Fe^{2+} , Mg от температуры кристаллы оливина в количестве 150–200 мг помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до 10^{-4} мм рт. ст., затем нагревали при температурах 1000 – 1350°C с интервалом 50°C и закаливали в воде при комнатной температуре. Полученные образцы оливина измеряли на мессбаузеровском спектрометре. Мессбаузеровский спектр оливина, прокаленного в течение двух недель при температуре 1000°C и измеренного при температуре 260°C изображен на рис. 16. Результаты измерений приведены в табл. 10. На рис. 17 изображена полученная зависимость катионного упорядочения от температуры. Из рисунка видно, что нагревание образца при температуре 1000°C в течение двух недель и 1100°C в течение 5 час. не изменяет величины упорядочения, в то время как нагревание в течение 5 час. при температуре 1150°C приводит к частичному разупорядочению катионов. Следовательно, температура замораживания катионного обмена лежит в интервале 1100 – 1150°C . Изучение катионной диффузии в оливинах показало, что логарифмическая зависимость коэффициента внутрикристаллической диффузии от температуры претерпевает излом при

Таблица 10. Результаты измерений мессбауэровских спектров оливина при температуре $560 \pm 5^{\circ}\text{K}$

T, $^{\circ}\text{C}$	Время прокаливания	Химический сдвиг, δ , мм/сек		Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек		Ширина линии (правый пик)	Γ , мм/сек	Количество Fe^{2+} в M2*, %
		M1	M2	M1	M2			
Не прокаливали	-	$1,01 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,01$	$2,11 \pm 0,01$	$2,43 \pm 0,01$	$0,326 \pm 0,008$	$0,240 \pm 0,008$	$38,0 \pm 2,5$
1000	2 недели	$0,97 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,02$	$2,06 \pm 0,02$	$2,38 \pm 0,02$	$0,302 \pm 0,012$	$0,248 \pm 0,018$	$38,6 \pm 1,8$
1100	5 час.	$0,96 \pm 0,005$	$1,01 \pm 0,006$	$2,03 \pm 0,005$	$2,36 \pm 0,005$	$0,252 \pm 0,005$	$0,218 \pm 0,005$	$36,0 \pm 2,0$
1150	5 час.	$1,03 \pm 0,005$	$1,07 \pm 0,005$	$2,14 \pm 0,005$	$2,48 \pm 0,005$	$0,250 \pm 0,006$	$0,281 \pm 0,006$	$45,0 \pm 2,3$
1200	3,5 час.	$1,01 \pm 0,006$	$1,06 \pm 0,006$	$2,10 \pm 0,005$	$2,45 \pm 0,005$	$0,235 \pm 0,005$	$0,240 \pm 0,005$	$46,7 \pm 1,3$
1250	2 час.	$0,98 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,02$	$2,41 \pm 0,03$	$0,262 \pm 0,020$	$0,249 \pm 0,027$	$41,5 \pm 7,0$
1250	20 час.	$1,03 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,01$	$2,04 \pm 0,01$	$2,43 \pm 0,01$	$0,261 \pm 0,015$	$0,304 \pm 0,016$	$56,5 \pm 3,5$

*Количество железа в позиции M2 определяли по отношению площади соответствующего высокоскоростного (правого) пика квадрупольного дублета к суммарной площади $\frac{S_{M2}}{S_{M1} + S_{M2}}$.

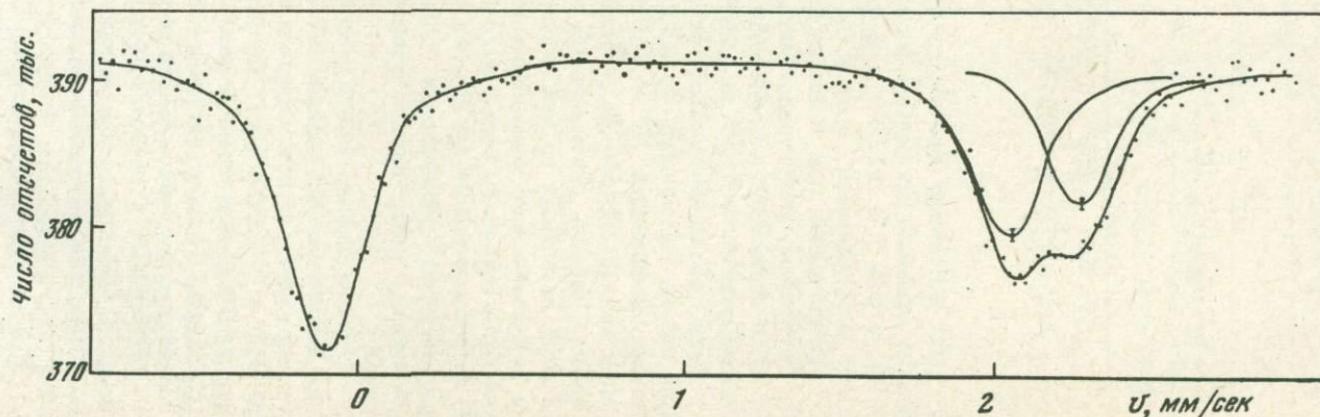


Рис. 16. Мессбауэровский спектр оливина, измеренный при температуре 260°C

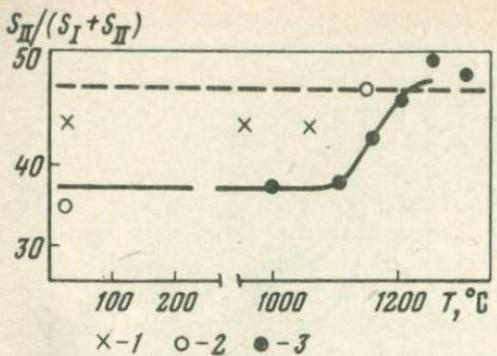


Рис. 17. Степень упорядочения катионов в оливинах в зависимости от температуры прокаливания образца

$S_{\text{II}}/(S_{\text{I}} + S_{\text{II}})$ — отношение площадей правых высокоскоростных пиков квадрупольных дублетов

- 1 — Bush et al., 1970;
2 — Virgo, Hafner, 1970;
3 — Малышева и др., 1972.

1125°С (Buening, Buseck, 1973). Энергия активации пропорциональна мольным процентам форстерита и изменяется от 0,77 до 1,91 эВ для $T < 1125^{\circ}\text{C}$ (увеличиваясь с уменьшением форстеритовой составляющей) и от 2,02 до 2,9 эВ при $T > 1125^{\circ}\text{C}$.

Прокаливание при температурах выше 1200°С приводит к полному катионному разупорядочению. Следовательно, температура, влияющая на катионное упорядочение, в оливинах лежит в интервале температур от ~1100 до 1200°С.

Если порода, вмещающая оливин, остывает медленно в указанном районе температур, то возникает упорядоченное распределение железа по позициям M1 и M2, отвечающее температуре замораживания катионного обмена, которая находится в районе 1100°С, несколько меняясь с изменением железистости оливина. В случае "быстрого" остывания до температур ниже 1100°С произойдет закалка неравновесного катионного состояния и коэффициент распределения будет отвечать более высокой температуре (1100–1200°С). В настоящее время нет достаточного количества экспериментальных данных для расшифровки слов "быстро" и "медленно", но, по-видимому, речь идет о временах порядка нескольких часов или суток.

Вирго и Хэннер (Virgo, Hafner, 1972) из опытов по прокаливанию оливина с 33% фаялитовой молекулы в течение семи дней при температуре 1155°С определили свободную энергию Гиббса — ΔG° , равную ~0,5 ккал/моль. Результаты прокаливания оливина ($f = 10\%$) при 1150°С в течение 5 час. и при 1200°С в течение 3,5 час. (см. табл. 8) дают величину 530 ± 50 ккал/моль, что хорошо совпадает с результатом Вирго и Хэннера.

Полученные к настоящему времени значения констант распределения K (1) для катионного обмена в оливинах из различных пород, по данным мессбауэровской спектроскопии, помещены в табл. 11.

Коэффициенты катионного распределения в оливинах различного генезиса изменяются от 0,58 до 1,00. Оценка равновесных температур по формуле (2) при ΔG° , равной 530 ± 50 ккал/моль, в ря-

Таблица 11

Константы распределения Fe^{2+} , Mg по катионным позициям M1 и M2 в оливинах

Порода	<i>f</i>	<i>k</i>	Литература
Габбро-долериты дифференцированной трапповой интрузии второго порога р. Курейки (Сибирь)	50	1,00	Малышева и др., 1969
Луна, обр. 120018, 35; крупнозернистый лунный базальт, гомогенный кристалл	33	0,58	Virgo, Hafner, 1972
Хондрит (метеорит Modoc L6)	22	1,00	То же
Из пикритового силла экструзивных вулканических пород	18	0,79	"
Железо-каменные метеориты (палласиты):			
Springwater	18	0,74	Malysheva, 1975
Липовский Хутор	14,5	1,00*	Малышева, Кураш и др., 1971
		0,8**	
Палласово железо	11,8	0,73	Малышева и др., 1969
Химически гомогенный оливин из пикритового потока старого вулкана	10	0,94	Virgo, Hafner, 1972
Лерцолит перидотитовых нодулей	10	0,58	Малышева, Романчев, Швагерев, 1972

* Липовский Хутор природный.

** Липовский Хутор, прогретый до 1100°C в течение пяти дней.

де случаев дает удовлетворительные значения (отсутствует влияние примесей); это условие осуществляется для оливинов из железо-каменных метеоритов-палласитов, которые являются исключительно равновесными (Buseck, Golstein, 1969).

Эти метеориты состоят из оливиновых кристаллов, вкрашенных в губку из никелистого железа. Проблема происхождения палласитов тесно связана с проблемой происхождения метеоритов вообще. Образование палласитовой структуры требует малых полей тяготения, таких, чтобы гидростатическая сила всплыивания более легкой компоненты (оливина) была бы меньше сил вязкости или сцепления.

Подобное условие могло быть выполнимо либо на малом теле, либо в центре большого. Для решения этого вопроса важно выяснить тепловую историю составляющих палласитов. Наличие видманштетовой структуры никелистого железа в некоторых палласитах свидетельствует о медленном охлаждении в недрах сравнительно большого тела. Поэтому особый интерес представляют результаты катионного упорядочения в оливинах как индикатор термической предыстории силикатной составляющей железо-каменных метеоритов.

Для оливинов из палласитов Springwater и Палласово Железо равновесные температуры равны 880 и 840°C соответственно. Эти температуры меньше пороговой температуры замораживания катионного обмена $T_{\text{пор}} = (1100-1150)^{\circ}\text{C}$. В этом случае, согласно Мюллеру (Mueller, 1970), равновесная температура соответствует температуре кристаллизации или перекристаллизации минерала. Согласно термодинамическим оценкам (Buseck, Golstein, 1969), как раз такая температура $T_{\text{равн}} \sim 800^{\circ}\text{C}$ получена для метеорита Springwater на основе равновесия металлы – оливин. Такие высокие температуры в согласии с Бушеком и Гольштейном (Buseck, Golstein, 1969) свидетельствуют об образовании палласитов в центре или около центра большого тела. Для оливина из палласита Липовский Хутор получено статистическое распределение катионов (Малышева, Кураш и др., 1971; Лаврухина, Малышева, 1972). Характер оливинов в палласитах различен. Оливин из метеоритов Палласово Железо и Springwater имеет округлую форму, в то время как оливин из метеорита Липовский Хутор – неправильную трещиноватую форму (Чирвинский, 1967). Согласно работе Селара (Selar, 1973), такая текстура оливина может являться следствием ударного воздействия, что согласуется со статистическим распределением Fe^{2+} по катионным позициям. Из мессбауэровских данных следует, что температура нагрева, вызванная ударным воздействием, превышала 1200°C . Прокаливание оливина Липовский Хутор при 1100°C в течение пяти дней привело к упорядочению Fe^{2+} , Mg; константа распределения K уменьшилась до 0,8 (табл. 11). Эти данные свидетельствуют о том, что и упорядочение катионов в интервале температур $1100-1200^{\circ}\text{C}$ устанавливается быстро и достоверно в лабораторных условиях.

На основании сказанного ясно, что применение оливинового геотермометра, несмотря на экспериментальные трудности определения катионного упорядочения, требующие нагрева образца, очень перспективно вследствие высокой температуры замораживания катионного обмена ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$), что создает широкие возможности для непосредственного определения температур кристаллизации или перекристаллизации пород, содержащих оливин.

Катионное упорядочение в пироксенах

Пироксины наряду с оливинами являются основными породообразующими минералами, широко распространенными в земной коре, метеоритах и лунных породах.

Структура пироксенов представляет собой непрерывные цепочки кремнекислородных тетраэдров, в октаэдрических пустотах которых расположены ионы Fe^{2+} , Mg , Ca , Mn . Кислородные октаэдры пироксенов имеют две степени отклонения от октаэдрической симметрии. Октаэдры $M1$ почти правильной формы, а октаэдр $M2$ сильно искажен (рис. 18). Пироксины гораздо более склонны к изоморфным замещениям, чем оливины, и имеют много минеральных разновидностей, образуя две модификации — ромбическую ($\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}\text{SiO}_3$) и моноклинную ($\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}\text{SiO}_3$).

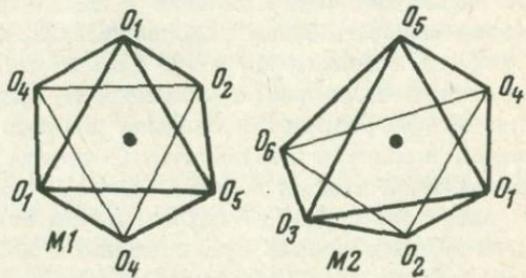


Рис. 18. Кислородные октаэдры в пироксенах.

Благодаря резкому различию октаэдров квадрупольные дублеты в мессбауэровских спектрах пироксенов, обусловленные нахождением ионов железа в октаэдрах $M1$ и $M2$, хорошо различаются между собой, особенно при температуре жидкого азота. Еще в 1967 г. некоторые исследователи измерили мессбауэровские спектры ортопироксенов и обнаружили упорядоченное распределение Mg и Fe^{2+} по позициям $M1$ и $M2$ с преимущественным вхождением ионов железа в более искаженный октаэдр $M2$ (Bancroft et al., 1967; Evans et al., 1967. Ghose et al., 1967). Мессбауэровские спектры кальцийсодержащих пироксенов (клинопироксины) начали исследоваться позднее (Вальтер и др., 1970; Matsui et al., 1971; Williams et al., 1972; Bancroft et al., 1971; и др.).

Мессбауэровские спектры клинопироксенов сложнее, чем ортопироксенов, что является следствием их более разнообразного состава (большое число пространственных групп: $C2/C$, $P2/C$, $P2$, $C2$, $P2/h$). В некоторых спектрах обнаружено до четырех квадрупольных дублетов [пространственная группа $C2/C$ (Williams et al., 1971)]. В этих системах не наблюдается аномалии, характерной для оливинов. Все три составляющие энергии упорядочения для пироксенов суммируются: ион железа предпочитает позицию $M2$, которая является большей по размеру, более искаженной и в которой железо образует более ковалентные связи. Однако фактор различия эффективных зарядов катионов и здесь играет существенную роль.

Кинетика упорядочения в ортопироксенах систематически изучена Вирго и Хэннером (Virgo, Hafner, 1970; Hafner, Virgo, 1969). Равновесное распределение $\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}$ по позициям $M1$ и $M2$ достигается быстро в районе температур 500–1000°C (Для 1000°C за 11 час., а для 500°C за 50 час.). Ниже пороговой температуры

480°C катионный обмен в ортопироксенах замораживается. В интервале температур 480–600°C разупорядочение может быть быстро достигнуто в лаборатории, в то время как для достижения упорядочения необходимы геологические времена. Это происходит из-за расхождения между скоростью упорядочения и разупорядочения. Энергия активации для упорядочения – 15 ккал/моль, а для разупорядочения – 20 ккал/моль (Virgo, Hafner, 1969). Согласно Вирго и Хэфнеру, наблюдаемая заселенность позиций для не слишком железистых ортопироксенов ($f < 60\%$) не сильно отличается от идеального распределения в каждой позиции. В этом предположении ими вычислены равновесные изотермы для распределения Fe^{2+} по позициям M1 и M2. Однако полученные результаты являются только некоторым приближением, так как в реальных пироксенах всегда присутствует небольшая примесь Al, Ti, Mn и Ca, что, конечно, влияет на результаты. С учетом термодинамических функций смешения в каждой позиции (модель Гуггенхайма) в работе (Saxena, Ghose, 1970, 1971) показано, что отклонение от идеального распределения довольно существенное и для позиции M1 больше, чем для позиции M2. С повышением температуры смешение в каждой позиции приближается к идеальному. Благодаря быстроте достижения внутрикристаллического равновесия все медленно охлаждающиеся минералы будут фиксировать равновесное распределение, отвечающее пороговой температуре ~ 600°C. Катионное распределение, соответствующее более высоким температурам, может быть обнаружено только при быстрых процессах охлаждения, например при изучении вулканических пород (Ghose, Hafner, 1967). Однако Мюллер (Mueller, 1970) считает, что и при температурах ниже пороговой (480°C) возможно достижение внутрикристаллического равновесия, если при этих температурах возникала перекристаллизация или кристаллизация минерала. Давление 18–19 кбар (Hafner, Virgo, 1969), 250 и 450 кбар не влияет на распределение Fe^{2+} и Mg в ортопироксенах, а сжатие 1000 кбар производит разупорядочение, равносильное отжигу при 1000°C (Dundon, Hafner, 1971).

В свете сказанного представляется перспективным исследовать быстрые процессы, а также протекающие в течение геологических времен, сопровождающиеся процессами метаморфизации. В этой связи особый интерес вызывает исследование метеоритов различных классов, так как эти тела прошли сложный и многостадийный путь развития, о чём свидетельствует большое многообразие типов метеоритов, резко различающихся по химическому и изотопному составам, а также по структуре. По-видимому, можно ожидать, что и тепловая предыстория метеоритов будет различна и отразится в распределении Fe^{2+} и Mg по позициям M1 и M2 в пироксенах.

Впервые исследование катионного упорядочения в пироксенах метеоритов наиболее представительного класса хондритов выполнено в 1967 г. в работе Дандона и Вальтера (Dundon, Walter, 1967). Для неравновесных хондритов найдено статистическое распределение Fe^{2+} , Mg, а для равновесных хондритов разных типов обнаружено

упорядочение. Показано, что сильная разупорядоченность пироксена из гиперстенового метеорита Farmington, обладающего необычными текстурой и микроструктурой, является последствием удара. В то же время по другим данным отсутствие разупорядочения в ахондриде Goalpara, подвергавшегося удару, вызывает удивление. Возможно, недостаточная точность измерений явилась причиной подобного расхождения. Так, в пироксене метеорита Johnstown этими авторами не обнаружено Fe^{2+} в M1. Тот же результат был получен ранее в работе (Sprinkel-Segel, Hanna, 1964). В обоих случаях измерения проводили при комнатной температуре. Как будет показано ниже, измерения при температуре жидкого азота позволили разрешить квадрупольные дублеты, соответствующие Fe^{2+} в позициях M1 и M2, и констатировать значительную степень разупорядочения (Малышева, Кураш и др., 1972) в пироксене метеорита Johnstown.

В работе Т.В.Малышевой и других исследователей (Малышева, Лаврухина и др., 1973) предпринято систематическое изучение хондритов L-группы. Гиперстеновые хондриты L-группы были представлены метеоритами различных петрологических типов: Крымка L3; Саратов L3, 4; Никольское L4; Еленовка L5(6), Ставрополь L 6(?).

Характерной особенностью этого ряда хондритов является постепенное увеличение степени перекристаллизации основных минералов и размытие границ хондр, уменьшение количества стекла, выравнивание содержания Mg и Fe внутри силикатных материалов. Кроме того, изучались хондриты — темная и светлая разновидность Первомайского поселка, вещества которых претерпело большие, не находящие объяснения изменения.

К сожалению, разделить пироксены и оливины в силикатных фракциях хондритов невозможно из-за тесного прорастания одного минерала другим. Поэтому было предпринято растворение оливина в 2,14% HCl при нагревании на водяной бане. Чистоту выделения пироксена проверяли рентгеноструктурным анализом с точностью $\pm 10\%$.

По формуле (2) были вычислены температуры, соответствующие катионному распределению Fe^{2+} , Mg по позициям M1 и M2 в пироксенах. Результаты приведены в табл. 12 и на рис. 19. Полученные значения $T_{равн}$ свидетельствуют о том, что малоизмененные хондриты Крымка и Саратов быстро остывали [< 47 час. (Virgo, 1969)] после образования, зафиксировав катионное распределение, отвечающее температурам 1060 и 900°K соответственно. Перекристаллизованные хондриты Никольское и Еленовка фиксируют более низкую температуру ($\sim 700^{\circ}K$), одинаковую для обоих образцов (в пределах точности проведенных оценок). Эта температура несколько ниже пороговой, равной $480^{\circ}C$ ($753^{\circ}K$), при которой происходит замораживание катионного обмена (Virgo et al., 1969, 1970) в ортопироксенах. Последнее может быть обусловлено примесью клинопироксена (10–20%), катионный обмен в котором мо-

Таблица 12

Равновесные температуры, соответствующие катионному

Номера на рис. 19	Метеорит	Структура пироксена	Петрологический тип
1	Крымка	Моноклинный	L 3
2	Саратов (хондры)	Моноклинный (80%) Ромбический (20%)	L 3,4
	Саратов (межхондральное вещество)	Моноклинный (80%) Ромбический (20%)	L 3,4
3	Никольское	Моноклинный (20%) Ромбический (80%)	L 4
4	Еленовка	Ромбический	L 5,6
5	Ставрополь	"	L 6
6	Первомайский поселок	Ромбический	L 6
7	Первомайский поселок (темный моноклинный)	"	L 3
10	Johnstown	Ромбический	Диогенит
11	Юртук	"	Говардит
12	Stannern	Ромбический моноклинный	Эвкрит

жет происходить, очевидно, при более низкой температуре. Из работы Virgo (Virgo, Hafner, 1969) известно, что ниже температуры $\sim 550^{\circ}\text{C}$ ($\sim 820^{\circ}\text{K}$) упорядочение может быть достигнуто только в течение геологических времен (порядка нескольких миллионов лет).

Время метаморфизации метеоритов представляет особый интерес и требует дальнейших уточнений. Согласно Мюллеру (Mueller, 1970), полученные результаты можно интерпретировать как свидетельство перекристаллизации равновесных хондритов Еленовка и Никольское при температурах ниже пороговой (753°K). Хондрит Ставрополь и обе разновидности хондрита Первомайский Поселок претерпели нагрев до температуры $1100\text{--}1300^{\circ}\text{K}$ с последующим быстрым (< 47 час.), но несколько различающимся по скорости остыванием: наиболее быстрым у темной разновидности Первомайского Поселка и менее быстрым у Ставрополя.

В табл. 12 внесены также результаты измерения катионного упорядочения в пироксенах из ахондритов: гиперстеновый ахондрит (диогенит) Johnstown, говардит Юртук и эвкрит Stannern (Малышева, Кураш и др., 1972). Ахондриты отличаются от хондритов (как указывает само название) отсутствием хондр. Это сравнительно небольшая группа каменных метеоритов, проблема происхожде-

распределению (Fe, Mg) в пироксенах из метеоритов

f	S_{M1}	K	$T_{\text{равн}}, ^{\circ}\text{К}$	$t_{\text{изм}}, ^{\circ}\text{К}$
0,155	$12,6 \pm 0,2$	0,109	1060	80
0,155	$12,1 \pm 0,3$	0,035	880	80
0,155	$13,8 \pm 0,8$	1,115	900	80
0,20	$8,1 \pm 0,2$	0,058	690	80
0,193	$9,8 \pm 0,2$	0,074	700	80
0,20	$17,6 \pm 1,6$	0,154	1020	80
0,230	$21,2 \pm 0,3$	0,188	1070	300
0,230	$21,1 \pm 0,5$	0,188	1070	80
0,208	$20,0 \pm 0,5$	0,180	1300	80
0,50	$28,6 \pm 6$	0,151	1216	80
0,34	$12,7 \pm 1,5$	0,065	929	300
0,62	$25,5 \pm 2,0$	0,039	900	300

ния которой очень сложна (Мэйсон, 1965). Их мессбауэровские спектры приведены на рис. 20 и 21. Результаты свидетельствуют о быстром остывании диогенита Johnstown. Говардит и эвкрит остывали сравнительно медленно. Присутствие в спектре метеорита Stannern ильменита FeTiO_3 (рис. 21) в количестве 2,6% от общей площади мессбауэровского спектра приближает состав эвкритов к составу поверхностного вещества лунных морей. На то, что эвкриты больше других метеоритов напоминают лунные породы, указывал А.П. Виноградов еще в 1970 г. (Виноградов, 1970). Это подтверждается также в работе Венке (Wänke et al., 1973), где

получены близкие отношения $\frac{W}{La}$ в образцах Луны и ахондритов. Так как распределение W между металлом и силикатом зависит от степени окисления, то сделан вывод, что степень окисления не должна сильно различаться для вещества Луны и для родительского тела эвкритов и говардитов. Возможно, эвкриты образовались в поверхностном слое родительского тела (Ahrens, Danchin, 1970).

В работе А.В. Уханова и Т.В. Малышевой (Уханов, Малышева, 1973) очень наглядно продемонстрировано применение пироксенового геотермометра к быстродействующим процессам на примере

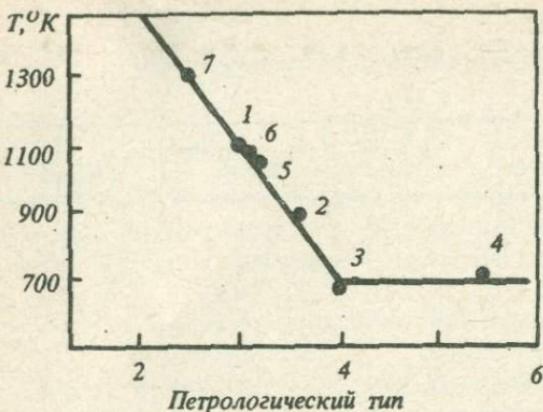


Рис. 19. Равновесные температуры для метеоритов L-группы различных петрологических типов

взрывных процессов в кимберлитовых трубках. Кимберлитовая магма поднимается с глубины так быстро, что выносимые ею алмазы не успевают графитизироваться. Ультраосновные включения в кимберлитовых трубках вызывают в настоящее время разногласия относительного их происхождения (ксенолиты мантии или сегрегации самого кимберлитового расплава), вероятно, потому, что, пользуясь традиционными петрографическими и минералогическими методами, различить сегрегации и ксенолиты очень трудно, а подчас и невозможно.

Рассматривая температурный аспект соотношения включений и расплава, можно утверждать, что кристаллические сегрегации, выделившиеся из расплава и находящиеся в нем, должны иметь одинаковую с ним температуру, в то время как ксенолиты обычно бывают холоднее магмы, в которую они попали, и, прогреваясь снаружи, внутри могут сохранить свою, более низкую температуру.

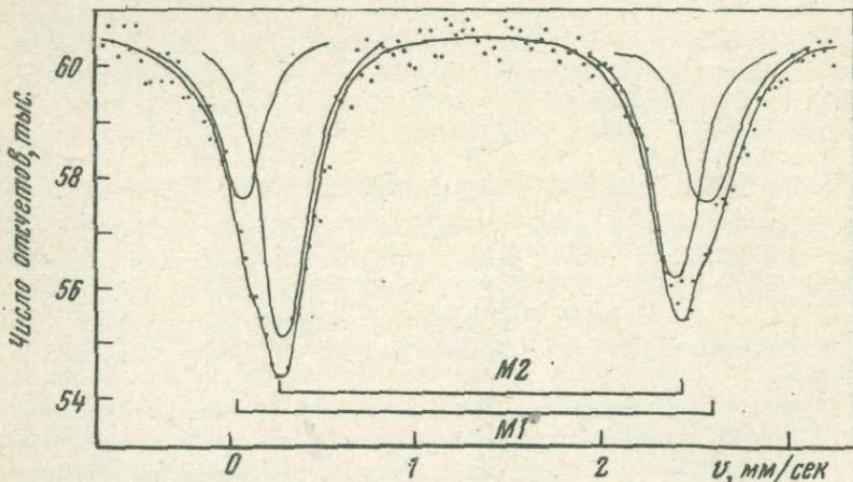


Рис. 20. Мессбауэровский спектр диогенита Johnstown (80°K)

Для мессбауэровских исследований был выбран желвак перцолита из ультраосновных вклюений кимберлитовой трубы "Обнаженная" размерами $9 \times 12 \times 15$ см.

В пластинке из поперечного среза желвака, от центра к краю, было выпилено несколько прямоугольных брусков размером $20 \times 9 \times 7$ мм, из которых и был выделен энстатит ($f \sim 8,5\%$) для мессбауэровских измерений.

Кроме того, были измерены мессбауэровские спектры энстатита из того же образца, предварительно прогретого в откаченных кварцевых ампулах при температурах 1000 ± 5 и $621 \pm 3^\circ\text{C}$.

Время прогрева составляло 22 и 36 час. соответственно, т.е. было достаточным для достижения равновесия.

Результаты измерений помещены в табл. 13, из которой видно, что в центре желвака ортопироксен упорядочен; к краям желвака и особенно на контакте с кимберлитом ортопироксен заметно разупорядочивается (рис. 22). Полученный результат, очевидно, свидетельствует о том, что перцолитовое включение прогревалось снаружи горячей кимберлитовой магмой на глубину около 1,5 см. На основании полученных данных можно утверждать, что в перцолитовом ядре температура не достигала и 600°C , тогда как на поверхности значительно превышала 1000°C , достигая, может быть, 1200°C .

Если воспользоваться номограммой (Lovering, 1938), то, считая ксенолит шаром и условно приняв температуру на его поверхности за 1200°C , а в центре — за 600°C , можно найти, что время прогрева ксенолита не превышало 1 мин. Это время можно принять за время поднятия ксенолита кимберлитовой магмой от места коренного залегания на глубине до современного уровня.

Большое внимание в мировой литературе уделено исследованию субкальциевых авгитов и пижонитов лунных пород. При условии, что кальций всегда находится в позиции M₂, определены коэффициенты распределения и соответствующие равновесные температуры.

Для клинопироксенов из обр. 10 003 и 10 044 ("Аполлон 11") получено $T_{\text{равн}} < 600^\circ\text{C}$ (Hafner, Virgo, 1970), что указывает на их медленное остывание. Для пижонитов из базальтов обр. 12 021 и 12 053 $T_{\text{равн}}$ равные $\sim 570^\circ$ и 670°C соответственно, свидетельствуют о более быстром охлаждении обр. 12 053 (Hafner, Virgo, Warburton, 1971).

Исследование образцов с "Аполлона-14" — 14310 и 14053 — проведено также в работе Шурмана (Schürrmann, Hafner, 1972).

Оценка $T_{\text{равн}}$ (600 — 700°C) для ортопироксена из базальта обр. 14310 указывает на его медленное остывание, соответствующее нахождению на глубине в несколько метров в теле достаточно большого размера (Schürrmann, Hafner, 1972).

Показано также более быстрое остывание пижонита из базальта обр. 14053 ($T_{\text{равн}} = 840^\circ\text{C}$), что связывается авторами с вто-

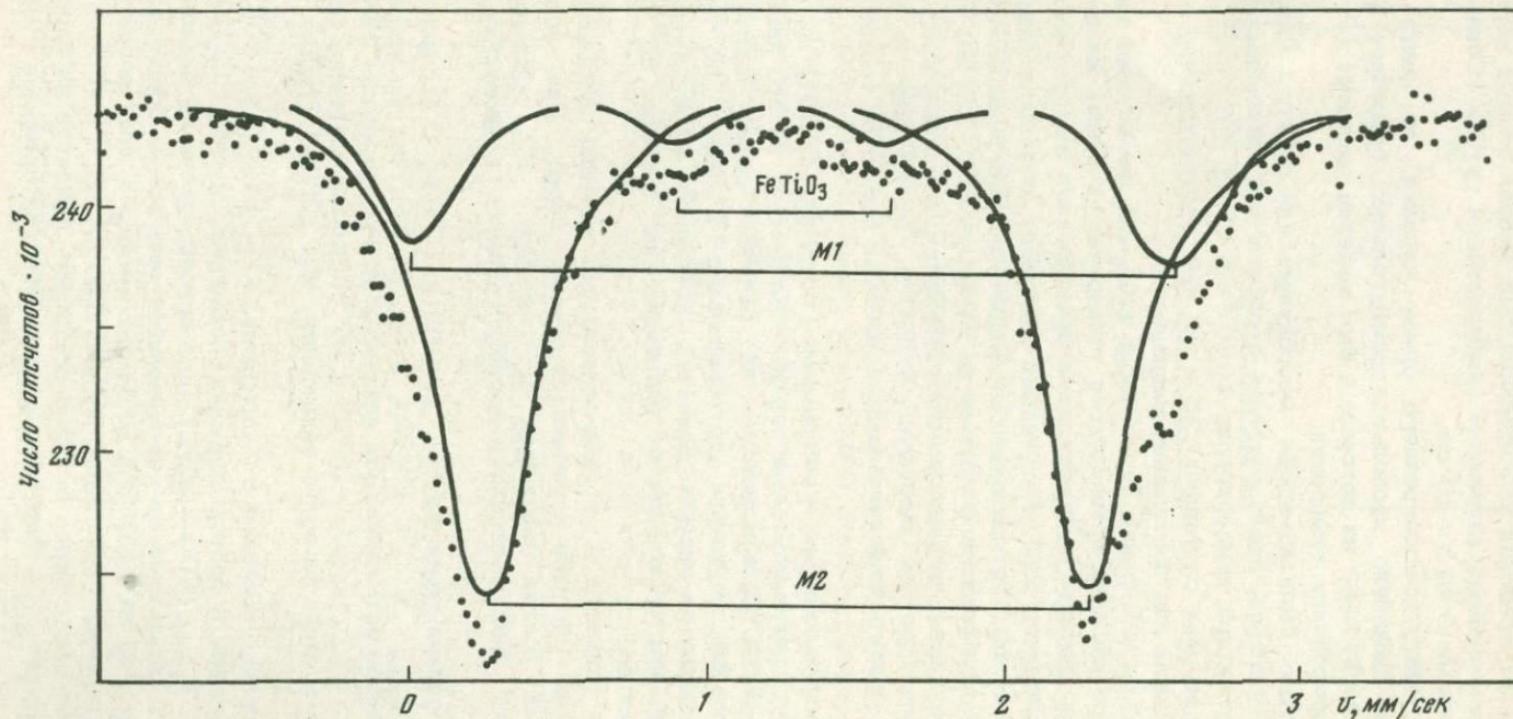


Рис. 21. Мессбауэровский спектр эвакрита Stannern (300°K)

Таблица 13

Результаты обработки ЯГР-спектров ортопироксенов из перцолитового жельвака в трубке "Обнаженная"

Расстояния до контак- та с кимак- литом	Ширина линии	Химический сдвиг		Квадрупольное расщепление		Доля ионов Fe^{2+} в M1, %
		M1	M2	M1	M2	
5 мм	$0,402 \pm 0,001$	$1,390 \pm 0,022$	$1,392 \pm 0,001$	$3,203 \pm 0,016$	$2,236 \pm 0,001$	$28,37 \pm 0,16$
14 мм	$0,397 \pm 0,002$	$1,365 \pm 0,008$	$1,393 \pm 0,002$	$3,325 \pm 0,008$	$2,249 \pm 0,002$	$21,87 \pm 0,30$
23 мм	$0,448 \pm 0,002$	$1,418 \pm 0,009$	$1,357 \pm 0,001$	$3,214 \pm 0,009$	$2,297 \pm 0,002$	$17,83 \pm 0,33$
42 мм	$0,435 \pm 0,003$	$1,430 \pm 0,009$	$1,396 \pm 0,002$	$3,161 \pm 0,012$	$2,237 \pm 0,002$	$17,62 \pm 0,46$
-	$0,379 \pm 0,002 *$	$1,375 \pm 0,008$	$1,378 \pm 0,002$	$3,174 \pm 0,002$	$2,225 \pm 0,001$	$20,54 \pm 0,33$
-	$0,462 \pm 0,012 **$	$1,408 \pm 0,033$	$1,387 \pm 0,010$	$3,183 \pm 0,036$	$2,261 \pm 0,011$	$24,02 \pm 1,51$
-	$0,515 \pm 0,002 ***$	$1,398 \pm 0,020$	$1,417 \pm 0,020$	$2,966 \pm 0,020$	$2,183 \pm 0,020$	$28,05 \pm 0,41$

* Прогретый до 621°C

** Прогретый до 800°C

*** Прогретый до 1000°C

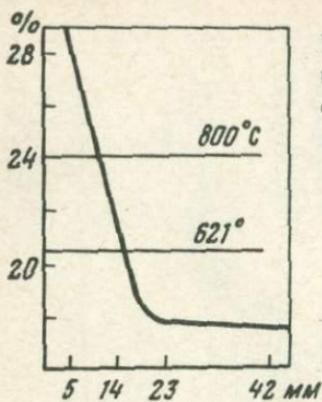


Рис. 22. Степень упорядочения Fe^{2+} , Mg в энстатите (% Fe^{2+} в M1) на разных расстояниях от поверхности лерцолитового жилья

личным ударным воздействием. Те же результаты получены методом рентгеновской спектроскопии (Gose, Walter, 1972).

Катионное упорядочение в амфиболах

К основным породообразующим минералам относятся также ленточные силикаты — амфиболы, состоящие из непрерывных лент или полос из кремнекислородных третраэдров, связанных между собою катионами. Их состав и структура еще более сложные, чем у пироксенов. Они образуют две модификации — ромбическую, к которой относится антофиллит $(\text{Fe}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, и моноклинную: серия куммингтонит — грюнерит $(\text{Fe}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, актинолиты

$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ и роговые обманки $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Кристаллическую структуру куммингтонита исследовал Гоус (Ghose, 1961). В элементарной ячейке амфиболов двухвалентные катионы занимают четыре кристаллографически неэквивалентные позиции: M1, M2, M3 и M4, находящиеся в соотношении 2:2:1:2. Позиции M1, M2 и M3 близки к конфигурации правильного октаэдра, а октаэдры M4 сильно искажены (рис. 23).

Мессбауэровские спектры амфиболов измерены впервые Бенкрофтом, Меддоком и Бэрнсом (Bancroft et al., 1967), а позднее другими исследователями (Hafner, Ghose, 1971; Ghose, Weidner, 1972; Барабанов, Томилов, 1973; и др.). В мессбауэровских спектрах Fe^{2+} в позициях M1, M2 и M3 проявляется в виде одного неразрешенного дублета, второй внутренний дублет принадлежит Fe^{2+} в октаэдрах M4 (рис. 24). Распределение железа по неэквивалентным позициям упорядоченное с преимущественным вхождением железа в наиболее искаженный октаэдр M4. Для железа в этом октаэдре наблюдается меньший химический сдвиг (Hafner, Ghose, 1971), указывающий на большую ковалентность связи FeO .

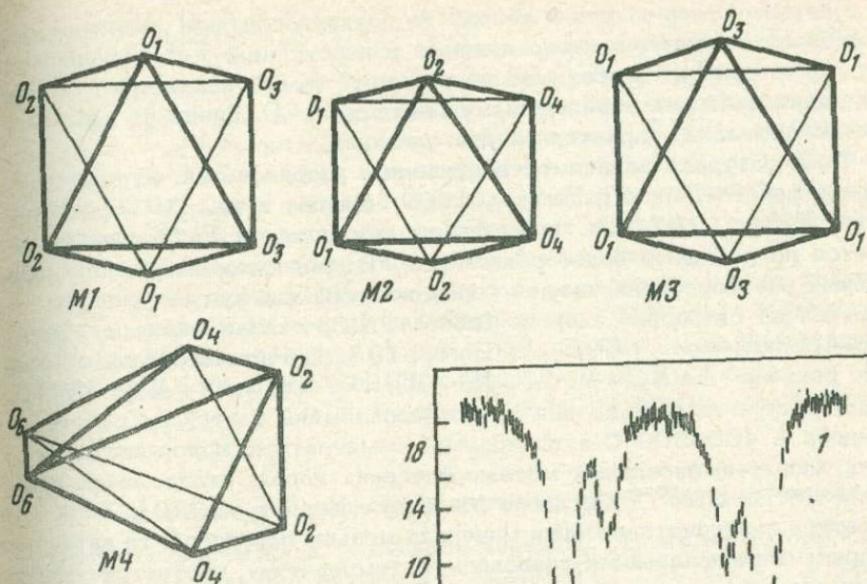


Рис. 23. Кислородные октаэдры в амфиболах

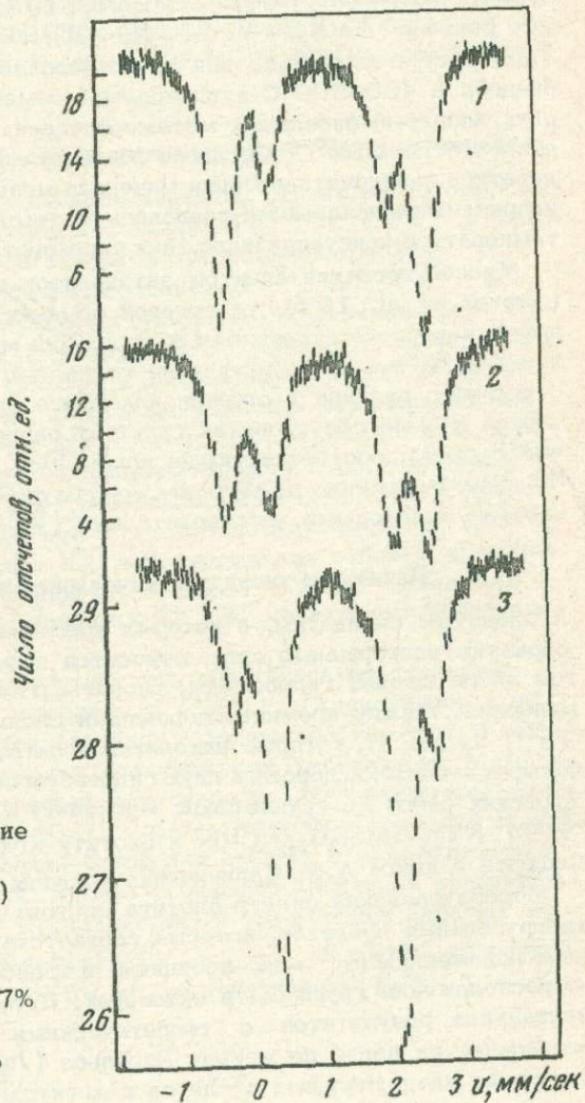


Рис. 24. Мессбауэровские спектры амфиболов (Баранов, Томилов, 1973)

- 1 - куммингтонит с 77,1% $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;
- 2 - куммингтонит с 43,7% $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;
- 3 - автофиллит с 28,5% $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Поэтому распределение железа по неэквивалентным позициям в амфиболах аналогично распределению в пироксенах: Fe^{2+} предпочитает октаэдр M4, наибольший по размеру, самый искаженный и обладающий наиболее ковалентными связями Fe—O. Здесь не наблюдается аномалии, характерной для оливинов.

Температурная зависимость степени упорядочения изучалась в ряде работ (Bancroft, Burns, 1969; Ершова и др., 1970; Schürgmann, Hafner, 1971). С повышением температуры Fe^{2+} распределяется по позициям более равномерно. В предположении модели идеальных растворов для каждой серии позиций для куммингтонитов определена свободная энергия Гиббса $-\Delta G^\circ$, оказавшаяся равной 3,6–4,1 ккал/моль (Ghose, Weidner, 1972). Рассматривали обменную реакцию $\text{Fe}(\text{M}4) + \text{Mg}(\text{M}1 + \text{M}2 + \text{M}3) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{M}1 + \text{M}2 + \text{M}3) + \text{Mg}(\text{M}4)$. Температура замораживания катионного обмена в этой же работе оценена в 400–500°C и определены температуры кристаллизации двух хлорит-амфибольных метаморфических пород, оказавшиеся равными 265 и 290°C. Согласно Миллеру (Mueller, 1970), если температура перекристаллизации минерала меньше пороговой, то катионное упорядочение показывает равновесную температуру, соответствующую температуре кристаллизации (или перекристаллизации) породы.

Мессбауэровские спектры актинолитов исследованы в работе (Greves et al., 1971), а роговой обманки К.К. Христофоровым и другими исследователями (1973¹). Для моноклинных пироксенов позиции M4 заняты практически полностью ионами кальция, вследствие чего разница в степени искажения других позиций увеличивается и в мессбауэровских спектрах разрешаются три квадрупольных дублета, соответствующие ионам Fe^{2+} в позициях M1, M2 и M3. Монтмориллониты методом мессбауэровской спектроскопии изучены некоторыми исследователями (Malathi et al., 1968).

Катионное упорядочение в слоистых силикатах

К слоистым силикатам, в которых кремнекислородные тетраэдры образуют непрерывные слои, относится широкий круг минералов, в том числе слюды, гидрослюды, хлориты, глинистые и серпентиновые минералы. Между кремнекислородными слоями расположены катионы Fe^{2+} , Mg или Al, которые находятся в октаэдрическом окружении из четырех атомов кислорода и двух гидроксильных групп. Обзор мессбауэровских работ по группе слюд: мусковиту $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, флогопиту $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ и биотиту $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ приведен в книге А.М. Калиниченко и других исследователей (1973).

Мессбауэровский спектр биотита состоит из двух наложившихся квадрупольных дублетов, которые соответствуют двум неэквивалентным положениям Fe^{2+} — цис-позициям и транс-позициям — относительно расположения групп OH в октаэдрах. Путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими расчетами градиентов электрических полей по методу Ингальса (Ingalls, 1964) сделано отнесение квадрупольных дублетов в спектрах биотитов (Польшин

и др., 1972; Польшин, Матяш, 1973) и других слюд. Большой квадрупольный дублет приписан железу в цис-октаэдре, меньший — в транс-октаэдре. Отмечено упорядоченное распределение ионов Fe^{2+} и Mg по цис- и транс-октаэдрам с преимущественным вхождением Fe^{2+} в цис-октаэдры. Заселенность цис- и транс-октаэдров связывается с процессами выветривания и окисления при нагревании; таким образом, показана перспективность определения характера геохимических процессов на основании изучения распределения железа по неэквивалентным позициям и алюмосиликатах.

Подробное исследование глауконитов — минералов класса гидрослюд — описано в IV главе настоящей книги. Спектры серпентинов измерены в работах Вирго (Virgo, 1971/1972); Т.В. Малышевой, В.И. Грачева, Чашукина (1975) и других геологов, хлоритов — в работах В.И. Грачева, Т.В. Малышевой (1975) и В.Ф. Белова и других геологов (1974).

Катионное упорядочение в минералах серии людвигит-вонсенит

Людвигиты относятся к безводным боратам, структуру которых составляют кислородные октаэдры с ионами Fe^{2+} , Mg и Fe^{3+} в центре, связанные между собой плоскими треугольниками бора.

В минералах серии людвигит-вонсенит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Sn}^{4+})\text{BO}_3\text{O}_2$, согласно рентгеноструктурным исследованиям И. Такеучи (Takeuchi, 1950), а позднее А.А. Бровкина (Бровкин и др., 1963) и В.И. Мокеевой (1968) в элементарной ячейке двухвалентные катионы занимают три кристаллографически неэквивалентные позиции — M1, M2 и M3 — с кратностью 2:4:2 (рис. 25). В двух последних работах обнаружена упорядоченность в распределении катионов Fe^{2+} и Mg по этим позициям. По данным В.И. Мокеевой (1968) в магнезио-людвигите ($f = 7,5\%$) двухвалентное железо замещает магний в позиции M3, в то время как в более железистых разностях этих минералов ($f = 30,81$ и 97%) дальнейшее замещение Mg на Fe^{2+} в позициях M1 и M2 происходит более или менее статистически.

Впервые мессбаузеровские спектры людвигитов из коллекции С.М. Александрова были измерены в 1967 г. (Александров и др., 1967). Исследование пяти образцов с железистостью¹ от 5 до 48% проводили на мессбаузеровском спектрометре, работающем в амплитудном режиме с регистрацией импульсов на 100-канальном амплитудном анализаторе АИ-100-1. Спектры образцов состояли из трех линий, которые представляли собой два дублета с наложившимися низкоскоростными пиками. Дублет с большей величиной квадрупольного расщепления ($\Delta = 2,22$ мм/сек) и химическим сдвигом $\delta = 1,12$ мм/сек обусловлен Fe^{2+} , а с меньшей величиной $\Delta = 1,09$ мм/сек и $\delta = 0,59$ мм/сек обусловлен Fe^{3+} (Δ и δ

¹ $f = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}}$ мол. %.

приведены для обр. КЮ-О1). По мере увеличения железистости образца наблюдается заметное увеличение правого пика квадрупольного дублета, принадлежащего Fe^{2+} . Из-за недостаточной разрешающей способности установки, неэквивалентные позиции Fe^{2+} , не идентифицированы.

После ряда усовершенствований (Ермаков и др., 1969), введенных в схему мессбауэровского спектрометра, позволивших измерять любой выделенный участок спектра с желаемой точностью, предпринято дальнейшее исследование людвигитов с привлечением образцов с большей железистостью вплоть до $f = 80\%$.

Увеличение разрешающей способности установки позволило разрешить неэквивалентные позиции Fe^{2+} . Большое количество измеренных образцов (11) дало возможность получить полную картину распределения железа по позициям M1, M2 и M3. В первую очередь, железо входит в позицию M3, а затем практически статистически распределяется по позициям M1 и M2 (рис. 26). В людвигитах наблюдается та же аномалия, что и в оливинах. Большой ион железа предпочитает самый маленький октаэдр M3. Среднее расстояние металл – кислород в октаэдрах M1 и M2 изменяется от 2,09 до 2,14 Å, а в M3 – от 2,07 до 2,10 Å с увеличением содержания Fe^{2+} , так что расстояние в октаэдрах M1, M2 приблизительно на 0,03 Å больше чем в M3. Кроме того, октаэдр M3 наиболее правильный из всех трех. Степень искажения (отношение наибольшего расстояния Me – O к наименьшему) для M3 равно 1,01; для M2 – 1,09 и для M1 – 1,045 (Мокеева, 1968; Мокеева, Александров,

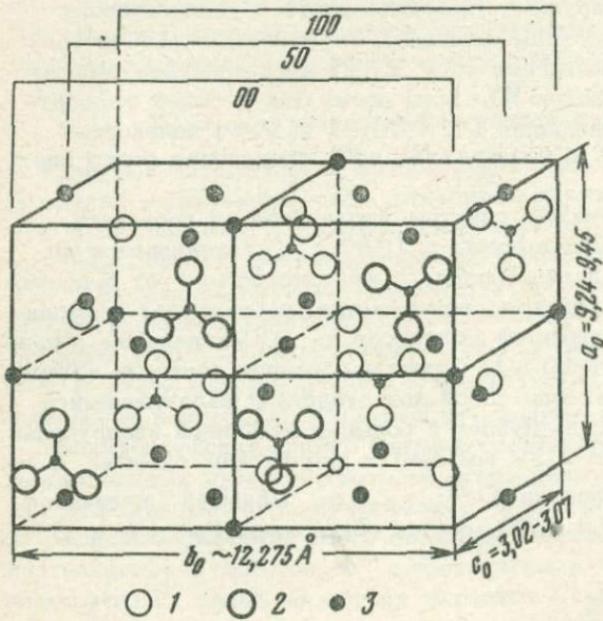


Рис. 25. Элементарная ячейка людвигитов

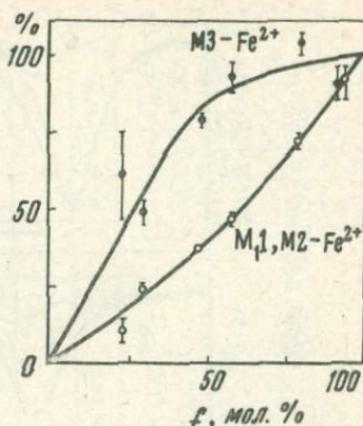
1 – Mg^{2+} , Fe^{2+} ,
 Mn^{2+} ; 2 – O; 3 – V

Рис. 26. Относительное количество Fe^{2+} в позициях M1, M2 и M3 для различной железистости образца

1969). Эти обстоятельства позволили сделать вывод (Malysheva, Yermakov et al., 1971), что структурный и размерный факторы не играют определяющей роли при изоморфных замещениях, и высказать предположение об определяющей роли характера химических связей в этом процессе. Очевидно, ионность связи железа в позиции M3 отличается от ионности его связи в позициях M1 и M2.

Для экспериментального подтверждения этого положения было продолжено исследование мессбауэровских спектров людвигитов на временнобом мессбауэровском спектрометре с 512-канальным анализатором импульсов типа L P4050. Для уточнения величин химических сдвигов в каждой из структурно неэквивалентных позиций обработка мессбауэровских спектров осуществлялась методом наименьших квадратов на ЭВМ-Зм (Кураш, Урусов и др., 1972).

Расчеты проводили, исходя из предположения, что ширина линий дублетов квадрупольных расщеплений для Fe^{2+} в различных позициях одинакова, величина резонансного поглощения для Fe^{3+} и Fe^{2+} во всех позициях одинакова, а интенсивности линий дублетов Fe^{2+} попарно равны. Все измерения проводили при комнатной температуре. В результате было уточнено отнесение линий поглощения железа к соответствующим позициям структуры. На рис. 27 приведены спектры обр. В-195 ($f = 7,5\%$) и В-0264 ($f = 92,5\%$). На рисунке отчетливо видны дублеты, принадлежащие Fe^{2+} в позиции M3 для обоих образцов, а для обр. В-0264 появляется дублет, обусловленный нахождением Fe^{2+} в позициях M1 и M2. В табл. 14 приведены параметры мессбауэровских спектров людвигитов, из которых видно, что величина химического сдвига δ меньше для позиции M3 примерно на 0,1 мм/сек. Это так же, как и для позиции M1 в оливинах, обусловлено меньшей ионностью связи железа в позиции M3. Ширина линий поглощения для Fe^{3+} больше, чем для Fe^{2+} . Уширение линий обусловлено тем, что распределение Fe^{2+} и Mg в соседних октаэдрах неравномерное. Поэтому с увеличением f ширина линии уменьшается. Квадрупольное расщепление Δ для Fe^{3+} и Fe^{2+} с увеличением железистости падает, что для Fe^{3+} связано с уменьшением искажения кислородного октаэдра. С увеличением f химический сдвиг для Fe^{3+} увеличивается, а для Fe^{2+} остается практически постоянным. Увеличение δ для Fe^{3+} может быть связано с компенсацией дефицита отрицательного заряда со-



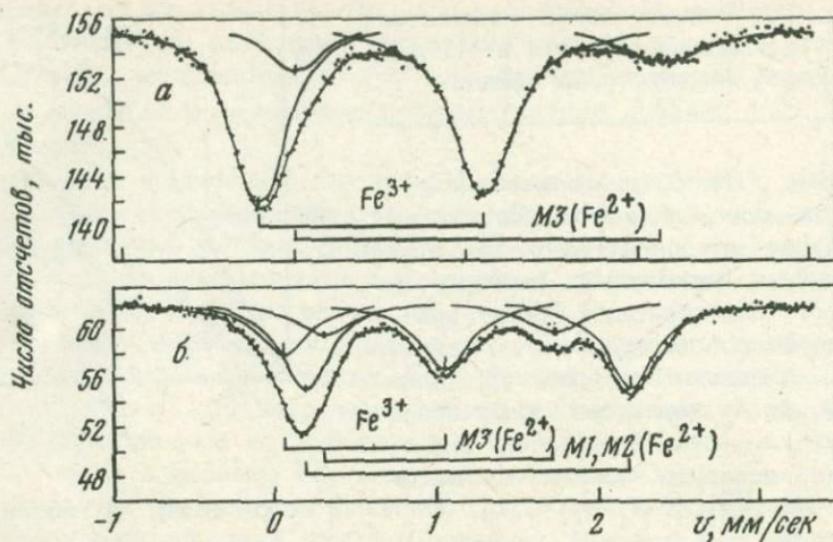


Рис. 27. Мессбауэровские спектры людвигитов, измеренные на временном мессбауэровском спектрометре

а - $f = 75$ мол.%; б - $f = 92,5$ мол.%

седних атомов кислорода, который образуется при замене более электроположительного магния на более электроотрицательный Fe^{2+} .

Интерпретация изомерного сдвига по Денону (Danon, 1968) дает для разности эффективных зарядов железа в позициях M1 + M2 и M3 значение $\sim 0,05$ (около 0,2 заряда электрона).

Коэффициент распределения K, полученный на основании экспериментальных площадей мессбауэровских спектров, дает значение свободной энергии $\Delta G = -2,4 \pm 0,4$ ккал/моль (табл. 14). Для учета в ΔG энтропийных членов, зависящих от температуры, этот образец отжигали при 1050°K в откаченной ампуле ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.). В результате отжига упорядочение уменьшилось и ΔG увеличилось до $\sim 1,6$ ккал/моль. Пренебрегая энергиями смешения, в отдельных положениях получаем $\Delta H = -3,9$ ккал/моль. Расчет различных вкладов в эту величину, проведенный аналогично расчетам для оливина, дал следующие результаты: $\Delta U(\Delta R) = 1$ ккал/моль, $\Delta U(\Delta E) = -6$ ккал/моль, $\Delta U(\Delta \eta) \approx 0,5$ ккал/моль. В результате $\Delta U_{\text{расч}}$ составляет $-4,5$ ккал/моль, что не сильно отличается от значения $-3,9$ ккал/моль и свидетельствует о том, что основной причиной предпочтения железом позиции M3 является различие в химических связях.

Теоретические расчеты, выполненные недавно Р.М. Минеевой (Минеева, 1973, 1974) для кристалло-химических потенциалов в различных структурно-неэквивалентных позициях, хорошо согласуются с приведенными данными.

Таблица 14

Параметры мессбауэровских спектров людвигитов

Образец	f , %	Fe^{2+}					
		M1 + M2			M3		
		δ , мм/сек	Δ , мм/сек	n , %	δ , мм/сек	Δ , мм/сек	n , %
CO-04	5	-	-	-	$1,077 \pm 0,030$	$2,24 \pm 0,07$	20 ± 10
B-195	7,5	-	-	-	$1,092 \pm 0,015$	$2,190 \pm 0,015$	30 ± 15
TK-01	23	$1,120 \pm 0,035$	$2,29 \pm 0,08$	$10 \pm 4,5$	$1,092 \pm 0,016$	$2,06 \pm 0,05$	60 ± 14
B-0666	30	$1,125 \pm 0,015$	$2,17 \pm 0,04$	$23,5 \pm 1,5$	$1,055 \pm 0,015$	$1,775 \pm 0,045$	49 ± 4
KЮ-01	48	$1,162 \pm 0,008$	$2,175 \pm 0,025$	38 ± 1	$1,075 \pm 0,007$	$1,74 \pm 0,02$	$78,5 \pm 2,5$
B-048	58	$1,145 \pm 0,009$	$2,11 \pm 0,02$	46 ± 2	$1,030 \pm 0,008$	$1,66 \pm 0,02$	93 ± 5
B-0270/1	80	$1,184 \pm 0,004$	$2,085 \pm 0,01$	$72,5 \pm 1,5$	$1,035 \pm 0,005$	$1,500 \pm 0,015$	$103,5 \pm 3,5$
B-0264	92,5	$1,202 \pm 0,006$	$2,015 \pm 0,015$	$90,5 \pm 5$	$1,033 \pm 0,010$	$1,42 \pm 0,03$	$91 \pm 5,5$

Образец	f , %	Fe^{2+}		Fe^{3+-}	
		Γ , мм/сек	δ , мм/сек	Δ , мм/сек	Γ , мм/сек
CO-04	5	$0,360 \pm 0,006$	$0,451 \pm 0,006$	$1,31 \pm 0,02$	$0,360 \pm 0,006$
B-195	7,5	$0,302 \pm 0,012$	$0,456 \pm 0,002$	$1,31 \pm 0,02$	$0,360 \pm 0,005$
TK-01	23	$0,386 \pm 0,005$	$0,500 \pm 0,005$	$1,340 \pm 0,015$	$0,386 \pm 0,005$
B-0666	30	$0,338 \pm 0,010$	$0,528 \pm 0,010$	$1,275 \pm 0,015$	$0,362 \pm 0,008$
KЮ-01	48	$0,326 \pm 0,008$	$0,529 \pm 0,005$	$1,235 \pm 0,010$	$0,353 \pm 0,006$
B-048	58	$0,308 \pm 0,010$	$0,532 \pm 0,008$	$1,170 \pm 0,015$	$0,325 \pm 0,009$
B-0270/1	80	$0,284 \pm 0,005$	$0,557 \pm 0,004$	$1,04 \pm 0,01$	$0,332 \pm 0,006$
B-0264	92,5	$0,336 \pm 0,008$	$0,565 \pm 0,005$	$1,00 \pm 0,01$	$0,327 \pm 0,013$

МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Постановка вопроса

Распределение железа между сосуществующими минералами (межкристаллическое равновесие) так же, как и катионное упорядочение (внутрикристаллическое равновесие), может дать сведения о равновесных температурах (Перчук, 1970). К настоящему времени существует достаточное количество гео- и космотермометров, основанных на химических, оптических и рентгеновских исследованиях распределения как основных элементов (Fe , Mg , Ca , Mn , Si), так и следовых элементов между сосуществующими минеральными фазами.

Например, распределение Fe^{2+} и Mg между существующими орто- и клинопироксенами в обычных хондритах показывает, что температуры равновесия находятся в пределах $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$ (Binus, 1970; Bunch, Olson, 1973; Bunch et al., 1972).

Определение фазовых взаимодействий в системе $MgS\text{--}MnS$ -- показывает, что все энстатитовые хондриты образовались в интервале температур $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Равновесие между оливином и пироксеном в хондрите Timmersoi (L 5) соответствует $T \sim 850^{\circ}\text{C}$ (Smith et al., 1972).

Железные метеориты

Одной из вех изучения метеоритного вещества является исследование условий образования железных метеоритов. Железные метеориты — вторая крупная группа метеоритов после хондритов. Они состоят из железо-никелевого сплава, представленного двумя минералами — камаситом (α -железо) и тэнитом (γ -железо). Балки камасита и тэнита ориентированы параллельно октаэдрическим плоскостям и образуют так называемую видманштеттенову структуру, т.е. систему балок, пересекающихся в нескольких направлениях. Для развития видманштеттевой структуры требуется чрезвычайно медленное охлаждение метеорита. Камасит содержит всегда 5–7% никеля; количество никеля в тэните может колебаться, от нескольких процентов до $\sim 60\%$.

Фазовая диаграмма тэнит — камасит хорошо изучена (Hansen, 1958), и из нее видно (рис. 28), что состав тэнита очень чувствителен к температуре, что делает этот минерал исключительно эффективным космотермометром. Здесь мы имеем полное право говорить именно о космотермометре, так как камасит и тэнит найдены только в метеоритах. Обычно тэнит образует балки, в которых количество никеля на краях больше, чем в середине. Однако при увеличении количества никеля в метеорите ширина тэнитовых балок уменьшается и количество никеля в центре кристалла приближается к количеству никеля на краях. Проведены расчеты скорости охлаждения железных метеоритов в зависимости от соотношения размера тэнитовых балок и содержания никеля в тэните (Wood, 1967) (рис. 29).

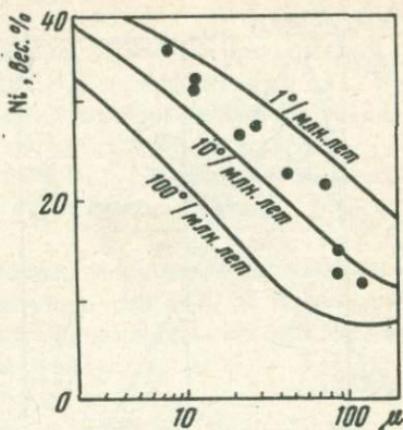
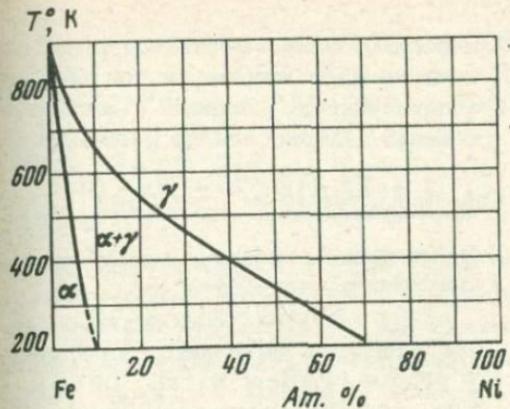


Рис. 28. Диаграмма состояния для бинарного сплава Fe - Ni (Hansen, 1958)

Рис. 29. Соотношение между составом (содержанием никеля в центре) и размером тэнитовых кристаллов в железных метеоритах (Wood, 1964)

Кривые — теоретические соотношения, вычисленные для гипотетических сплавов, охлаждающихся с различной скоростью ($^{\circ}\text{C}$, млн. лет) (Wood, 1967)

Черными точками нанесены значения для метеорита Toluca, для которого получена скорость охлаждения $\sim 4^{\circ}\text{C}$ в миллион лет (в интервале температур $600\text{--}300^{\circ}\text{C}$), что примерно соответствует центру планеты радиусом ~ 100 км.

Из сказанного ясно, насколько важно определение количества никеля в тэните в железных метеоритах, или, что то же самое, количественное соотношение между камаситом и тэнитом. Общее количество никеля легко определяется при помощи химического анализа. Количество никеля в тэните обычно определяется при помощи микрорентгеновского анализа, но для богатых никелем атакситов этот способ непригоден, так как тэнитовые балки становятся уже разрешающей способности прибора $1\text{--}10 \text{ \AA}$. Поэтому возникла задача выяснить возможность использования для этих целей мессбауэровской спектроскопии. Железо-никелистые сплавы дают в мессбауэровских спектрах шесть линий зеемановского магнитного расщепления, величина которого зависит от количества никеля (рис. 30) (Джонсон и др., 1962). Однако в работе (Левский и др., 1966), где исследовались каменные метеориты, было отмечено, что использование этой диаграммы для определения количества никеля в железной фазе некорректно из-за неоднозначной зависимости внутреннего магнитного поля от состава. Вероятно, расхождения с данными химического анализа, полученными авторами для железной фазы метеоритов Саратов

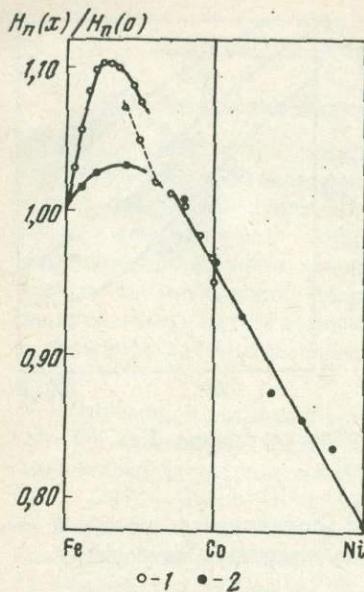


Рис. 30. Зависимость магнитного поля на ядре железа от состава сплава железо - никель и железо - кобальт (Джонсон и др., 1962)

1 - Fe - Co; 2 - Fe - Ni

и Кунашак, связано с присутствием заметного количества кобальта.

Впервые мессбауэровские спектры железных метеоритов измерены в работе (Lafleur et al., 1968), где показано отсутствие влияния ударных эффектов на вид спектров.

В работе (Мальшева, Шевалеевский, Швагерев, 1974) измерены мессбауэровские спектры железных метеоритов различных групп, отличающиеся по количеству содержания никеля: гексаэдрит Гресск

(Кваша, 1962) с содержанием 5,80% Ni и 0,43% Co (Дьяконова, Харитонова, 1960), состоящий исключительно из камасита; гексаоктаэдрит Сихотэ-Алинь (Янель, 1965), состоящий в основном из

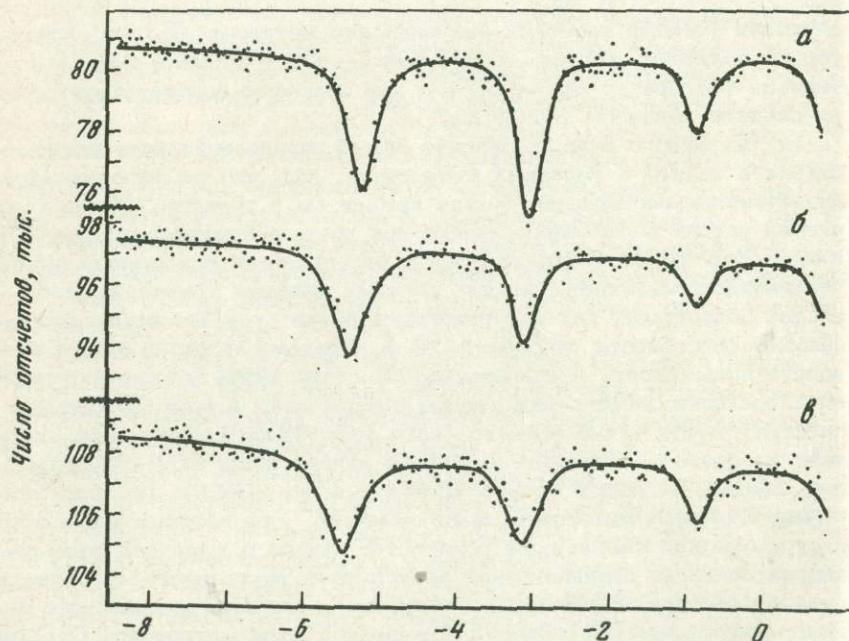
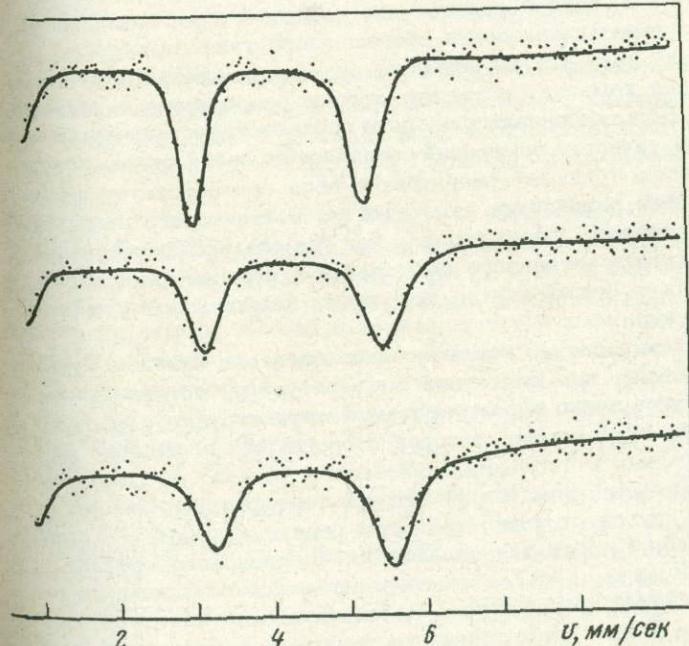


Рис. 31. Мессбауэровские спектры метеоритов Чинге и Сихотэ-Алинь и чистого металлического железа ($T_{изм} = 300^{\circ}\text{K}$)

камасита с примесью 0,4% тэнита (Янель, 1963) и содержащий 6,00% Ni и 0,47% Co (Дьяконова, 1958); октаэдрит Toluca (8,1% Ni) (Moor et al., 1969) и богатые никелем атакситы Чинге (Заварицкий, Кваша, 1952), включающие 16,6% Ni и 0,55% Co (Lewis, 1971) и Santa Catharina (33,69% Ni) (Дьяконова, Харитонова, 1963) с микроктаэдритовой структурой (Кваша и др., 1969).

При мессбауэровских измерениях железо метеорита напиливалось для получения тонкого порошка и отжигалось при 800°C в вакууме ($\sim 10^{-3}$ мм рт.ст) для снятия напряжений, возникающих при механическом воздействии. Поглотители приготавливали из расчета 5–10 мг железа на 1 см^2 (общая площадь образца 4 см^2). Результаты измерений обрабатывали на ЭВМ БЭСМ-3 и БЭСМ-4 методом наименьших квадратов. На рис. 31 представлены спектры метеоритов Сихотэ-Алинь и Чинге и чистого металлического железа. Измерения проводили при комнатной температуре. Хорошо видно, что магнитная сверхтонкая структура различается для приведенных трех образцов. Расстояния между крайними пиками меньше всего для металлического железа, немного больше для метеорита Сихотэ-Алинь и еще больше для метеорита Чинге. Это обусловлено присутствием различного количества никеля в составе железных метеоритов, что согласуется с ходом зависимости магнитного поля на ядре железа



а - металлическое железо; б - метеорит Сихотэ-Алинь;
в - метеорит Чинге

от состава железо-никелевого сплава (см. рис. 30). При увеличении количества никеля поле на ядре железа сначала увеличивается и начинается падение только тогда, когда количество никеля начинает превышать $\sim 40\%$. Однако точность определения количества никеля в железных метеоритах по величине магнитного поля, как говорилось, невелика из-за присутствия заметных количеств кобальта, который сильно влияет на магнитное поле.

Результаты измерения мессбауэровских спектров метеоритов представлены в табл. 15.

Ширина линии мессбауэровского спектра Г характеризует однородность ближайшего окружения железа в сплаве. Видно, что самая узкая линия 0,45 мм/сек — у метеорита Гресск, имеющего наиболее однородное строение. Она немногим больше, чем у чистого металлического железа. Линия у метеорита Сихотэ-Алинь шире, чем у метеорита Гресск. Линия у метеорита Чинге уширена примерно в полтора раза, что обусловлено присутствием в его составе заметного количества тэнита.

Возникает вопрос, можно ли в мессбауэровских спектрах железных метеоритов обнаружить отдельно линии сверхтонкого расщепления для камасита и тэнита. Для решения этой задачи был использован метеорит Toluca обр. № 142 с содержанием никеля 8,1% (с пентами тэнита).

Для лучшего разрешения двух сверхтонких структур проводили обогащение образца тэнитом. Мелко напиленный и отожженный образец растворяли в серной кислоте для частичного растворения камасита. Результаты измерения обогащенного тэнитом образца представлены на рис. 32, из которого видно, что сверхтонкие поля, соответствующие камаситу и тэниту, хорошо разрешились в области крайних пиков. Большее сверхтонкое поле соответствует железу камасита и в пределах точности измерений совпадает со сверхтонким полем метеорита Гресск. Меньшее сверхтонкое поле соответствует железу в тэните. Факт разделения камаситового и тэнитового сверхтонких полей заслуживает внимания, так как прямое экспериментальное определение относительного содержания в образце камасита и тэнита может быть использовано для оценки тепловой истории железного метеорита.

Мессбауэровский спектр исключительно богатого никелем атакита Santa Catharina при комнатной температуре представляет собой неразрешенную плохо выраженную магнитную структуру (рис. 33, 1). Это может быть обусловлено, с одной стороны, очень малыми размерами камаситовых и тэнитовых кристаллов ($< 200 \text{ \AA}$) (поэтому они частично парамагнитны при комнатной температуре; Housley et al., 1972), с другой стороны, наличием релаксационных процессов, которые наблюдаются для сплавов Fe-Ni инварного состава (34–40% Ni) (Исаков, 1967). Поэтому дальнейшие исследования проводили при низкой температуре. Мессбауэровские спектры метеоритов Гресск, Toluca (обогащенного тэнитом) и Santa Catharina,

Таблица 15

Результаты измерения мессбауэровских спектров
метеоритов

Метеорит	Тип	$\frac{H_{eff}}{H_{eff} Fe}$	Ширина ли- ний Г, мм/сек	Количество никеля	
				рентгенов- ский ана- лиз	messbau- эрвские измере- ния
Гресск	Гексаэдрит	1,028	$0,45 \pm 0,01$	(5,8)	$6,5 \pm 5$
Сихотэ-Алинь	"	1,036	$0,48 \pm 0,01$	$6,3 \pm 0,2$	10 ± 5
Чинге	Богатый никелем атаксит	1,026	$0,65 \pm 0,01$	$14,8 \pm 0,4$	8 ± 5
Металли- ческое железо	Химически чистое	1,000	$0,42 \pm 0,01$	-	-

измеренные при температуре жидкого азота, приведены на рис.33, а-в.

Линии с бóльшей величиной магнитного расщепления совпадают с линиями метеорита Гресск и, следовательно, принадлежат железу в камасите, линии с меньшей величиной магнитного расщепления для метеорита Toluca и Santa Catharina обусловлены железом в тэните.

Линии тэнита метеорита Santa Catharina очень сильно уширены ($\Gamma = 1,93$ мм/сек) по сравнению с линиями камасита ($\Gamma = 0,55$ мм/сек для метеорита Гресск и $0,64$ мм/сек для метеорита Santa Catharina). Это говорит как о неоднородном локальном окружении атомов железа в тэните, так и о широком диапазоне значений магнитных сверхтонких полей на ядрах железа при различном количестве соседних ядер никеля. Величина магнитного поля на ядре железа H_{eff} в тэните метеорита Santa Catharina получена равной 297 ± 4 кэ при температуре жидкого азота.

По площади соответствующих линий сверхтонкого магнитного расщепления определено, что количество железа в камасите составляет $31 \pm 2\%$, а в тэните $69 \pm 2\%$. Если принять, что величины резонансного поглощения для тэнита и камасита равны, количество никеля в камасите составляет $n_k = (7 \pm 1\%)$, а общее количество никеля в металлической фазе $n_{k+m} = 32,4$ ат. %, то можно составить

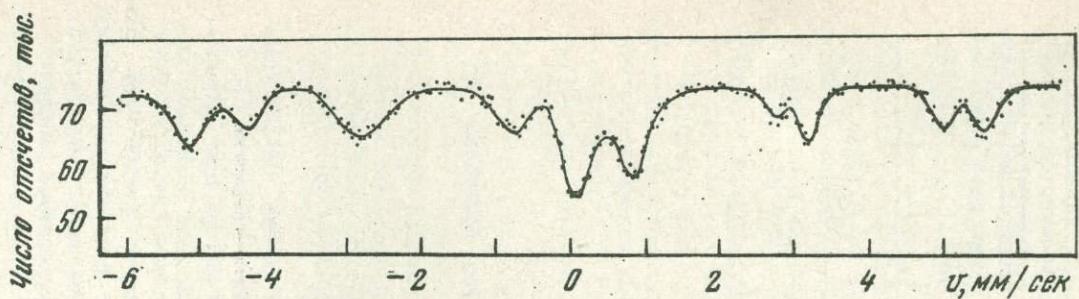


Рис. 32. Мессбауэровский спектр октаэдрита Toluca, обогащенного танталом ($T_{изм} = 300^{\circ}\text{K}$)

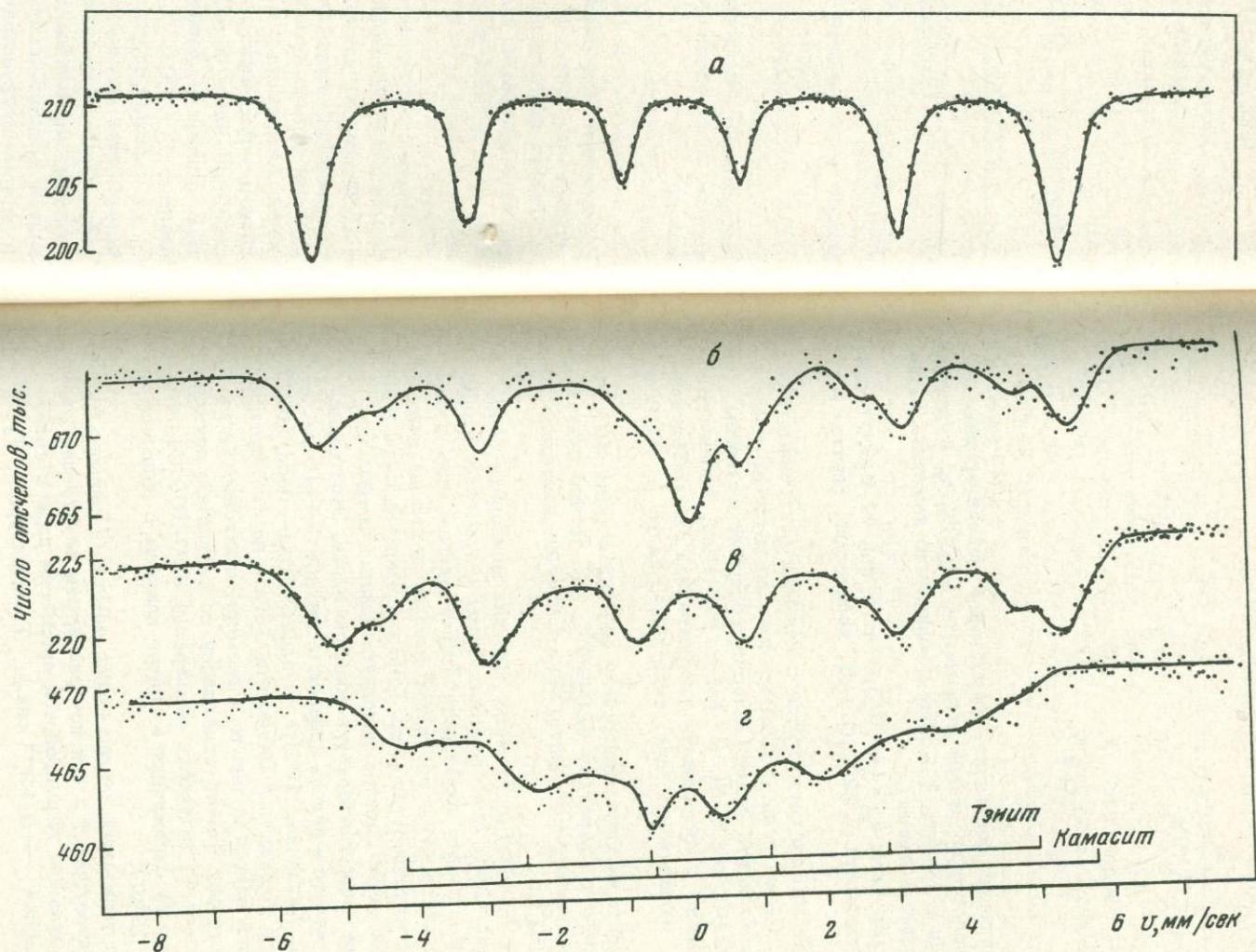


Рис. 33. Мессбауэровские спектры железных метеоритов:
а - Гресск (80°K); б - Toluca (80°C); в - Santa Catharina (80°K); г - Santa Catharina (300°K).

следующие уравнения:

$$\frac{s_k}{1+n_k} + \frac{s_m}{1-n_m} = N,$$

$$\frac{s_k n_k}{1-n_k} + \frac{s_m n_m}{1-n_m} = n_{k+m} N,$$

где s_k и s_m — площади соответствующих пиков мессбауэровских спектров, n_k — количество никеля в камасите ($7\pm1\%$), n_m — среднее количество никеля в тэните, N — общее количество камасита и тэнита (относительные единицы).

В результате получаем $n_m = (40,0\pm3,0)$ ат.%, или $41,8\pm3,0$ вес.% Ni. Количество камасита — $22\pm2,0$ ат.%, количество тэнита — $78,0\pm2,0$ ат.%.

Этот результат хорошо согласуется с данными рентгенометрического анализа (Кваша и др., 1969), согласно которым тэнит богатого никелем атаксита Santa Catharina содержит немногим больше, чем 40,80 вес.% Ni. В работе (Lovering, Andersen, 1965) при помощи электронного микронализа в метеорите Santa Catharina обнаружены две тэнитовые фазы с 31,8 и 46,1 вес. % Ni.

Если использовать фазовую диаграмму состояния (рис. 30), то получим равновесную температуру $420\pm20^{\circ}\text{C}$, т.е. можно считать, что медленное охлаждение метеорита Santa Catharina протекало до температуры $\leq 400^{\circ}\text{C}$.

Для метеорита Toluca H_{eff} меньше, чем для метеорита Santa Catharina (см. рис. 26). Это свидетельствует о том, что среднее содержание никеля в тэните октаэдрита Toluca меньше, чем в богатом никелем атаксите. Этот результат следует также из вида мессбауэровских спектров октаэдрита Toluca, измеренных при 300 и 80°K . В средней части спектра находится парамагнитный пик, который не исчезает при температуре жидкого азота. Этот характерно для сплавов железо — никель инварного состава (34—40 вес.% Ni) (Azano, 1969; Nakamura, 1968). В работе Вуда (Wood, 1967) определена скорость охлаждения метеорита Toluca по соотношению среднего содержания никеля в тэните и размера тэнитовых балок (см. рис. 20). Метеорит Toluca охлаждался со скоростью примерно 4°C в миллион лет (в интервале температур $600\text{--}300^{\circ}\text{C}$), что соответствует скорости охлаждения в центре планеты с радиусом ~ 100 км (Wood, 1967).

Средний размер тэнитовых частиц можно оценить (Johnson, Glasby, 1969) из температуры T_β , при которой времена флуктуации магнетизации τ равно времени Ларморовской прецессии ядра в сверхтонком магнитном поле ($\sim 2,5 \cdot 10^{-8}$ сек.). Температура T_β

для метеорита Santa Catharina составляет $\sim 310^{\circ}\text{K}$ (одинаковая для камасита и тэнита). Время флуктуации $\tau = \tau_0 e^{Kv/kT_b}$, где $\tau_0 \simeq 10^{-10}$ сек., v — объем частицы, а K — константа магнитной анизотропии. Для сплава Fe-Ni с 41,8 вес. % Ni $K = 10^4$ эрг/см³ (Бозорт, 1956). Средний размер тэнитовых частиц $\sim 200 \text{ \AA}$. Размер камаситовых частиц несколько больше: $\sim 260 \text{ \AA}$ ($K = 4 \cdot 10^5$ эрг/см³) (Вонсовский, Шур, 1948).

Если воспользоваться теоретическими кривыми (рис. 29), то получаем скорость охлаждения богатого никелем атаксита Santa Catharina равной 1° за 100 лет, что соответствует центру родильского тела радиусом ~ 100 м (Wood, 1967). Следовательно, железный метеорит Santa Catharina охлаждался значительно быстрее, чем октаэдрит Toluca.

ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И ПРОБЛЕМА ГЕОХРОНОЛОГИИ

Большая чувствительность параметров мессбауэровских спектров к локальному окружению атомов железа (ближний порядок) делает возможным фиксировать незначительные изменения в структуре минералов, которые находятся за пределами чувствительности других методов. Так, например, метод рентгеноструктурного анализа позволяет замечать изменения параметров решетки минерала, связанные с вариациями химического состава при изоморфных замещениях, но не в состоянии обнаружить возникновение подструктур (кластеров) ввиду их малых размеров и хаотичного распределения в минерале.

Мессбауэровская спектроскопия позволяет не только установить экспериментально наличие кластеров, но и оценить их размеры.

Система $MgO - Fe_{1-x}O$

Сложность строения вюстита обусловлена дефектностью его структуры, так как для сохранения валентного и зарядового баланса наличие вакансий должно компенсироваться переходом части атомов железа в трехвалентное состояние, т.е. состав вюстита можно изобразить формулой $Fe^{2+}_{1-3x} Fe^{3+}_{2x} O$, где O – катионная вакансия.

Прямые химические определения железа разных валентностей подтверждают это положение (Tikkanen, Makkonen, 1965). Предположено также, что дефекты (ваканси) образуют сегрегации различного размера – кластеры (Ария и др., 1956). Поэтому можно было ожидать, что при изоморфных замещениях (Fe^{2+} , Mg) распределение замещающих друг друга атомов будет отличаться от обычного статистического.

Мессбауэровские исследования этой системы проводили в следующих работах: Pipkorn, Leider, 1968; Leider, Pipkorn, 1968; Simikin et al., 1965; Валов, Каплин, 1969. При малых концентрациях Fe (< 0,1 ат.%) спектр поглощения выше 25°K представляет собой одиночную узкую линию ($\Gamma \sim 0,25$ мм/сек), что говорит о гомогенном окружении атомов железа в очень разбавленном растворе. Монокристаллы MgO с содержанием 1,5 и 18,3 вес.% Fe^{2+} при концентрациях Fe^{3+} 0,00 и 0,19 вес.% изучали в работе Симикина (Simikin et al., 1965). При малой концентрации Fe спектр состоял из одной линии ($\Gamma = 0,54$ мм/сек), а при больших содержаниях Fe обнаружено квадрупольное расщепление линии $\Delta = 0,63 \pm$

$\pm 0,005$ мм/сек, что авторы связывали с образованием кластеров размером 34–37 Å. В работе М.П. Валова и Д.Ф. Каплина (1969) исследован ряд соединений $MgO-Fe_{1-x}O$ с содержанием FeO от 10 до 50 мол.%. Авторы при $0 < x < 0,10$ не обнаружили необходимого количества трехвалентного железа и кластерного строения соединений.

В работе В.В. Кураша и других исследователей (1971) изучено 10 образцов системы с составом от 10 до 100 мол.% MgO при температуре 80,223 и 300°К. Мессбауэровский спектр, измеренный при 80°К, приведен на рис.34. Спектр состоит из двух дублетов с различной величиной квадрупольного расщепления и практически одинаковым химическим сдвигом (табл. 16). Наличие двух дублетов квадрупольного расщепления свидетельствует о двух неэквивалентных положениях Fe^{2+} в структуре $Fe_{1-x}O-MgO$. Дублет с большей величиной квадрупольного расщепления имеет меньшую ширину линии; поэтому авторы отнесли его к атомам Fe^{2+} , имеющим эквивалентное окружение, т.е. находящимся внутри кластеров, состоящих из атомов железа и кислорода и не имеющих соседних атомов Mg на расстоянии 1–1,5 Å. Большая величина квадрупольного расщепления в этом случае свидетельствует о меньших искажениях кислородных октаэдров (Ingalls, 1964). Кроме того, количество атомов Fe^{2+} в этом положении возрастает с увеличением концентрации $Fe_{1-x}O$ в растворе, что можно связать с увеличением размеров кластера.

Дублет с меньшим квадрупольным расщеплением имеет большую ширину линии и, по-видимому, включает все атомы железа, имеющие неэквивалентное окружение и представляющие собой пограничную область кластера. Количество железа, находящегося на границе кластера, уменьшается с увеличением концентрации $Fe_{1-x}O$.

Таким образом, наличие двух неэквивалентных положений железа в магнезиовистите – прямое экспериментальное доказательство его кластерного строения.

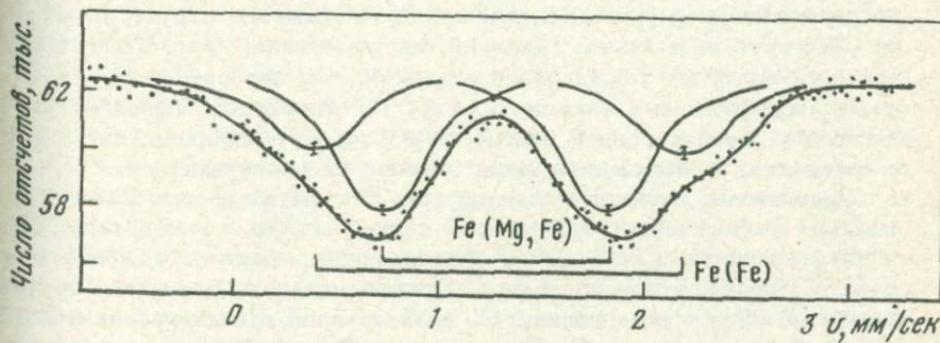


Рис. 34. Мессбауэровский спектр образца с содержанием 0,2 мол. долей $Fe_{1-x}O$, измеренный при 80°К

Таблица 16

Результаты измерений ГР-спектров при 80 и 223°К

$T, ^\circ\text{K}$	Fe_{1-x}O , мол.доля	$\delta, \text{мм/сек}$		$\Delta, \text{мм/сек}$
		Fe_{II}	Fe_{I}	
80	0,1	$1,25 \pm 0,03$	$1,26 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,07$
80	0,2	$1,29 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,02$
80	0,3	$1,28 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,02$
80	0,4	$1,30 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,01$	$1,38 \pm 0,02$
80	0,5	$1,29 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,03$
80	0,6	$1,30 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,03$
223	0,7	$1,14 \pm 0,02$	$1,18 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,045$
223	0,8	$1,13 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$
223	0,9	$1,12 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,04$	$0,71 \pm 0,07$
223	1,0	$1,11 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,05$

Примечание. Fe_{I} соответствует внутренней части кластера; Fe_{II} – по-границному слою.

На рис. 35 приведена зависимость величин квадрупольного расщепления Δ от состава образцов. В интервале 0,1–0,4 мол. долей вюстита квадрупольное расщепление увеличивается, что свидетельствует об уменьшении искажений кислородных октаэдров в связи с ростом кластеров. При дальнейшем увеличении концентрации Fe_{1-x}O до 0,7 мол. долей квадрупольное расщепление не изменяется, что обусловлено увеличением числа кластеров без значительного изменения их объема. Для концентрации Fe_{1-x}O более 0,7 мол. долей измерения проведены при 223 К, так как ниже этой температуры мессбаузеровские линии уширяются вследствие появления магнитного взаимодействия. Для этой области концентраций наблюдается значительное уменьшение как химического сдвига, так и квадрупольного расщепления Δ (рис. 35, табл. 16). Искажение структуры можно объяснить появлением вакансий, но изменение δ не может быть только следствием образования вакансий, так как при этом ионность связей железа должна была бы увеличиваться благодаря оттягиванию s -электронной плотности в сторону кислорода, соседнего с вакансиями, и химический сдвиг должен был увеличиваться.

Дальнейшее уменьшение квадрупольного расщепления с одновременным уменьшением химического сдвига можно, по-видимому, объяснить появлением вакансий с одновременным переходом части железа в трехвалентное состояние. Причем вакансии возникают внутри кластера вблизи его границы (δ и Δ изменяются для обоих положений железа). Из-за быстрого обмена электронами наблюдается усредненный химический сдвиг, несколько меньший сдвига Fe^{2+} . В спектре вюстита, измеренного при $T = 80$ К (ниже температуры

Δ , мм/сек	Γ , мм/сек		Доля от общего числа Fe.	
	Fe _I	Fe _{II}	Fe _I	Fe _{II}
1,19 ± 0,06	0,57 ± 0,06	0,51 ± 0,06	0,56 ± 0,15	0,44 ± 0,18
1,81 ± 0,035	0,46 ± 0,02	0,49 ± 0,04	0,64 ± 0,05	0,35 ± 0,09
2,03 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,49 ± 0,03	0,61 ± 0,03	0,30 ± 0,05
2,22 ± 0,02	0,57 ± 0,02	0,42 ± 0,03	0,69 ± 0,03	0,31 ± 0,06
2,22 ± 0,03	0,61 ± 0,03	0,48 ± 0,04	0,60 ± 0,04	0,40 ± 0,06
2,29 ± 0,02	0,60 ± 0,03	0,41 ± 0,04	0,66 ± 0,04	0,34 ± 0,06
1,47 ± 0,04	0,53 ± 0,05	0,54 ± 0,04	0,55 ± 0,07	0,45 ± 0,09
1,33 ± 0,03	0,48 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,41 ± 0,02
1,30 ± 0,08	0,46 ± 0,07	0,46 ± 0,08	0,56 ± 0,17	0,44 ± 0,23
1,17 ± 0,06	0,46 ± 0,04	0,42 ± 0,05	0,61 ± 0,11	0,39 ± 0,13

структурного перехода при 90°К), выделены линии трехвалентного железа (Кураш, Гольданский и др., 1972) (рис. 36).

По соотношению площадей пиков, соответствующих железу внутри кластера и в пограничной области, оценена величина кластера. При концентрации $Fe_{1-x}O=0,1$ мол.долях он оказался в пределах 27–40 Å, при увеличении концентрации $Fe_{1-x}O$ размер кластера растет и в юстировке увеличивается в два раза.

Рассмотренный пример иллюстрирует исключительную чувствительность Δ и Γ к локальному окружению атомов железа и изменение этих параметров с изменением состава и структуры соединения.

Глаукониты

Изменение структуры минерала может происходить под влиянием метаморфических процессов, протекающих в земной коре или в космическом теле. Имеются, например, данные, что у пироксенов метаморфического происхождения расстояние металлы – кислород всегда меньше, чем у пироксенов вулканических пород (Smith, 1969). Эти структурные изменения проявляются при исследовании мессбауэровских спектров. Так, измерение разновозрастных флогопитов показало уменьшение величины квадрупольного расщепления Δ с увеличением возраста минерала (Амирханов и др., 1971). Подобное же изучение проведено на других минералах, используемых для определения возраста K/Ar методом, – глауконитах (Малышева, Казаков, Сатарова, 1972). Глаукониты, общая формула которых $(K, Na, Ca)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)(Si, Al, Ti)(O_{n-x}OH_x) \cdot H_2O$, образуются на границе окислительно-восстановительных сред и содержат

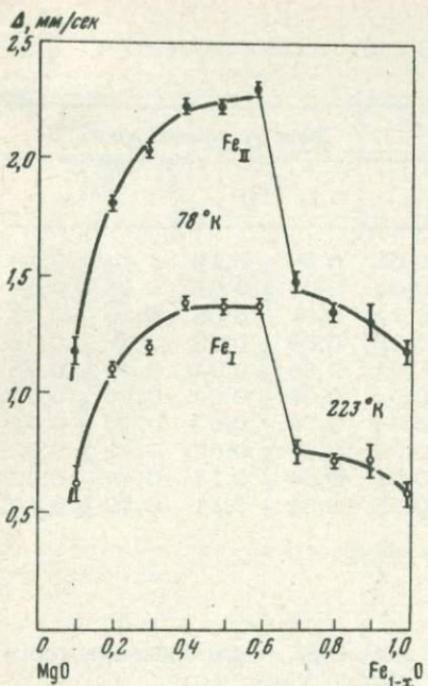


Рис. 35. Величина квадрупольного расщепления Δ в зависимости от концентрации вьюстита в растворе (при 80 и 223°К)

ионы как двухвалентного, так и трехвалентного железа.

Ионы железа находятся в центре кислородных октаэдров, в которых часть ионов кислорода замещена на OH-группы. По способу замещения различаются два типа кислородных октаэдров: "а" и "б". В позиции "а" два иона гидроксила расположены на противоположных вершинах октаэдра, в позиции "б" — на смежных.

Мессбауэровские спектры глауконитов исследованы в работах (Hofmann et al., 1967; Taylor et al., 1968;

Амирханов и др., 1969, 1971). В работе (Hofmann et al., 1967) измеряли глауконит, химический анализ которого дал 0,9 FeO и 15,4% Fe_2O_3 . В мессбауэровских спектрах обнаружен только один дублет, соответствующий Fe^{3+} в октаэдрической координации.

В следующих двух работах (Taylor et al., 1968; Амирханов и др., 1969, 1971) в спектрах идентифицировано два квадрупольных дублета, соответствующих ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрической координации. Отдельные дублеты, соответствующие позициям "а" и "б", не разрешены. В пределах точности измерений параметры мессбауэровских спектров глауконитов совпадают для разновозрастных минералов (Амирханов и др., 1969).

В работе (Малышева, Казаков, Сатарова; 1972) измерены мессбауэровские спектры 18 образцов глауконитов, показывающих различный возраст от современного до нижнерифейского. На рис. 37 изображен спектр глауконита из современных морских осадков побережья Чили (обр. № 252/68). Спектр представляет собой квадрупольный дублет, параметры которого — химический сдвиг δ , равный 0,44 мм/сек, и квадрупольное расщепление Δ , равное 0,435 мм/сек, характерны для трехвалентного железа в октаэдрическом положении. Линий, соответствующих Fe^{2+} , с точностью до 2 абс.% в этом образце не обнаружено. Ширина левого пика ($\Gamma_L = 0,638$ мм/сек) больше, чем правого ($\Gamma_{pr} = 0,563$ мм/сек), что обусловлено наличием двух неразрешенных дублетов.

На рис. 38 показан мессбауэровский спектр глауконита эоценового возраста из окрестностей р. Кодор. Спектр представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, один из которых с большой интенсивностью соответствует Fe^{3+} ($\Delta = 0,421$, $\delta = 0,461$), а другой дублет с $\Delta = 2,400$ и $\delta = 1,28 - \text{Fe}^{2+}$.

Параметры мессбауэровских спектров измеренных глауконитов, показывающих достоверный возраст, приведены в табл. 17. Из таблицы видно, что количество Fe^{2+} никаким образом не коррелирует с возрастом минерала и связано только с окислительно-восстановительными условиями его образования.

В спектре обр. 1097/2 (рис. 39) обнаружено два квадрупольных дублета, соответствующие двум положениям Fe^{2+} в решетке минерала. Величины квадрупольных расщеплений составляют 2,72 и 1,79 мм/сек, химические сдвиги 1,30 и 1,13 соответственно. В работе (Taylor et al., 1968) указывается, что при преобладании Fe^{3+} в октаэдрическом положении квадрупольное расщепление Fe^{2+} уменьшается, т.е. в позиции с меньшим К.Р. преобладает Fe^{3+} .

Для образцов, в спектрах которых слабо выражены линии квадрупольного дублета, принадлежащего Fe^{2+} , была сделана попытка разложения спектров на два квадрупольных дублета, соответствующих двум позициям Fe^{3+} , в октаэдрах "а" и "б". Разложение спектров проводили при условии равенства ширин линий, принадлежащих одному дублету. При этом способе разложения величины χ^2 уменьшились на 20–50%. Результаты приведены в табл. 18, из которой видно, что распределение железа по двум октаэдрам меняется от образца к образцу. Из работы (Юхневич и др., 1965) известно, что в глауконитах содержание группы OH различно для различных образцов и в глауконите из Маарду наиболее близко к стехиометрическому (1,87). В этом случае количество октаэдров типа "а" и "б" приблизительно одинаково (рис. 40). При недостатке OH-групп появляются октаэдры третьего типа и линии уширяются (табл. 18). Меньшее квадрупольное расщепление, по-видимому,

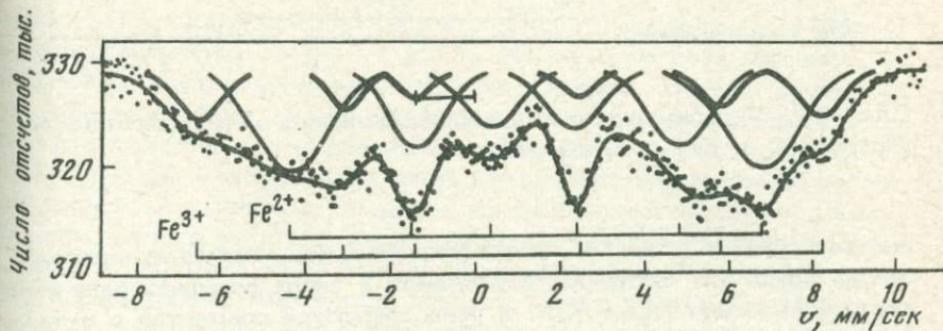


Рис. 36. Мессбауэровский спектр вистита ($\text{F}_{0,95}\text{O}$ при 78°K)

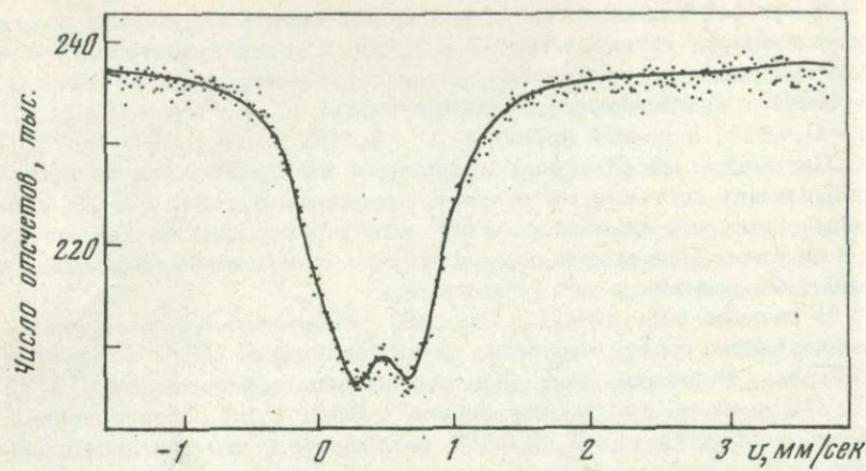


Рис. 37. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита из морских осадков побережья Чили (обр. № 252/68)

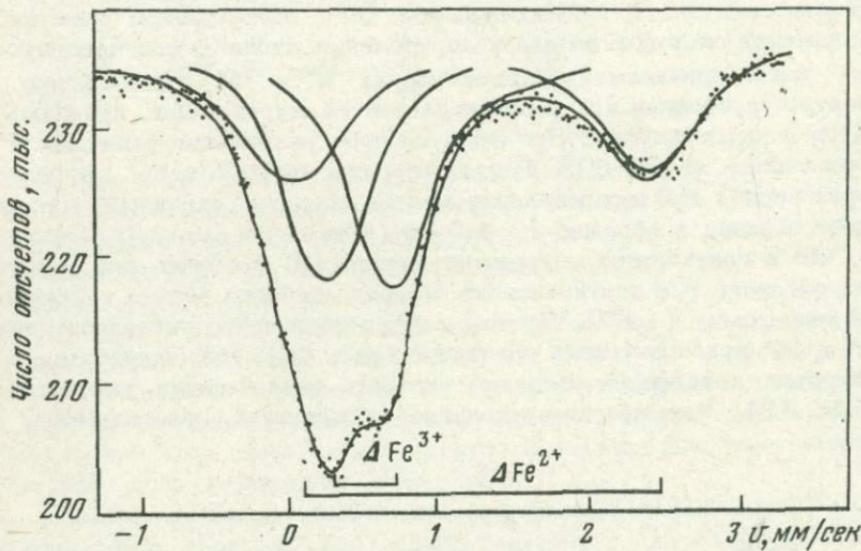


Рис. 38. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита из окрестностей р. Кодор в Абхазии

соответствует позиции "а". Отсюда следует, что в результате недостатка групп OH октаэдры, содержащие в своих вершинах одни ионы кислорода, имеют малое К.Р. и регистрируются совместно с октаэдрами "а". Ширина линии больше для октаэдра "а" (табл. 18).

В табл. 19 представлены результаты измерения параметров мессбауэровских спектров глауконитов, показывающих измененный K/Ar

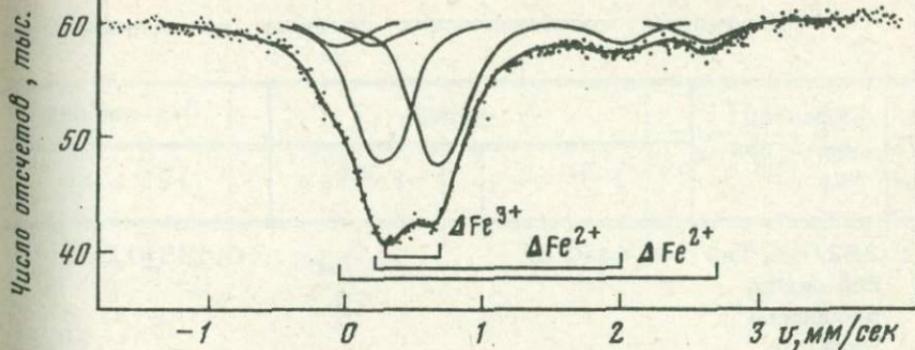


Рис. 39. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита Оленекского поднятия Восточной Сибири (обр. № 1097/2)

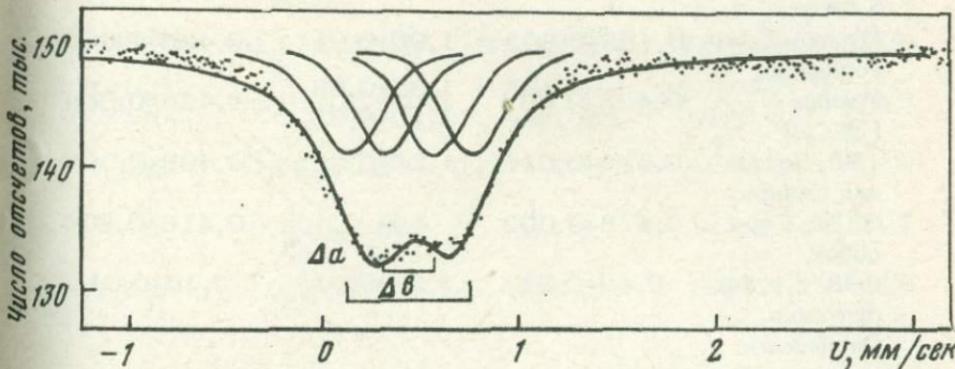


Рис. 40. Мессбауэровский спектр неизмененного глауконита из Маарду (ЭССР)

возраст. При сравнении параметров спектров неизмененных и измененных глауконитов (табл. 17 и 19) обращает на себя внимание увеличение квадрупольного расщепления и ширины линии в измененных образцах. Если нанести значения Δ на график в зависимости от возраста минерала, то выявляется закономерность (рис. 41): все значения Δ для неизмененных глауконитов лежат практически на одной прямой, незначительный наклон которой свидетельствует о небольшом уменьшении Δ по мере увеличения возраста минерала (от 0,44 до 0,40 мм/сек). Квадрупольное расщепление для глауконитов, показывающих измененный возраст, лежит выше прямой, так как их $\Delta > 0,44$ мм/сек. Этот факт прямо указывает на структурные нарушения в решетках этих минералов, так как для Fe^{3+} увеличение Δ однозначно свидетельствует об увеличении искажений

Таблица 17

Параметры мессбауэровских спектров неизмененных глауконитов

№ п/п	Образец, место взя- тия	δ , мм/сек		Δ , мм/сек
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
1	252/68, Ти- хий океан, побережье Чили	0,44±0,01	-	0,435±0,001
2	Р. Кодор	0,461±0,01	1,280±0,001	0,421±0,001
3	2603, Боль- шая Лаба, Северный Кавказ	0,450±0,01	-	0,427±0,005
4	Курско-Бело- городский	0,455±0,002	1,00±0,01	0,426±0,002
5	Маарду (ЭССР)	0,435±0,004	1,35±0,03 1,10±0,05	0,426±0,004
6	188, Восточ- ная Сибирь	0,476±0,010	1,27±0,01	0,402±0,006
7	3339, Сер- добск	0,478±0,002	-	0,416±0,005
8	863/6, р. Хор- бусунка, Оленекское поднятие, Си- бирь	0,49±0,01	1,13±0,01	0,40±0,01
9	1097/2, Уллухан, Оле- некское под- нятие, Сибирь	0,49 ± 0,01	1,30±0,02 1,13±0,04	0,39±0,01
10	32/62, Оле- нек, Сибирь	0,48±0,01	1,21±0,01	0,405±0,092

кислородных октаэдров. Полученная зависимость может быть приме-
нена для диагностики пригодности минерала для абсолютной геокро-
нологии.

Для более полного выяснения механизма, приводящего к изме-
нениям в структуре минералов, измерены мессбауэровские спектры
глауконита из Маарду (ЭССР), прогретого на воздухе и в условиях
вакуума в интервале температур 200–600°C.

При повышении температуры отжига расстояние между пиками
значительно увеличивается. Слабо разрешенный дублет переходит в

глауконитов

Δ , мм/сек	Γ , мм/сек			$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}$, %	Воз- раст · 10^6 лет
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺		
-	0,54±0,01	-	-	-	0,1
2,400±0,002	0,570±0,002	0,786±0,006	43,0±0,5	53	
-	0,515±0,002	-	-	-	100
2,08±0,01	0,578±0,002	0,265±0,008	7,5±0,5	365	
2,60±0,02	0,526±0,005	0,44±0,02	8,2±0,3		
2,02±0,04	0,49±0,02	9,8±0,5		470	
2,765±0,002	0,507±0,008	0,409±0,006	55,0 ¹ -1,6	670	
-	0,526±0,003	-	-	-	835
2,38±0,01	0,50±0,01	0,45±0,01	19±1	1000	
2,72±0,02	0,495±0,001	0,48±0,02	12,5±0,2	1290	
1,79±0,03	-	-	12,4±0,2		
2,62±0,01	0,49±0,01	0,56±0,01	22,1±0,5	1400	

хорошо разрешенный. В табл. 20 и 21 приведены параметры мес-
сауэровских спектров глауконитов из Маарду, нагретых до разной
температуры. Спектры раскладывались на один (табл. 20) и на два
квадрупольных дублета при условии приравнивания ширины пиков каж-
дого дублета (табл. 21). На рис. 42 изображена температурная за-
висимость параметров мессбауэровских спектров Δ , δ и Γ , из
которой видно, что от 0 до 200°C изменений в структуре минерала
практически не происходит. Начиная с 300 до 500°C, величины Δ
резко возрастают, что свидетельствует о сильном увеличении ис-

Таблица 18

Параметры мессбауэровских спектров глауконитов, содер-

Образец, место взятия	δ , мм/сек		Δ , мм/сек
	"а"	"б"	"а"
252/63, Тихий океан, побережье Чили	$0,42 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
2603, р. Лаба, Северный Кавказ	$0,40 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$
Ленинские горы (сильно изменен- ный)	$0,476 \pm 0,003$	$0,50 \pm 0,02$	$0,519 \pm 0,003$
Маарду (ЭССР)	$0,42 \pm 0,01$	$0,942 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
3339, Сердобск	$0,44 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$

каждый кислородных октаэдров; после 500°C значение Δ падает.

Величины δ и Γ также уменьшаются к 600°C , пройдя через максимум при 400°C . При прокаливании в вакууме происходят те же изменения, что и на воздухе, что качественно согласуется с результатами исследования глауконитов методом ИК-спектроскопии (Юневич и др., 1965). Максимум Γ при 400°C говорит о наибольшей неоднородности окружения Fe^{3+} в решетке при этой температуре, а дальнейшее уменьшение Γ свидетельствует, по-видимому, об упорядочении структуры, которое происходит после потери кристаллической решеткой воды, образовавшейся из групп OH . Ход температурной зависимости для δ указывает на увеличение ионности связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ по мере увеличения температуры до 400°C , что может быть связано с увеличением расстояния $\text{Fe}-\text{O}$. При упорядочении структуры окружение Fe^{3+} становится более однородным и расстояния $\text{Fe}-\text{O}$ уменьшаются.

Несмотря на трудности разложения спектров на два дублета, принадлежащих позициям "а" и "б", из-за большой неоднородности структуры можно отметить тенденцию к уменьшению количества Fe^{3+} в позиции "б" по мере увеличения температуры прокаливания (табл. 21). Этот факт можно объяснить тем, что количество октаэдров типа "б" уменьшается по мере образования H_2O , а образующиеся полизэдры по типу симметрии кристаллического поля ближе к октаэдрам "а" и регистрируются совместно.

Таким образом, можно заключить, что увеличение Δ у основной части измененных образцов связано с их нагреванием, что вполне

жащих мало Fe^{2+}

	Γ , мм/сек			$\frac{\text{Fe}^{3+}("a")}{\text{Fe}^{3+}("a") + \text{Fe}^{3+}("b")}$
	"б"	"а"	"б"	
	$0,87 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	94 ± 1
	$0,74 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	76 ± 1
	$0,97 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$	$27,6 \pm 2,0$
	$0,70 \pm 0,02$	$0,404 \pm 0,01$	$0,376 \pm 0,025$	$51,4 \pm 1$
	$0,23 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$	59 ± 1

согласуется с геологическим положением этих глауконитов в разрезах складчатых зон земной коры. Исключение составляет сильно измененный глауконит с Ленинских гор (Москва). Этот образец дает сильно измененный возраст (51% изменения) (табл. 19), что подтверждается большой величиной $\Delta = 0,6$ мм/сек. Однако этот образец находился на поверхности в условиях сильного выветривания, исключающих какой-либо нагрев. Ширина его линии 0,465 мм/сек, заметно меньше ширины линии, характерной для образцов, измененных в процессе нагрева, и даже неизмененных образцов того же возраста. Малая ширина линии говорит о более однородном окружении ионов железа в октаэдрах, что несовместимо с нагревом образца. Следовательно, сильная деформация структуры обусловлена другими процессами, в частности увеличением числа групп OH , замещающих кислород в октаэдрах, что показано прямым определением H_2O^+ (Казаков, 1963). В пользу последнего предположения говорит и уменьшение $\delta = 0,475$ сильно измененного образца по сравнению с менее измененным, так как замена кислорода на группы OH увеличивает ковалентность связи железа в октаэдре.

Таким образом, ширина линии может являться дополнительным критерием определения процесса, который привел к изменению структуры глауконитов: нагрев или выветривание.

На основании полученной температурной зависимости параметров мессбауэровских спектров (табл. 20) можно приблизительно оценить температуры прогрева измененных глауконитов, которые привели к потере аргона. Для образцов со степенью изменения возраста 11–15% это – небольшой нагрев, немногим более 200°C (с. Кидря-

Таблица 19
Параметры мессбауэровских спектров измененных глауконитов

№ п/п	Образец, место взятия	Возраст · 10 ⁶ лет		Степень измененности возраста, %	δ, мм/сек	
		геологи- ческий	по пока- заниям минерала		Fe ³⁺	Fe ²⁺
11	Ленинские горы (слабо изме- ненный)	130	93	29	0,509±0,001	-
12	Ленинские горы (сильно изме- ненный)	130	63	51	0,475±0,001	-
13	80, с. Кидрясово, Южный Урал	480-460	395	14	0,496±0,001	1,28±0,01
14	Кунда, ЭССР	570-550	475	14	0,488±0,004	1,30±0,02; 1,26±0,06
15	19-7, Шпицберген	570-550	425	21	0,516±0,005	1,28±0,01
16	Каратай	570-550	480	15	0,45±0,02	0,99±0,03
17	133, Нижняя Тунгуска	1250-1200	900	25	0,48±0,06	1,260±0,005
18	1820, Учуро-Майский район, Восточная Сибирь	1900	1700	11	0,508±0,005	1,28±0,04 1,19±0,04

Таблица 19 (окончание)

№ п/п	Образец, место взятия	Δ, мм/сек		Г, мм/сек		Fe ²⁺ , %
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
11	Ленинские горы (слабо изме- ненный)	0,554±0,02	-	0,56±0,02	-	-
12	Ленинские горы (сильно изме- ненный)	0,594±0,001	-	0,475±0,001	-	-
13	80, с. Кидрясово, Южный Урал	0,462±0,008	2,175±0,005	0,58±0,01	0,43±0,01	36±0,7
14	Кунда, ЭССР	0,44±0,02	2,80±0,002	0,57±0,01	0,74±0,04	9,4±1,2
			2,13±0,02	0,57±0,01	0,74±0,04	8,2±1,2
15	19-7, Шпицберген	0,560±0,05	2,80±0,01	0,60±0,01	0,44±0,01	21,3±0,5
16	Каратай	0,45±0,02	2,10±0,03	0,59±0,01	0,31±0,01	4,5±0,5
17	133, Нижняя Тунгуска	0,80±0,06	2,696±0,004	0,693±0,005	0,425±0,005	32±1
18	1820, Учуро-Майский район, Восточная Сибирь	0,465±0,005	2,08±0,04	0,495±0,006	0,36±0,05	7,9±1
					0,45±0,05	12,5±0,7

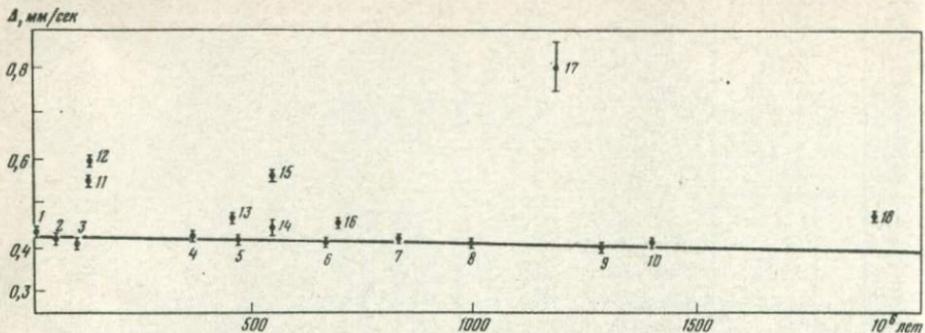


Рис. 41. Квадрупольное расщепление Δ в зависимости от возраста глауконита (номера соответствуют № обр. в таблицах 4.2 и 4.4)

Таблица 20

Параметры мессбауэровских спектров глауконита Маарду при различных температурах отжига (в мм/сек)

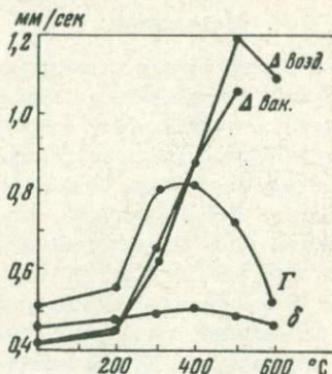
$T_{\text{отж}}, {}^{\circ}\text{C}$	Условия отжига	δ	Δ	Γ
0		$0,435 \pm 0,004$	$0,416 \pm 0,004$	$0,541 \pm 0,005$
200	На воздухе	$0,475 \pm 0,004$	$0,456 \pm 0,004$	$0,561 \pm 0,005$
200	Вакуум	$0,473 \pm 0,005$	$0,435 \pm 0,008$	$0,57 \pm 0,01$
300	На воздухе	$0,483 \pm 0,006$	$0,622 \pm 0,006$	$0,807 \pm 0,008$
300	Вакуум	$0,494 \pm 0,003$	$0,685 \pm 0,003$	$0,788 \pm 0,004$
400	"	$0,518 \pm 0,010$	$1,070 \pm 0,001$	$0,828 \pm 0,001$
500	На воздухе	$0,508 \pm 0,002$	$1,195 \pm 0,0015$	$0,736 \pm 0,002$
600	"	$0,468 \pm 0,002$	$0,982 \pm 0,001$	$0,525 \pm 0,002$

Таблица 21

Температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров

$T_{\text{нагр}}, {}^{\circ}\text{C}$	δ		Δ
	"6"	"a"	
0	$0,40 \pm 0,013$	$0,35 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,02$
200 (на воздухе)	$0,415 \pm 0,020$	$0,401 \pm 0,02$	$0,695 \pm 0,010$
300 "	$0,530 \pm 0,02$	$0,486 \pm 0,02$	$1,150 \pm 0,015$
300 (вакуум)	$0,557 \pm 0,01$	$0,496 \pm 0,006$	$1,120 \pm 0,010$
400 "	$0,442 \pm 0,15$	$0,457 \pm 0,006$	$1,381 \pm 0,013$
	$0,430 \pm 0,008$	$0,454 \pm 0,003$	$1,567 \pm 0,007$
500 (на воздухе)	$0,49 \pm 0,01$	$0,503 \pm 0,003$	$1,86 \pm 0,01$
600 "	$0,384 \pm 0,010$	$0,426 \pm 0,003$	$1,375 \pm 0,008$

Рис. 42. Температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров глауконитов



сово, Южный Урал; Кунда, ЭССР; Карагай; Угуро-Майский район). Для обр. № 19-7 из Шпицбергена (21% измененности возраста) нагрев достигал приблизительно 270°C , а сильно измененный обр. 133 (Нижняя Тунгуска) был прогрет до $\sim 350^{\circ}\text{C}$.

Из рассмотренного примера исследования глауконитов видно, что такие параметры, как ширина линии и квадрупольное расщепление, очень чувствительны к временным и тепловым процессам, воздействующим на минерал. Геологические времена приводят к изменениям кристаллической решетки, что в свою очередь влечет изменение величины квадрупольного расщепления. Следовательно, Δ является функцией времени при отсутствии вторичных температурных воздействий.

При нагреве образцов Δ – индикатор степени нагрева. Поэтому для некоторых минералов Δ может являться функцией температуры, т.е. служит своеобразным геотермометром. Ширина линии – индикатор, определяющий процесс, который привел к изменениям структуры минерала.

образцов неизмененного глауконита Маарду (в мм/сек)

Δ	Γ		$\frac{\# \delta}{\# \alpha + \# \delta} \cdot \%$
	$\# \alpha$	$\# \delta$	
$0,272 \pm 0,013$	$0,404 \pm 0,013$	$0,376 \pm 0,025$	$51,4 \pm 1,0$
$0,238 \pm 0,020$	$0,423 \pm 0,006$	-	$51,0 \pm 1,0$
$0,437 \pm 0,015$	$0,421 \pm 0,022$	$0,563 \pm 0,022$	$70,8 \pm 2,0$
$0,455 \pm 0,012$	$0,445 \pm 0,015$	$0,561 \pm 0,015$	$64,7 \pm 2,3$
$0,761 \pm 0,007$	$0,723 \pm 0,12$	$0,580 \pm 0,006$	$49,0 \pm 2,0$
$0,819 \pm 0,0025$	$0,626 \pm 0,002$	-	$65,6 \pm 0,8$
$1,070 \pm 0,003$	$0,535 \pm 0,015$	$0,598 \pm 0,003$	$79,4 \pm 0,5$
$0,830 \pm 0,005$		$0,422 \pm 0,003$	$66,0 \pm 0,4$

Метеориты

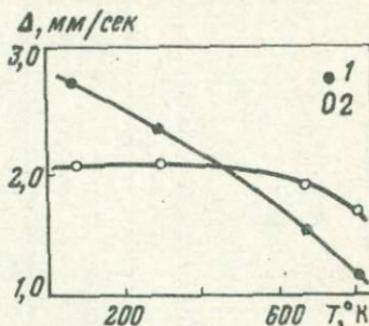
В настоящее время существует несколько генетических моделей образования обыкновенных хондритов. Одна группа исследователей (Larimer, Anders, 1967; Anders, 1968; Lau, 1972) связывает свои выводы с распространностью редких и летучих элементов в веществе хондритов. Основная трудность построения моделей, основанных на этом принципе, заключается в том, что равновесные хондриты всех трех типов метеоритов — L, LL и H — обеднены летучими элементами (Bi, In, Tl), дефицит которых увеличивается по мере возрастания степени перекристаллизации хондрита, в то время как содержание нелетучих элементов строго фракционировано по типам метеоритов. Чтобы обойти это несоответствие, указанными авторами предложена двухкомпонентная модель образования хондритов, заключающаяся в том, что хондриты являются смесью компоненты высокотемпературной (свободной от летучих элементов) и низкотемпературной (содержащей летучие элементы). Аккреция хондритового вещества шла при понижении температуры, и поэтому наиболее низкотемпературные хондриты содержат наибольшее число летучих. Они образовались последними, находятся на внешней стороне родительского тела и поэтому меньше метаморфизованы. Эта модель не в состоянии объяснить все особенности структуры хондритов; поэтому ряд исследователей предлагает образовывать хондриты из смеси трех компонентов (Tandon, Wasson, 1968) и даже из многих компонентов (Blander, Abdel-Gawad, 1969), замораживая их состав в процессе аккреции. На основе межэлементных корреляций (Smith et al., 1972) и распространности летучих элементов в хондритах (Keays et al., 1971; Smith et al., 1972; Case et al., 1973; Kurimoto et al., 1973) определяли температуры аккреции хондритов L-группы, которая увеличивается от 450°К для хондритов L3, до 550°К для хондритов L6. В работе (Lau et al., 1973) определены температуры аккреции и для энстатитовых хондритов, которые лежат в тех же пределах.

С другой стороны Додд (Dodd, 1969) на основании минералогических исследований выдвинул модель, согласно которой из одинакового первичного хондритового вещества, соответствующего составу хондритов третьего петрологического типа, образовались другие петрологические типы хондритов под воздействием метаморфических процессов, протекающих при температурах 400–600, 600–700, 700–800 и > 820°C для петрологических типов 3, 4, 5 и 6 соответственно.

До последнего времени не существует критериев, по которым можно было бы отдать предпочтение какой-либо из этих моделей, несмотря на различие тепловой истории, постулируемой этими двумя направлениями.

Мессбауэровские исследования, выполненные для метеоритного вещества, позволяют получить дополнительную информацию: Еще в работе Дандона и Вальтера (Dundon, Walter, 1967) показа-

Рис. 43. Квадрупольное расщепление ΔM_1 и ΔM_2 для клинопироксенов (Bancroft et al., 1971) в зависимости от температуры
 1 — ΔM_1 ; 2 — ΔM_2



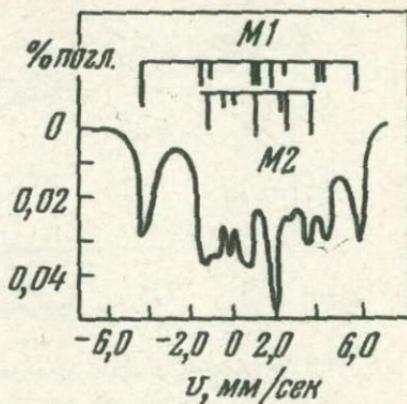
но, что для неравновесных хондритов катионное распределение Fe^{2+} и Mg в пироксенах свидетельствует о их быстром остывании от температур $\sim 900^{\circ}C$, в то время как пироксены равновесных хондритов остывали медленнее. Систематическое исследование хондритов L-группы различных петрологических типов (Малышева и др., 1972, 1973) подтвердило этот результат (см. главу III). Кроме того, сравнение параметров мессбауэровских спектров пироксенов из этих метеоритов позволило получить несколько важных закономерностей (табл.22). Из таблицы видно, что квадрупольное расщепление в позиции M_1 уменьшается от 3,20 до 2,79 мм/сек с увеличением петрологического типа от 3 до 6, в то время как ΔM_2 изменяется незначительно. Из табл. 22 также видно, что ΔM_2 мало чувствительно и к температурным изменениям. Для пироксена из метеорита Первомайский Поселок (светлая разновидность) ΔM_1 увеличивается на 0,48 мм/сек при уменьшении температуры от 300 до $80^{\circ}K$, в то время как ΔM_2 не меняется. Измерение ΔM_1 и ΔM_2 в диапазоне температур $1,7-300^{\circ}K$ для ортопироксенов ($f=0,866$) показывает ту же тенденцию (Shenoy et al., 1969). Аналогичный результат получен и для клинопироксенов серии циопсид-геденбергит в температурном интервале $100-800^{\circ}K$ (рис. 43) (Bancroft et al., 1971). Магнитные свойства железа в позициях M_1 и M_2 ортопироксенов также различны. Ниже точки Кюри ($10-40^{\circ}K$) мессбауэровский спектр ортопироксенов состоит из двух сверхтонких структур, соответствующих позициям M_1 и M_2 (рис.44) (Shenoy et al., 1969). Позиция M_2 характеризуется меньшим магнитным сверхтонким полем и меньшим химическим сдвигом, чем M_1 . Для $FeSiO_3$ при $4,2^{\circ}K$ $H_{eff}(M_2)$ составляет 113 кз , $\delta = 1,29\text{ мм/сек}$, а для M_1 эти величины равны 290 кз и $1,34\text{ мм/сек}$ соответственно. Меньшая чувствительность позиции M_2 к внешним магнитным полям отмечена в работе Шверера (Schwerer et al., 1972) при исследовании образцов лунного грунта. Все перечисленные факты — слабая температурная зависимость ΔM_2 , малое сверхтонкое магнитное поле $H_{eff}(M_2)$ и большая ковалентность связи в M_2 — свидетельствуют о большем расщеплении нижних d -уровней $|xy\rangle$ и $|xz\rangle, |yz\rangle$ кристаллическим полем в позиции M_2 , чем в M_1 . Эта

Таблица 22

Параметры мессбауэровских спектров пироксенов из хондритов L-группы ($T = 80^{\circ}\text{K}$) и ахондриита Johnstown

№	Хондрит	Петрологический тип	δ , мм/сек		Δ , мм/сек		Γ , мм/сек	$T_{изм}$, $^{\circ}\text{K}$
			M1	M2	M1	M2		
1	Крымка	L 3	$1,395 \pm 0,001$	$1,380 \pm 0,001$	$3,20 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,001$	$0,400 \pm 0,002$	80
2	Саратов:	L 3,4	$1,37 \pm 0,02$	$1,395 \pm 0,004$	$3,14 \pm 0,02$	$2,20 \pm 0,004$	$0,380 \pm 0,005$	80
	хондры	L 3,4	$1,31 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,01$	$3,06 \pm 0,01$	$2,17 \pm 0,002$	$0,345 \pm 0,002$	80
	межхондровое вещество	L 3,4	$1,35 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,01$	$0,384 \pm 0,002$	80
3	Никольское	L 4	$1,36 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,001$	$0,379 \pm 0,001$	80
4	Еленовка	L 5	$1,39 \pm 0,001$	$1,39 \pm 0,001$	$3,00 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,001$	$0,361 \pm 0,001$	80
5	Ставрополь	L 6 (?)	$1,33 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,1$	$2,79 \pm 0,02$	$2,16 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	80
6	Первомайский Поселок (светлая)	L6(?)	$1,210 \pm 0,002$	$1,250 \pm 0,001$	$2,480 \pm 0,004$	$2,130 \pm 0,001$	$0,313 \pm 0,006$	300
7	То же	L 6 (?)	$1,26 \pm 0,02$	$1,33 \pm 0,01$	$2,96 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,01$	$0,446 \pm 0,010$	80
8	Первомайский Поселок (темная)	L 6 (?)	$1,44 \pm 0,001$	$1,37 \pm 0,001$	$3,22 \pm 0,001$	$2,16 \pm 0,005$	$0,562 \pm 0,006$	80
9	Johnstown (ахонд- рит)	Диогенит	$1,37 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,02$	$2,52 \pm 0,03$	$2,08 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$	80

Рис. 44. Магнитное сверхтонкое расщепление мессбауэровских линий для пироксенов (Shenoy et al., 1969)



величина для $M1 \sim 500^{\circ}\text{K}$, а для $M2 \sim 2000^{\circ}\text{K}$ (Shenoy et al., 1969). Действительно, $\Delta \sim \frac{N}{e k T}$, где N – расстояние между уровнями.

Все сказанное подтверждает тот факт, что именно квадрупольное расщепление в позиции $M1$ должно являться наиболее чувствительной величиной к структурным изменениям в кристаллической решетке пироксена.

На рис. 45 и 46 изображена зависимость квадрупольного расщепления в позиции $M1$ Δ_{M1} и зависимость ширины линии Γ от номера петрологического типа. Номера точек на рисунках соответствуют порядковым номерам метеоритов в табл. 22. Из рисунков видно, что Δ_{M1} и Γ линейно уменьшаются с увеличением степени перекристаллизации хондритов, Δ_{M1} уменьшается линейно, за исключением Δ_{M1} для неравновесных хондритов, где присутствует клинопироксен. В работе Л.М. Криканского и других исследователей (Крижанский и др., 1973) показано, что с увеличением железистости пироксенов и с повышением температуры прогрева образца степень искажения кислородных октаэдров $M1$ в пироксенах уменьшается, а квадрупольное расщепление увеличивается. Эта же тенденция отличалась ранее в работе Вирго и Хэнфера (Virgo, Hafner, 1969). Железистость пироксенов из метеоритов L-группы практически постоянна (табл. 12); небольшое уменьшение от L6 к L3 может только несколько уменьшить Δ_{M1} (Bancroft et al., 1967; Hafner, Virgo, 1970) (рис. 47). Следовательно, уменьшение квадрупольного расщепления Δ_{M1} в позиции $M1$ свидетельствует об увеличении степени искажения кислородных октаэдров по мере увеличения степени перекристаллизации кондриита. Этот эффект связан с наличием у иона двухвалентного железа в слабом поле октаэдрической симметрии вырожденного электронного состояния t_{2g} (см. главу I). В кристаллическом поле октаэдра $M1$ имеется только слабое тетрагональное расщепление нижних d -уровней $|xy\rangle$ и $|xz\rangle$ $|yz\rangle$ крис-



Рис. 45. Квадрупольные расщепления Δ в зависимости от петрологического типа минерала для пироксенов из хондритов L-группы

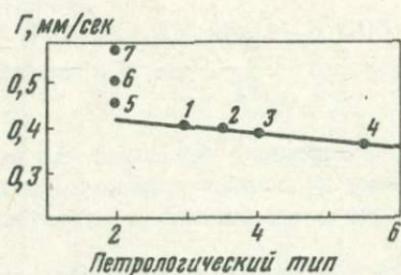
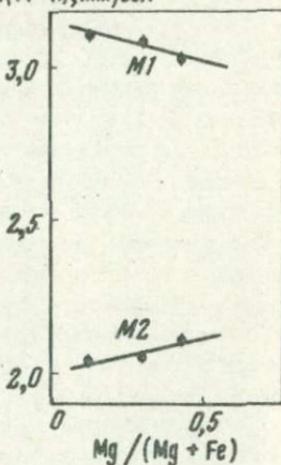


Рис. 46. Ширина мессбауэровской линии пироксенов хондритов L-группы в зависимости от их петрологического типа

тальническим полем ($\sim 500^{\circ}\text{K}$) (см. выше), которое не устраняет полностью вырождение (сильная зависимость Δ от температуры). Поэтому стремление к снятию вырождения d -уровней (Маррел и др., 1968) приводит к дальнейшему искажению октаэдрической симметрии, что и выражается в уменьшении величины квадрупольного расщепления.

Указанное положение, однако, не распространяется на соединения трехвалентного железа, где нет электронного вырождения (см. главу I), и стремление к равновесному состоянию выравнивает октаэдрическое окружение железа. Действительно, для флогопитов (Амирханов и др., 1971) и глауконитов (Малышева, Казаков, Старова, 1972) с течением времени происходит выравнивание октаэдров. Подобные изменения параметров мессбауэровских спектров с течением времени связаны с миграцией к границам зерен минералов примесных атомов (атомы внедрения, неизоморфные примеси) в процессе длительной низкотемпературной диффузии (Шьюмон, 1966; Гегузин, Кривоглаз, 1971). Зависимость Δ от степени рекристаллизации хондритов линейна только для равновесных хондритов.

Рис. 47. Зависимость ΔM_1 и ΔM_2 от же-
лезноти миnergала при 77°K (Hafner,
Virgo, 1970)



Уменьшение ширины линии Г обусловлено более однородным окружением ионов Fe^{2+} в кристаллах пироксена, т.е. увеличением равномерности Fe^{2+}/Mg , что характерно для равновесных сильно перекристаллизованных хондритов. Большая ширина линии обусловлена различным отношением Fe/Mg и свидетельствует о быстром охлаждении пироксенов из неравновесных хондритов (Virgo et al., 1970).

Хондрит Первомайский Поселок (темная разновидность) на основании изучения $T_{\text{равн}}$ и ΔM_1 следует отнести к низшему петрологическому типу. Поскольку минералогические данные свидетельствуют о его сильной перекристаллизации, эти изменения могут быть и следствием вторичного теплового воздействия на метеорит. Представляют большой интерес результаты рентгеноструктурного и химического анализов металлических частиц разной дисперсности, выделенных из различных хондритов (Лаврухина, 1972; Лаврухина и др., 1972). По фазовому составу частиц, а также значительной вариации содержания в них Co и Ni темная разновидность хондрита Первомайский Поселок наиболее близка к неравновесному мало измененному хондриту Ragnallée типа LL3. Из всех исследованных хондритов только в этих метеоритах преобладающей фазой металлических частиц всех размеров является камасит с чрезвычайно широкими вариациями содержания Co. По количеству платиноидов и золота в FeNi-фазе, FeS и силикатах темная разновидность хондрита Первомайский Поселок наиболее близка к неизмененному хондриту Крымка типа L3 (Кваша, 1954). Все эти факты не противоречат принадлежности указанного хондрита и к типу мало измененных хондритов.

Хондриты Никольское L4 и Еленовка L5 лежат на одной прямой на рис. 68, соответствующей $T_{\text{равн}} \sim 700^{\circ}\text{K}$. В то же время ΔM_1 и Г для пироксенов этих метеоритов различаются между собой. Они значительно меньше для Еленовки (L5), чем для Никольского (L4). Этот факт может быть объяснен как увеличением времени пребывания (метаморфизма) хондрита Еленовки при той же температуре, что и Никольское, так и длительным (миллионы лет) остыванием до более низких температур ($\sim 570^{\circ}\text{K}$). Когда миграция на расстояние $\sim 3\text{\AA}$, необходимая для катионного внутрекристаллического обмена, уже невозможна ($T < 750^{\circ}\text{K}$), происходят еще смещения атомов, в результате которых уравновешивается структура минерала. По данным работы Флейшера с сотрудниками (Fleischer et al., 1972),

следы треков от космических частиц исчезают в энстатитах (для времен порядка миллиона лет и более) при температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ($\sim 570^{\circ}\text{K}$). Это приблизительно соответствует температуре Дебая: $T = 280^{\circ}\text{C}$ (550°K) (Жданов, 1951) для кристаллов с межатомным расстоянием, равным среднему межатомному расстоянию в пироксенах $2,2 \text{ \AA}$.

Если на основании земных пироксенов получить зависимость Δ_{M1} от возраста минерала, можно подойти к непосредственной оценке длительности метаморфизма равновесных хондритов. Светлая разновидность хондрита Первомайский Поселок и хондрита Ставрополь не принадлежат ни к группе равновесных хондритов, ни к группе неизмененных хондритов. По величине Δ_{M1} светлая разновидность хондрита Первомайский Поселок относится к петрологическому типу L5, а хондрит Ставрополь – к петрологическому типу L6. Однако большая ширина линий ($\Gamma > 0,45 \text{ мм/сек}$) противоречит этой классификации.

На трудность отнесения хондрита Ставрополь к какому-либо петрологическому типу указывает также В.Я.Харинонова,(Харитонова,1965). По содержанию SiO_2 , MgO и общего Fe он должен бы быть отнесен к группе L6, но большое MgO/FeO в силикатах соответствует менее измененным хондритам. По-видимому, эти хондриты претерпели вторичный нагрев с последующим быстрым охлаждением, что согласуется с выводом, полученным на основании изучения катионного распределения в пироксенах из этих метеоритов ($T_{\text{равн}} > 1000^{\circ}\text{K}$ (глава III).

Для пироксена из хондрита Саратов получены Δ_{M1} и Γ несколько меньшие, чем для метеорита в целом. По-видимому хондры метеоритов – более равновесные включения, чем сами хондриты. Они также более упорядочены. Количество Fe в позиции M1 равно 12,1% для межхондрового вещества и 10,8% для хондритов. Это означает, что хондры метеоритов – включения, более равновесные, чем сами хондриты. Обнаружение большого количества треков в хондрах метеоритов Weston и Fayetteville требует порядка 10^4 лет облучения между образованием хондритов и вхождением их в метеорит (Macdougall et al., 1973).

Посмотрим, что же можно сказать об ахондрите Johnstown на основании параметров мессбауэровских спектров. Из табл. 22 видно, что квадрупольное расщепление Δ_{M1} для пироксена этого ахондрита очень мало ($2,52 \pm 0,03 \text{ мм/сек}$). Уменьшение Δ_{M1} нельзя объяснить только увеличением железистости диогенита ($f = 50\%$) по сравнению с железистостью хондритов L-группы ($f = 20\%$) (рис. 21, Hafner, Virgo, 1971). Следовательно, малая величина Δ_{M1} говорит о длительном процессе метаморфизма, вероятно более длительном, чем у хондритов L-группы. О том же свидетельствует крайне малая ширина линии $\Gamma = (0,30 \pm 0,01) \text{ мм/сек}$. Узость линии подчеркивает также отсутствие вторичного нагрева ахондрита. В разрезе с этими выводами находится большая степень разупорядоченности пироксена, показывающая высокую равновесную температуру ($T_{\text{равн}} = 1200^{\circ}\text{K}$) и фиксирующая быстрое остывание

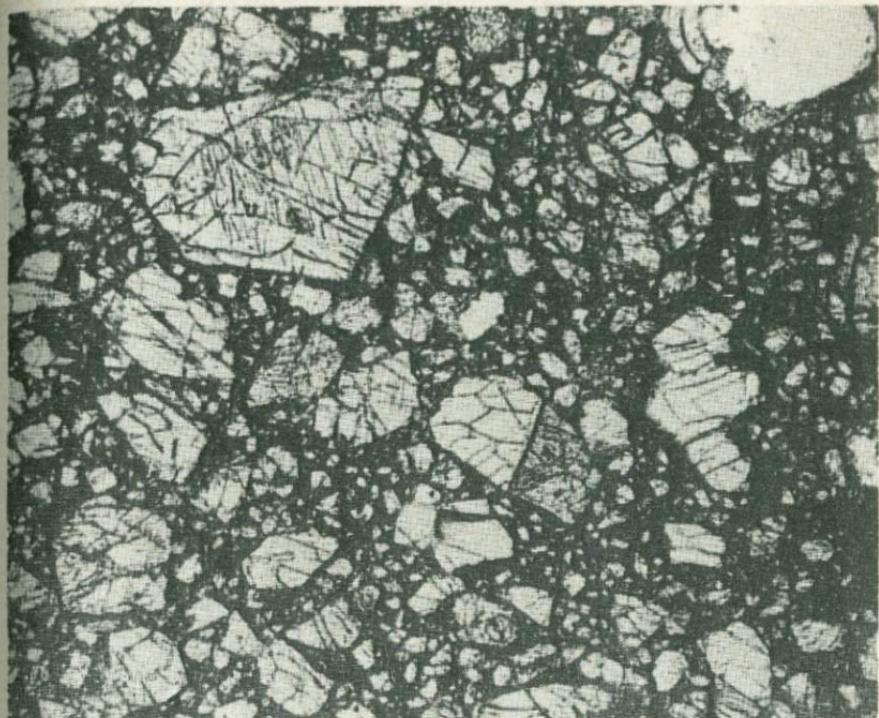


Рис. 48. Ахондрит Johnstown (Мейсон, 1965)

метеорита. Этот факт может быть объяснен только ударным воздействием на метеорит. Изучение влияния ударного давления на энстатит состава (MgO 86 и FeO 14) из метеорита Bamle (Dundon, Hafner, 1971) и на фаялит (Lafleur et al., 1968) показало, что вплоть до 450 кбар не происходит изменений в параметрах мессбауэровских спектров и в катионном упорядочении. После ударного сжатия при 1000 кбар наблюдается разупорядочение, соответствующее нагреву до температуры 1000–1200°C. При этом параметры мессбауэровского спектра Δ и δ не меняются, а ширина линии Г изменяется незначительно ($\leq 10\%$) (Dundon, Hafner, 1971).

Для проверки полученного вывода диогенит Johnstown отжигали в вакууме при 1000°C в течение 20 час. После отжига и остывания на воздухе величина квадрупольного расщепления Δ_{M1} приблизилась к Δ_{M1} других ахондритов, т.е. Δ_{M1} увеличилось с выравниванием октаэдра (табл. 23), а катионное распределение стало более упорядоченным. Следовательно, разупорядочение цироксена в этом ахондrite не является следствием его нагрева.

Текстурные данные (Мейсон, 1965) не противоречат сделанным выводам, так как кристаллы пироксена метеорита Johnstown сильно растрескались (рис. 48). Указание на то, что диогениты подверглись ударному воздействию, имеется в работе (Hutchison, 1972).

Таблица 23

Параметры мессбауэровских спектров пироксенов из

Метеорит	Химический сдвиг δ , мм/сек		Квадруполь Δ , мм/ сек
	M1	M2	
Диогенит Johnstown	$1,28 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,03$
То же*	$1,24 \pm 0,1$	$1,27 \pm 0,01$	$2,72 \pm 0,08$
Говардит Юртук	$1,27 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,02$	$2,62 \pm 0,02$
Эвкрит Stannern	$1,28 \pm 0,02$	$1,27 \pm 0,02$	$2,55 \pm 0,03$

* Прогретый при 1000°C в течение 20 час.

Происхождение ахондритов вызывает много противоречивых мнений. Показано, например, что присутствие металла в диогенитах – результат по крайней мере двух процессов: восстановления во время магматической кристаллизации и механического перемешивания с другими метеоритами (Goolcy, Moore, 1973). По другим наблюдениям, говардиты не являются продуктами кристаллизации магмы, а представляют собой брекчию, образующуюся при смешении эвкритов и диогенитов (Je'rome, Goles, 1973). Полученные мессбауэровские данные не противоречат последней гипотезе: Травн для говардита лежит между Травн для эвкрита и диогенита (табл. 12), а квадрупольное расщепление $\Delta_{\text{M}1}$ для говардита больше, чем для эвкрита и диогенита (табл. 23), что может являться следствием его вторичного нагрева.

Полученные в работе (Малышева и др., 1973) данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Неравновесность хондрита третьего петрологического типа (Крымка L3) – следствие его быстрого охлаждения < 1 час. от температуры $\sim 1000^{\circ}\text{K}$ до температуры $< 500-600^{\circ}\text{K}$. Результатом быстрого охлаждения является неравномерность распределения Mg/Fe (большая ширина линий) и неравновесность кристаллической решетки (большое квадрупольное расщепление). Хондрит Саратов L3,4 остыл несколько медленнее.

2. Равновесные хондриты 4,5 и 6-го петрологических типов оставали крайне медленно (геологические времена) от температур $\sim 1000^{\circ}\text{K}$ и до температур $< 500-600^{\circ}\text{K}$; причем медленно во всем интервале температур, так как для достижения равномерного Mg/Fe требуются температуры $< 1000^{\circ}\text{K}$ (межкристаллическое равновесие); для достижения внутрикристаллического равновесия необходимы тем-

ахондритов $T_{\text{изм}} = 300^{\circ}\text{K}$

ное расщепление сек	Ширина линий Γ , мм/сек		Количество Fe^{2+} в M1, %
	M2	M1	
$2,10 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,03$	28 ± 6
$2,16 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$		$12,0 \pm 3,2$
$2,15 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	$12,7 \pm 1,5$
$2,05 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$25,5 \pm 2,0$

пературы $\sim 750^{\circ}\text{K}$, а процессы низкотемпературной диффузии примесей идут при температуре $\sim 570^{\circ}\text{K}$. Очевидно, в течение этого процесса медленного остывания и происходит потеря летучих элементов. Время остывания метеоритов увеличивалось с увеличением степени перекристаллизации хондритов.

Двухкомпонентная (Larimer, Anders, 1967; Anders, 1968), трехкомпонентная (Tandon, Wasson, 1968) и многокомпонентная (Blan-dor, Abdel-Gawad, 1969) модели не вполне отвечают существующему положению вещей, так как исключают влияние нагрева хондритов и связывают количество летучих элементов только с температурами акреции. Отсюда также очевидно, что нельзя определять температуры акреции по количеству летучих элементов в метеоритах, так как их количество не является функцией только температуры, а зависит от времени прогрева метеорита.

Метаморфическая модель Додда (Dodd, 1969), предполагая наличие низких температур образования неравновесных хондритов, степень метаморфизации хондритов связывает с температурой нагрева метеорита. Не исключено, что степень перекристаллизации зависит от скорости охлаждения метеорита.

Подводя итог, можно сказать, что на основании параметров мессбауэровских спектров, которые отражают структурные изменения в кристаллах, связанные как с длительными геологическими и космическими процессами, так и с кратковременными температурными и ударными воздействиями, можно воссоздать историю генезиса земного и космического вещества. Большая величина Травн ($> 870^{\circ}\text{K}$ для ортопироксенов) в сочетании с уширенной мессбауэрской линией и большим квадрупольным расщеплением определяет о его нижнюю температуру нагрева минерала и свидетельствует о его

крайне быстром остывании, скорость которого тем больше, чем выше $T_{\text{равн}}$.

Если при $T_{\text{равн}} > 870^{\circ}\text{К}$ и уширенной линии ($\Gamma > 0,30 \text{ мм/сек}$ для ортопироксена) фиксируется небольшая величина квадрупольного расщепления, то можно с уверенностью говорить о кратковременном вторичном нагреве минерала. $T_{\text{равн}} < 750 \text{ К}$ свидетельствует о длительном метаморфизме, время которого увеличивается пропорционально уменьшению квадрупольного расщепления и ширины линии. Неуширенная мессбауэровская линия всегда свидетельствует об отсутствии нагрева минерала. Увеличение равновесной температуры в этом случае говорит об ударном воздействии, а увеличение квадрупольного расщепления — о вторичных процессах, приводящих к изменениям в структуре минерала (например, выветривание в глауконитах).

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Распределение железа по минеральным фазам является важной геохимической характеристикой окислительно-восстановительных условий среды, из которой образовалась порода. Влияние влаги и кислорода привело к тому, что в условиях земной коры железо находится в окисленном состоянии; поэтому задача определения окислительных условий среды сводится в основном к определению $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (глава II). В космических объектах, где реализованы более восстановительные условия (Луна, метеориты), задача усложняется из-за присутствия металлической фазы и троилита. Химический анализ, требующий растворения образца, часто неточен и содержит большие ошибки.

Анализ метеоритов

Благодаря исключительной чувствительности параметров мессбауэровских спектров к ближнему и дальнему порядку в структуре каждый железосодержащий минерал имеет свой, характерный только для него мессбауэровский спектр. Поэтому возможны определение и количественная оценка содержания отдельных минералов в сложной смеси без какого-либо предварительного разделения.

Первая работа в этом направлении была выполнена для анализа каменных метеоритов Шпренкель-Зегель и Ханна (Sprengel-Segel, Hanna, 1964, 1966). В этой работе предлагалось использовать мессбауэровскую спектроскопию для классификации хондритов, которая основана на отношении железа в металлической и сульфидной фазе к железу в силикате.

Химический анализ метеоритов состоит из следующих этапов: 1) определение общего количества железа; 2) вычисление троилита по общему количеству серы; 3) определение металлического железа; 4) вычисление силикатного железа путем вычитания троилитового и металлического железа из общего количества железа. Ошибки, связанные с этой методикой, будут накапливаться в величине для силикатного железа. Этот способ не позволяет достичь необходимой точности для выяснения генетических связей между отдельными группами хондритов. Мессбауэровская спектроскопия дает возможность уверенно определять количество железа в силикате, в то время как металлическая составляющая не всегда точна из-за наличия частиц никелистого железа разного размера, достигающих

~ 1 мм в диаметре, которые не поддаются измельчению. В то же время уже частицы, диаметром более 20 мк вызывают нерезонансное поглощение, что требует внесения поправок, не поддающихся в данном случае оценкам.

Поэтому предлагается (Sprenkel-Segel, Happa, 1966) определять общее количество железа химическим путем, железо в силикатах из мессбауэровских спектров, а железо в сульфиде и металлическое – по разности этих двух величин.

Немного позднее Л.К. Левский и другие исследователи (1966) также подтвердили возможность при помощи эффекта Мессбауэра производить не только качественный, но и количественный анализ метеоритов.

В дальнейших работах (Sprenkel-Segel, 1968; Herr, Skerra, 1969) проведено разделное определение количеств оливинов и пироксенов в мессбауэровских спектрах метеоритов. Эти оценки использованы для уточнения классификации неравновесных хондритов (Sprenkel-Segel, 1968). Подробное исследование большого числа хондритов показало, что химический анализ дает завышенное количество троилита по сравнению с мессбауэровским анализом (Herr, Skerra, 1969); высказано предположение, что расхождение между химическим и мессбауэровским анализами объясняется тем, что сера в хондритах не только связана в виде троилита, а находится и в виде других соединений. Данные мессбауэровской спектроскопии ложатся более компактно на прямые линии, классифицирующие хондриты по диаграмме Прайора, и в некоторых случаях уточняют классификацию метеоритов (Herr, Skerra, 1969) (рис. 49).

Особенно затруднен химический анализ углистых хондритов, отличающихся от обыкновенных повышенным содержанием легколетучих элементов и углеродистого вещества. Они содержат FeS в незначительных количествах, а сера присутствует главным образом в свободном состоянии и в виде сульфата (Мэйсон, 1965).

Происхождение и эволюция углистых хондритов вызывают много противоречивых суждений. Вопрос о взаимосвязи между высокотемпературной составляющей (оливины и пироксены) и низкотемпературной – гидросиликатами – до настоящего времени остается открытым.

По особенностям структуры, химического и минерального состава углистые метеориты делятся на типы CI – CIII (Явнель, 1973). В этом ряду уменьшается степень окисленности вещества, количества летучих элементов и углерода. Хондры, наоборот, более отчетливо проявляются для хондритов типа CIII.

Фазовый анализ углистых хондритов методом мессбауэровской спектроскопии выполнен впервые в 1964 г. (Gerard, Delmell, 1964); измерены метеориты Orgueil (CI) и Cold Bokkeveld (CII). В 1969 г. Гер и Скерра (Herr, Skerra, 1969) изучили шесть углистых хондритов: Orgueil и Alais (CI), Nogoya и Kaba (CII) и

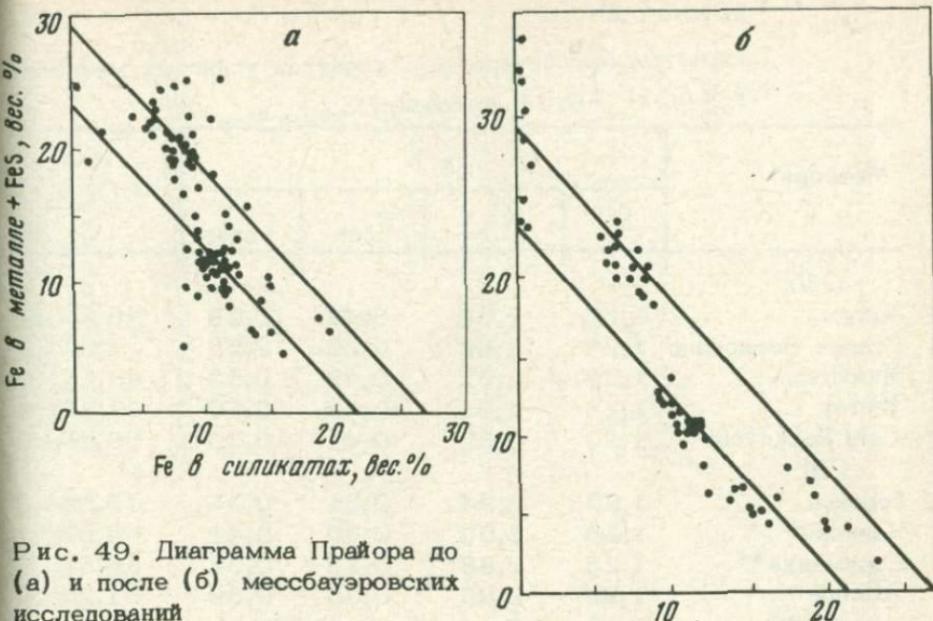


Рис. 49. Диаграмма Прайора до (а) и после (б) мессбауэровских исследований

Mokoia (CIII). Метеорит Orgueil также исследован Вирго (Virgo, 1972). Девять углистых хондритов типов CII и CIII измерены нами совместно с Г.П.Вдовыкиным. Во всех работах подчеркивается разница между метеоритами различных типов и трудность идентификации характера водных силикатов, которые являются основной составной частью углистых хондритов типов CI и CII.

В табл. 24 даны параметры мессбауэровских спектров углистых метеоритов.

На рис. 50,б приведен мессбауэровский спектр метеорита Мигеи, снятый при небольшой относительной скорости движения источника и поглотителя. Такой вид спектра типичен для углистых хондритов типа CII. Спектр представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, низкоскоростные пики которых перекрываются. Дублет с меньшей величиной квадрупольного расщепления соответствует железу в трехвалентном состоянии, а квадрупольный дублет с большей величиной расщепления – двухвалентному железу. Величина квадрупольного расщепления для Fe^{2+} , равная 2,60 мм/сек, значительно меньше Δ для оливинов (см. табл. 28) и больше Δ для пироксенов в позиции M2 (см. табл. 30), куда железо входит преимущественно. Сравнение с параметрами мессбауэровских спектров для серпентинов различных типов, измеренных нами, и хлоритов (Грачев, Малышева, 1975) (табл. 25, 26, рис. 51) позволило прийти к заключению, что как двухвалентное, так и трехвалентное железо в хондритах II типа обусловлено поглощением

Таблица 24

Параметры мессбауэровских спектров углистых метеоритов ($\delta, \Delta, \Gamma \pm 0,02$ мм/сек)

Метеорит	Fe^{2+}				Fe, %
	δ	Δ	$\Gamma_{лев}$	$\Gamma_{прав}$	
С II:					
Мигеи	1,25	2,60	0,42	0,53	$48,6 \pm 0,7$
Старое Борискино	1,24	2,69	0,39	0,55	$38,5 \pm 0,9$
Murchison	1,23	2,62	0,42	0,53	$40,2 \pm 1,0$
Murray	1,24	2,61	0,43	0,56	$42,2 \pm 1,3$
Cold Bokkeveld	1,20	2,59	0,41	0,50	$36,2 \pm 0,6$
С III:					
Грозная	1,29	2,94	0,31	0,37	$73,8 \pm 0,3$
Каинсаз*	1,28	2,96	0,30	0,41	$45,6 \pm 0,1$
Ефремовка**	1,25	2,88	0,33	0,38	$58,5 \pm 0,4$
Allende	1,28	2,95	0,35	0,39	$81,2 \pm 0,3$
Allende***	1,12	0		0,82	$18,8 \pm 0,7$

Окончание таблицы 24

Метеорит	Fe^{3+}				Fe, %
	δ	Δ	$\Gamma_{лев}$	$\Gamma_{прав}$	
С II:					
Мигеи	0,52	0,69	0,51	0,68	$51,4 \pm 1,0$
Старое Борискино	0,46	0,68	0,57	0,82	$61,5 \pm 1,4$
Murchison	0,53	0,67	0,51	0,70	$59,8 \pm 1,4$
Murray	0,53	0,69	0,48	0,61	$57,8 \pm 1,6$
Cold Bokkeveld	0,53	0,73	0,52	0,66	$63,8 \pm 0,9$
С III:					
Грозная	0,49	0,63	0,52	0,62	$26,2 \pm 0,7$
Каинсаз*	0,44	0,73	0,35	0,58	$11,2 \pm 0,4$
Ефремовка**	0,50	0,75	0,46	0,58	$34,9 \pm 0,5$

* В Каинсазе еще $Fe^0 = 30,8\%$ и Fe в $FeS = 12,3 \pm 0,1$.

** В Ефремовке еще $Fe^0 = 6,9\%$ и Fe в $FeS < 2\%$.

*** Fe^{2+} в хромите.

в водных силикатах, серпентинах и хлорите с преобладанием хлорита. Fe^{2+} в оливинах и пироксенах в пределах точности эксперимента не обнаружено. Прокаливание на воздухе при $250^\circ C$ метеорита Murray привело к значительному уменьшению площади квадрупольного дублета для Fe^{2+} (~ в семь раз), причем параметры остав-

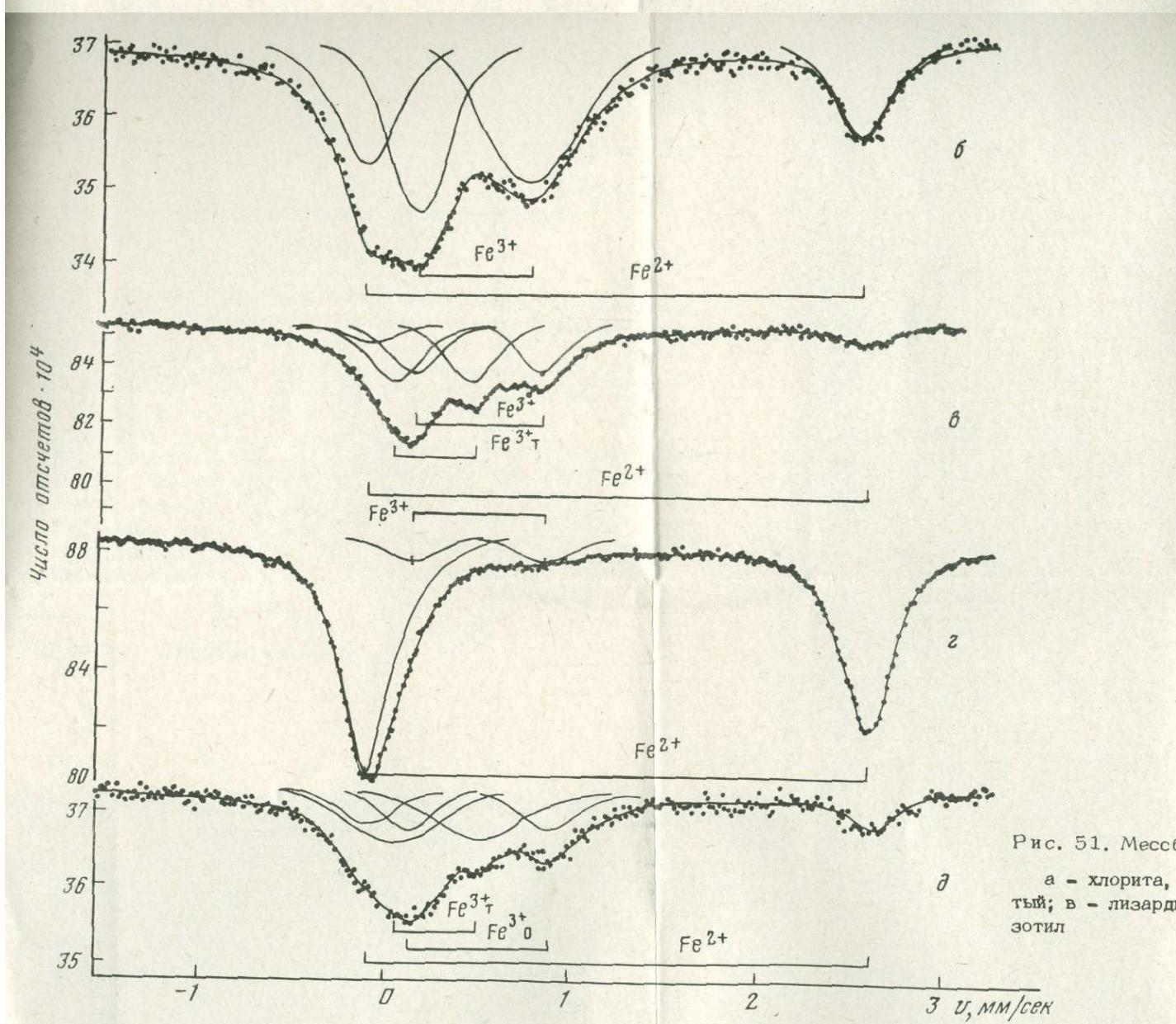
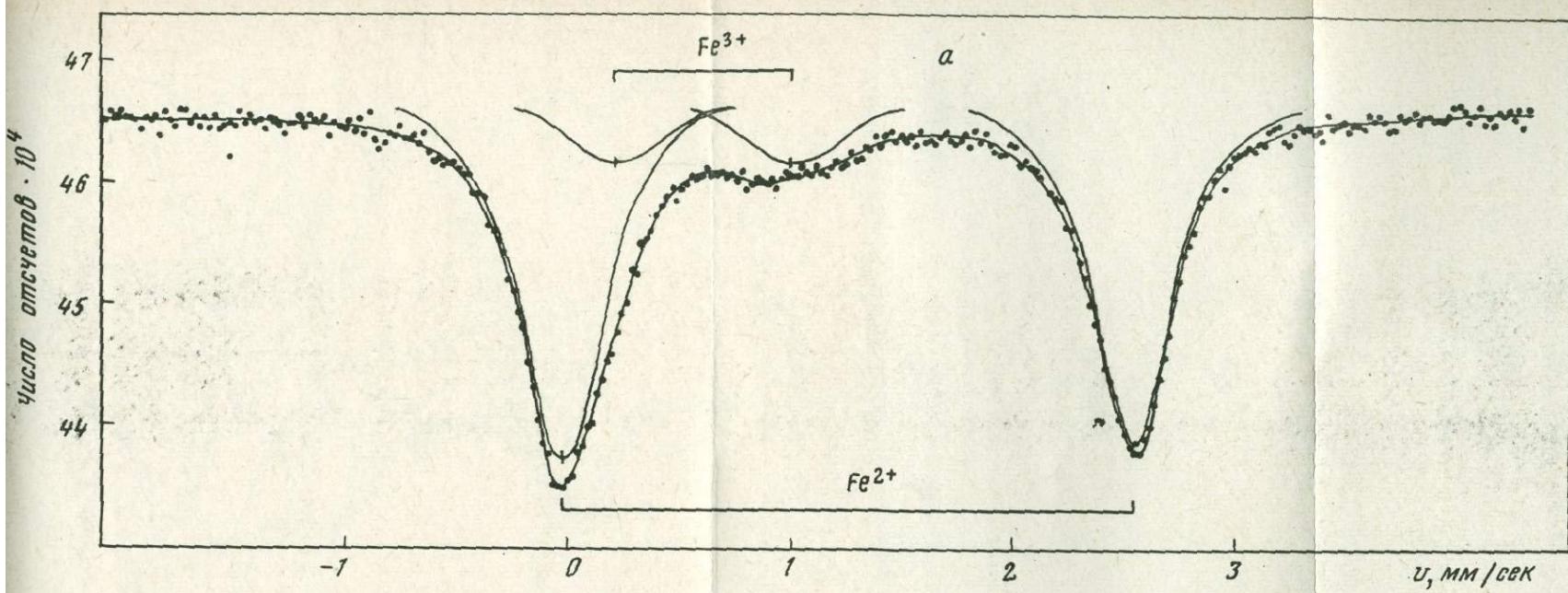


Рис. 51. Мессбауэровские спектры

а - хлорита, серпентинов; б - петельчатый;
в - лизардит; г - антигорит; д - хризотил

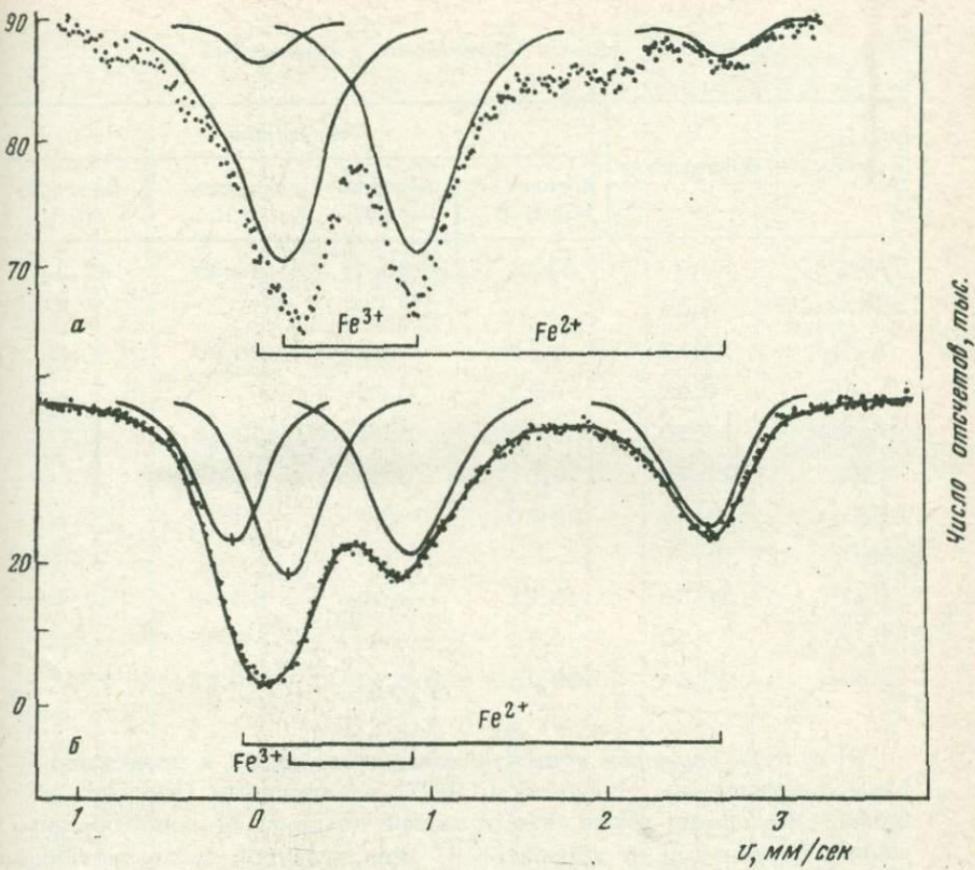


Рис. 50. Мессбауэровские спектры углистых хондридов

а - Orgueil (CI); б - Мурчисон (CI)

шегося дублета при этом не изменились. Это еще раз подчеркивает отсутствие Fe^{2+} в высокотемпературных силикатах и подтверждает их магнезиальный состав (Wood, 1967).

Для метеорита Orgueil параметры мессбауэровских спектров следующие: для Fe^{2+} $\delta = 1,28 \pm 0,02$, $\Delta = 2,68 \pm 0,02$ и для Fe^{3+} $\delta = 0,51 \pm 0,02$, $\Delta = 0,70 \pm 0,02$ ¹.

На основании полученных данных можно представить себе следующую картину эволюции вещества углистых хондридов. По-видимому, из вещества, близкого по составу к хондритам I типа (в основном серпентинитов), путем десерпентинизации в восстановительных условиях при температуре $< 500^{\circ}\text{C}$ образовалось вещество хондридов II типа, состоящее из хлоритов, остатков серпентинитов, форстерито-ового оливина и магнезиального пироксена.

¹ ~50% железа находится в магнетите.

Таблица 25

Химические анализы лептохлорита и серпентинов

Оксиды	Лептохлорит	Серпентины			
		петельчатый Н-6	лизардит 2341	хризотил 2301	антигорит 5683
SiO ₂	22,40	37,22	42,24	40,24	42,22
TiO ₂	0,14	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	21,12	0,26	0,51	0,96	0,10
Cr ₂ O ₃	0,48	0,12	0,20	-	-
Fe ₂ O ₃	6,50	4,00	5,04	2,39	0,64
FeO	23,24	2,01	0,86	0,42	4,88
MgO	11,54	39,70	38,37	41,00	39,30
MnO	Нет	-	-	-	-
H ₂ O ⁺	10,38	15,21	12,90	13,96	12,43
H ₂ O ⁻	1,50	0,73	-	0,46	0,25
Сумма	99,54	99,25	100,12	99,43	99,82

Этот путь эволюции углистых хондритов близок к представлениям, развиваемым Мэйсоном (1965) и Кэрриджем (Kerridge, 1972). Возможно также, что углистые хондриты II типа образовались независимо от хондритов I типа в другой части протопланетной туманности при температуре $> 500^{\circ}\text{C}$, что способствует образованию хлорита (Бриндли, 1966).

Уменьшение степени окисленности углистых хондритов от CI и CIII наглядно видно на диаграмме (рис. 52), где нарисована зависимость Fe^{2+} и Fe^0 от Fe^{3+} (в вес. %) по мессбауэрским данным.

Говоря о фазовом анализе, нельзя не упомянуть об определении формы нахождения железа в микрокристаллических железо-магнанцевых нодулях, поднятых со дна озер, морей и океанов. Малый размер частиц не позволяет исследовать эти конкреции при помощи рентгеновского анализа или электронной дифракции. Фазовый состав нодулей из различных районов Тихого океана показал наличие железа в виде Fe(OH)_3 (Hryniewicz et al., 1970, 1971), а также в виде α -, β - и γ - FeOOH (Johnson, Glasly, 1969; Гончаров и др., 1973). Частицы обнаруживают суперпарамагнитные свойства выше 40°K (Okada et al., 1973). Из температуры T , при которой времена флуктуации магнитизации равно времени Ларморовской прецессии ядра в сверхтонком магнитном поле (см. главу IV), определен размер частиц, оказавшийся в пределах $\sim 90\text{\AA}$ и выше для бо-

Таблица 26

Параметры мессбауэровских спектров хлорита и серпентинов (δ , Δ , $\Gamma \pm 0,01$, мм/сек)

Минерал	δ , мм/сек		Δ , мм/сек	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Лептохлорит, 2/49	1,26	0,60	2,58	0,79
Серпентин петельчатый, Н-6	1,28	0,54	2,78	0,62
Лизардит, 2341	1,27	<u>тетраэдр 0,33</u> октаэдр 0,47	2,75	<u>тетраэдр 0,32</u> октаэдр 0,79
Хризотил, 2301	1,23	<u>тетраэдр 0,29</u> октаэдр 0,48	2,66	<u>тетраэдр 0,48</u> октаэдр 0,86
Антигорит, 5683	1,27	0,51	2,77	0,73

* Разложение вели при условии приравнивания ширины линий.

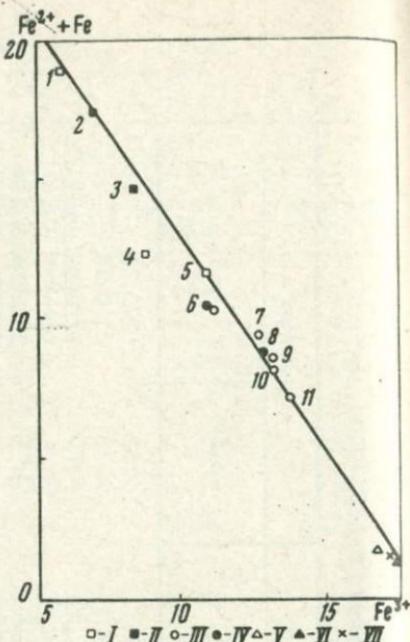
Таблица 26 (окончание)

Минерал	Γ , мм/сек				$\%$	
	Fe ²⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺	Fe ³⁺
	левая	правая	левая	правая		
Лептохлорит, 2/49	0,43	0,40	0,47*	0,47*	$84,3 \pm 0,5$	$15,8 \pm 0,3$
Серпентин петельчатый, Н-6	0,44	0,35	0,43	0,69	$38,8 \pm 0,5$	$61,2 \pm 0,5$
Лизардит, 2341	0,31*	0,31*	<u>0,45*</u> 0,30*	<u>0,45*</u> 0,30*	$13,1 \pm 0,5$	<u>38,4 ± 1,5</u> 48,5 ± 1,3
Хризотил, 2301	0,30	0,30	<u>тетраэдр 0,90</u> октаэдр 0,30	<u>0,60</u> 0,30	$15,8 \pm 0,5$	<u>тетраэдр 60,6 ± 1,8</u> октаэдр 17,9 ± 0,9
Антигорит, 5683	0,38*	0,38*	0,38	0,33	$90,1 \pm 0,5$	9,9 ± 0,5

Рис. 52. Зависимость количества $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}$ от Fe^{3+} (вес.%) для углистых хондритов по мессбауэровским данным:

I - CII (Herr, Cherra, 1969);
 II - CII; III - CIII (Herr, Cherra, 1969); IV - CIII; V - Orgueil CI;
 VI - Orgueil CI (Herr, Cherra, 1969);
 VII - Orgueil CI (Virgo, 1972);

Названия метеоритов: 1 - Гроздная,
 2 - Mokoia, 3 - Kaba, 4 -
 Ефремовка, 5 - Кайнсаз, 6 -
 Мигеи, 7 - Старое Борискино,
 8 - Nogoya, 9 - Murchison,
 10 - Murray, 11 - Cold Bokkeveld



лее железистых нодулей (Johnson, Glasly, 1969). Исследованы также марганцевые нодулы озер Мичиган, Онтарио, отмелей, заливов, фьордов и дна различных океанов (Carpenter, Wakeham, 1973; Herzenberg, Riley, 1969; Gager, 1968).

Анализ лунного грунта

Следующим этапом применения мессбауэровской спектроскопии для фазового анализа явилось исследование лунных образцов. Когда лунный грунт был доставлен из моря Спокойствия космическим кораблем "Аполлон-11" (1969 г.), распределение железа по минеральным фазам было получено на основе мессбауэровских спектров в работе (Gay et al., 1970) без какого-либо предварительного разделения образцов или физико-химического воздействия на них. В мелких фракциях лунного грунта и кристаллических породах были обнаружены ильменит, пироксен (авгит и кальциевый авгит), оливин, металлическое железо и троилит. Исследования, выполненные другими авторами (Herzenberg, Riley, 1971; Myir et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970), показали, что нет заметных количеств железа в трехвалентном состоянии, металлическое железо не окисляется на воздухе в течение двух месяцев и содержит мало никеля.

Мессбауэровские исследования лунных образцов, доставленных "Аполлоном-12" из Океана Бурь, проведенные также без предва-

рительного разделения, показали присутствие тех же основных составляющих: 90% пироксена, 5% ильменита и 3% металлической фазы (Duchesne et al., 1971); однако распределение железа по минеральным фазам было отличным от распределения в образцах, доставленных "Аполлоном-11" (Herzenberg et al., 1971) как в породах, так и в мелкой фракции. Основным отличием является значительное уменьшение количества ильменита и возрастание количества оливина (Herzenberg et al., 1971; Housley et al., 1971). В лунной почве "Аполлона-12" приблизительно в два раза меньше металлического железа, в мелкой фракции ассоциированного со стеклом (Housley et al., 1971). Не обнаружено трехвалентное железо (Housley et al., 1971; Bancroft et al., 1971; Herzenberg, et al., 1971). В табл. 27 приведено распределение железа по минеральным фазам для образцов, доставленных "Аполлоном-11" и "Аполлоном-12" (в % от общей площади мессбауэровских спектров). На основании исследования лунных образцов, доставленных "Аполлоном-11" и "Аполлоном-12" сделан вывод о том, что мессбауэровский анализ является представительным и обеспечивает характеристику отдельных областей прилунения.

В сентябре 1970 г. автоматическая станция "Луна-16" доставила лунный грунт из района Моря Изобилия. Колонка в 35 см длины была наполнена порошкообразным веществом черно-коричневого цвета, так называемым лунным реголитом (рис. 53) (Виноградов, 1971). При помощи мессбауэровской спектроскопии исследовали образцы из разных частей колонки: общая проба З-Г из поверхности слоя (3) и обр. З-За с размером зерен 0,2-0,4 мм; из глубинной части колонки исследовали общую фракцию 8-2 и обр. 9-4а, 9-5а, 9-6а, и 9-1р с размером частиц 0,200-0,450; 0,127-0,200; 0,083-0,127 и <0,083 мм соответственно. Образец весом 160-200 мг помещали в кварцевую кювету диаметром 22 мм и измеряли в течение ~ 40 час. до достижения 10^6 импульсов в каждом канале анализатора. Полученные результаты обрабатывали методом наименьших квадратов на электронно-вычислительных машинах БЭСМ-3м и БЭСМ-4. Источником служил Co^{57} в матрице палладия активностью 10 мкюри. Измерения проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота (Malysheva, 1972; Malysheva, Kurash, 1972; Малышева, Кураш, 1973). Мессбауэровский спектр обр. 8-2, измеренный при комнатной температуре при различных скоростях движения источника относительно поглотителя, приведен на рис. 54 (а - измерения при большей скорости движения; б - измерения при меньшей скорости движения). На рис. 55 изображены спектры обр. З-1, измеренного при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Спектр обр. З-За идентичен спектру обр. З-1. Сплошная линия - результат лоренцевого приближения. Из сравнения спектров а и б на рис. 55 видно, что измерения при температуре жидкого азота не улучшают разрешения квадрупольных дублетов.

Таблица 27

Распределение железа по минеральным фазам для образцов, доставленных "Аполлоном-11" и "Аполлоном 12" (% к общей площади мессбауэровских спектров)

Минерал	Реголит			
	10084*	12051*	12037,12**	12033,63**
Ильменит	19,7	6,8	9,1 \pm 1,7	9,2 \pm 1,7
Пироксен	67,6	76,4	45,8 \pm 10,0	47,4 \pm 10,0
Стекло			22,8 \pm 14,0	23,6 \pm 14,0
Оlivин	4,4	11,6	12,3 \pm 6,0	11,6 \pm 6,0
Железо	5,8	4,3	2,4 \pm 1,0	2,7 \pm 1,0
Троилит	1,1	0,9	1,3 \pm 0,7	0,8 \pm 0,6

Окончание таблицы 27

Минерал	Реголит	Кристаллические породы		
	12033,93 **	12002 **	12 004 **	12 020**
Ильменит	8,6 \pm 1,7	7,2 \pm 1,0	6,3 \pm 1,0	5,9 \pm 1,0
Пироксен	48,6 \pm 10,0	64,8 \pm 10,0	67,4 \pm 10,0	74,2 \pm 8,0 3,0
Стекло	24,1 \pm 14,0			
Оlivин	10,1 \pm 6,0	25,2 \pm 8,0	23,8 \pm 8,0	17,9 \pm 3,0 7,0
Железо	2,4 \pm 1,0	1,8 \pm 0,5	0,8 \pm 0,5	1,0 \pm 0,5
Троилит	0,8 \pm 0,6	1,0 \pm 0,3	1,7 \pm 0,6	1,0 \pm 0,5

*Bancroft et al., 1971.

**Herzenberg et al., 1971.

Пики 1 и 1' идентифицированы как квадрупольный дублет, образованный резонансным поглощением мессбауэровского излучения в оливине. В табл. 28 приведены параметры мессбауэровских спектров оливинов земных образцов и метеоритов. Результаты измерения оливиновой составляющей лунных образцов даны в табл. 29. Видно, что величины химических сдвигов δ лунных образцов хорошо совпадают с величинами, полученными для земных и метеоритных оливинов, а значения квадрупольных расщеплений Δ ближе к зна-

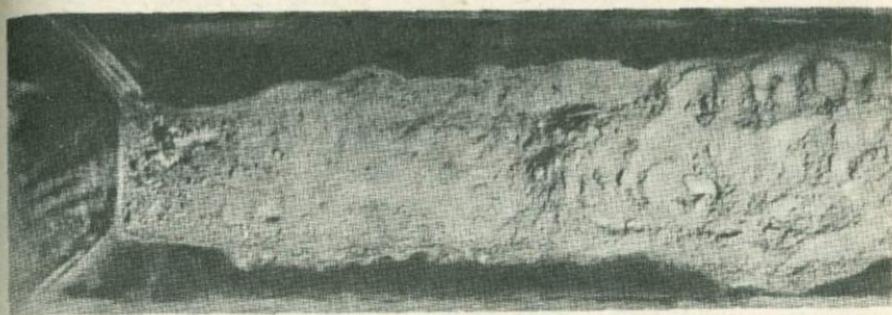


Рис. 53. Нижняя часть колонки с лунным реголитом, доставленным автоматической станцией "Луна-16"

чениям, соответствующим оливинам с большей железистостью

($\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}}$ мол. %), что свидетельствует о большой железистости.

лунных оливинов (Makarov et al., 1971). Наименее железистый оливин оказался в общей фракции поверхностного слоя (обр. 3-1) ($\Delta = 1,30 \pm 0,02$ мм/сек). Отчетливо видна тенденция уменьшения Δ по мере уменьшения размеров зерен образца, что говорит об увеличении фаялитовой составляющей в мелкой фракции реголита, доставленного "Луной-16".

Линии поглощения 2 и 2' отнесены к пироксеновой составляющей реголита. В табл. 30 приведены параметры мессбауэровских спектров пироксенов земного и метеоритного происхождения, а также параметры спектров двух образцов авгитов и стекол. Параметры пироксеновой составляющей мессбауэровских спектров лунных образцов, доставленных "Луной-16", приведены в табл. 31.

Из сравнения табл. 30 и 31 видно, что параметры пироксеновой составляющей мессбауэровских спектров лучше всего совпадают с результатами, полученными для авгитов и стекол. Немного большее δ , чем для стекол, может быть обусловлено обеднением щелочами. Линии квадрупольного расщепления значительно уширены, что, видимо, связано как с присутствием стекол, так и с наличием неразрешенных дублетов, соответствующих двум позициям (M1 и M2) в авгитах. Разложение пироксеновых пиков на две составляющие не привело к удовлетворительным результатам. Это, видимо, связано с присутствием в реголите, доставленном "Луной-16", большого количества стекол.

Линии 3 и 3' идентифицированы как квадрупольный дублет, прилежащий ильмениту. Параметры ильменитовой составляющей мессбауэровских спектров реголита, доставленного "Луной-16", приведены в табл. 32. Полученные величины δ и Δ хорошо согласуются с данными работы (Gibb et al., 1969) для земных ильменитов.

Однако правые пики квадрупольных дублетов лунных ильменитов несколько шире и интенсивнее левых, что, очевидно, указывает на присутствие неидентифицированной составляющей в лунном реголите.

Измерения при температуре жидкого азота (рис. 55, б) не улучшают разрешения линий средней части мессбауэровского спектра: ильменитовые пики сливаются с пироксеновыми, пироксеновые (позиция М1) смещаются в область пиков, характеризующих оливин.

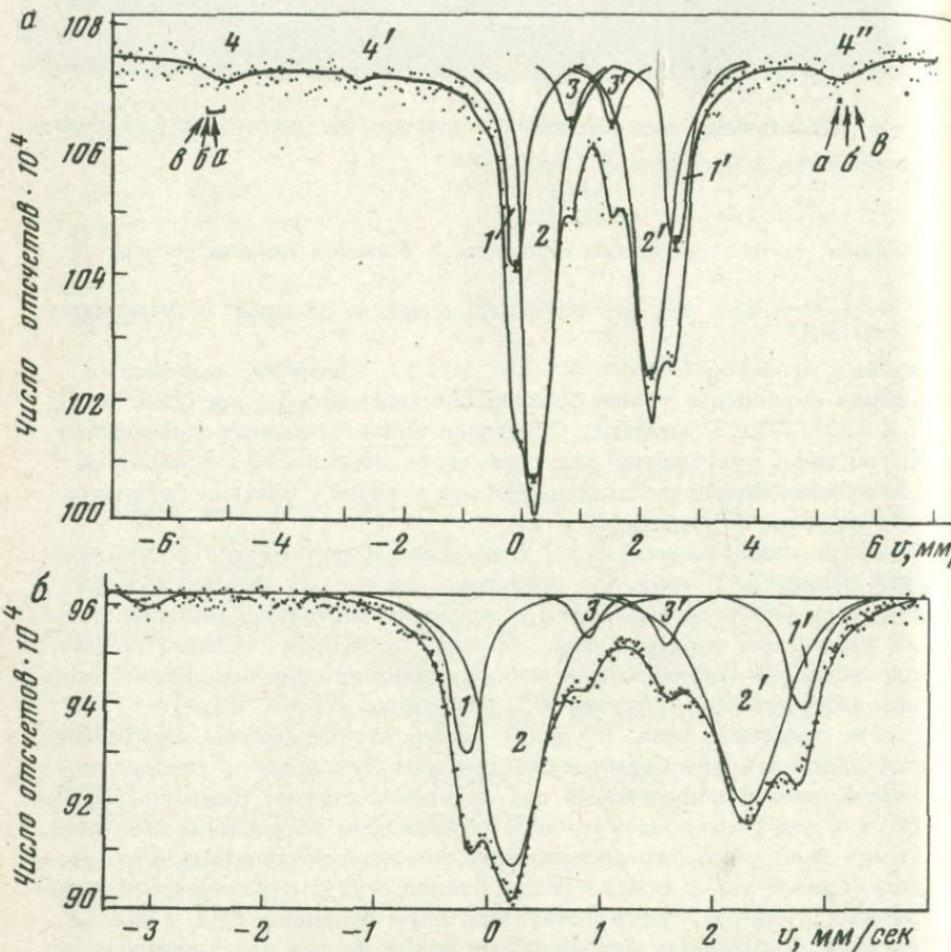


Рис. 54. Мессбауэровский спектр обр. 8-2 (общая фракция лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16") из глубинной части колонки, измеренный при комнатной температуре

а - большая скорость движения источника относительно поглотителя; б - меньшая относительная скорость движения; 1 и 1' - линии поглощения оливина; 2 и 2' - линии поглощения пироксена и стекол; 3 и 3' - линии поглощения ильменита; 4, 4' - линии поглощения металлического железа

Таблица 28

Параметры мессбауэровских спектров земных и метеоритных оливинов ($T_{изм} = 300^{\circ}\text{K}$)

Характер образца	$f, \%$	Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление $\Delta, \text{мм/сек}$	Литературный источник
Земной	7	$1,28 \pm 0,02$	$3,02 \pm 0,02$	Малышева и др., 1969
Палласово железо	10	$1,30 \pm 0,02$	$3,04 \pm 0,02$	Там же
Земной	12,5	1,26	3,02	Bancroft et al., 1967
"	46,6	1,25	2,93	Там же
"	50	$1,28 \pm 0,02$	$2,94 \pm 0,02$	Малышева и др., 1969
"	60,9	1,27	2,90	Bancroft et al., 1967
"	96,1	1,27	2,90	Там же

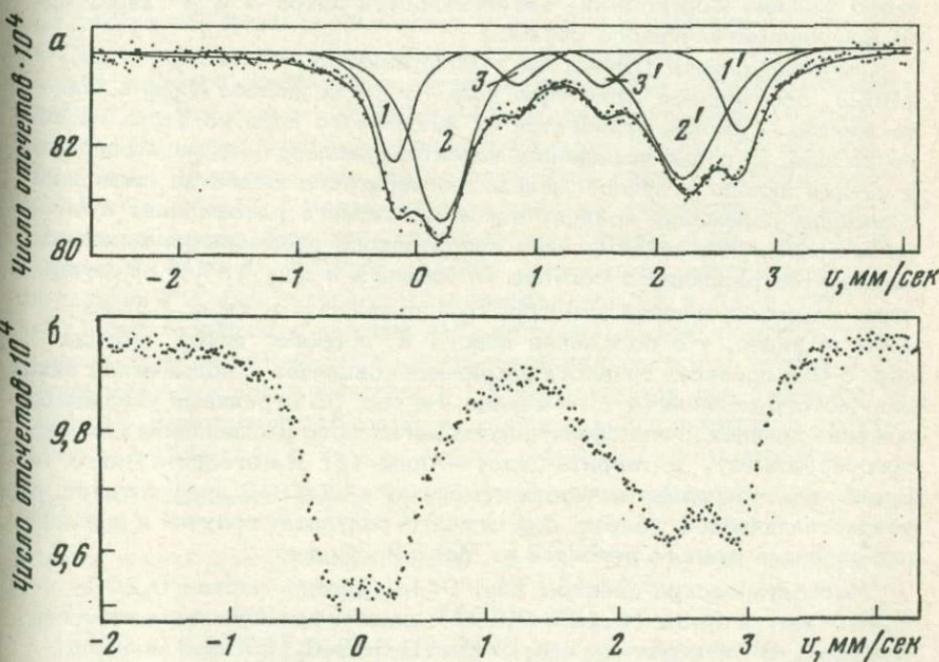


Рис. 55. Мессбауэровский спектр обр. 3-1

а – измеренный при комнатной температуре; б – измеренный при температуре жидкого азота. Обозначения пиков те же, что и на рис. 54.

Таблица 29

Параметры оливиновой составляющей мессбауэровских спектров лунных образцов, доставленных автоматической станцией "Луна-16"

Образец	Размер частиц, мм	Химический сдвиг δ, мм/сек	Квадрупольное расщепление Δ, мм/сек
8-2	-	1,28±0,03	2,91±0,02
3-1	-	1,30±0,02	2,99±0,02
3-3а	0,2-0,04	1,26±0,02	2,90±0,02
9-4а	0,200-0,450	1,27±0,02	2,94±0,01
9-5а	0,127-0,200	1,26±0,02	2,92±0,01
9-6а	0,083-0,127	1,26±0,02	2,90±0,01
9-1	≤ 0,083	1,29±0,02	2,88±0,02

Линии поглощения 4, 4' и 4'' идентифицированы как три пика из шести пиков сверхтонкого магнитного расщепления металлического железа. Соотношение интенсивностей пиков 4 и 4'' характерно для ненамагниченного образца.

Согласно работе Джонстона с сотрудниками (Джонстон и др., 1962), эффективное магнитное поле на ядрах железа $H_{\text{эфф}}$ в сплаве железо - никель отличается от магнитного поля на ядрах чистого железа. С целью выяснения характера железа в лунном реголите и оценки вклада в лунное железо метеоритного вещества проведено сравнение положения крайних пиков магнитного расщепления лунного железа с положением пиков сверхтонкого расщепления железных метеоритов различного состава (Малышева и др., 1974). Результаты такого сравнения для обр. 8-2 приведены в табл. 33, из которой видно, что положение левого и правого пиков железа обр. 8-2 в пределах точности измерений совпадает с положением пиков для чистого металлического железа. На рис. 55 стрелками указано положение крайних пиков сверхтонкого магнитного расщепления для чистого железа (а), метеорита Сихотэ-Алинь (б) и метеорита Чинге (в). Видно, что в пределах точности измерений в обр. 8-2 присутствует чистое металлическое железо. Аналогичный результат получен и для других образцов лунного реголита из Моря Изобилия.

Мессбауэровские спектры обр. 9-4а (размер частиц 0,200-0,450 мм) и 9-5а (0,127-0,200) аналогичны спектрам обр. 8-2 и 3-1. В спектрах же обр. 9-6а (0,083-0,127 мм) и 9-1р ($\leq 0,083$ мм) обнаружены линии магнитного сверхтонкого расщепления 5,5' и 5'' (рис. 56), положение которых совпадает с положением линий, характерных для троилита FeS (Кураш и др., 1972).

С точностью до 0,5% от площади мессбауэровского спектра не обнаружено присутствие трехвалентного железа, что согласуется

с данными по исследованию образцов, доставленных "Аполлоном-11" и "Аполлоном-12". Общее количество железа в измеренных пробах оценено в 10-12%, что хорошо согласуется с данными Ю.А. Суркова и других исследователей (1972), определивших методом нейтронно-активационного анализа 12,0% железа в реголите из Моря Изобилия.

По площадям соответствующих пиков сверхтонкого расщепления определен минеральный состав железосодержащей части реголита в предположении, что величины резонансного поглощения для всех минералов одинаковы. Полученные результаты приведены в табл. 34.

Мессбауэровские спектры лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16", исследованы в работе Д.Л. Надя и других геологов (1973).

Полученные ими результаты приведены в табл. 35. Измерения проводили при комнатной температуре. Результаты обрабатывали на ЭВМ. Фиксировали величину квадрупольного расщепления для ильменита. Химические сдвиги даны относительно Co^{57} в хроме.

Сравнение табл. 34 и 35 показывает хорошее согласие в количествах железа в металлической фазе и в виде ильменита. Анализ силикатной фазы представляет известные трудности из-за близких параметров мессбауэровских спектров оливинов и пироксенов. Однако при комнатной температуре квадрупольное расщепление для оливина всегда больше (2,90-3,04 мм/сек, табл. 28), чем для позиции M1 в пироксенах и клинопироксенах (2,31-2,68 мм/сек, табл. 30). Подтверждение этому приводится также в работе Гибба (Gibb et al., 1972). Исключение составляют упорядоченные клинопироксены ряда диопсид - геденбергит (Екимов и др., 1973) и омфациты (Bancroft, Williams, 1969) с пространственной группой симметрии P2. Все позиции M2 заняты в них Ca и Na, а Fe^{2+} и Mg располагаются в позиции M1, имеющей четыре подструктуры и дающие восьмилинейчатый мессбауэровский спектр с четырьмя квадрупольными расщеплениями (с $\Delta = 2,8$ мм/сек для внешнего дублета). Клинопироксены этой же серии с волластонитовой структурой $\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ имеют $\Delta_{\text{M}2} > \Delta_{\text{M}1}$ со значением $\Delta_{\text{M}2} = 2,98$ мм/сек (Matsui et al., 1970). Однако содержание кальцийевых пироксенов с соотношением

$$\frac{\text{Fe} + \text{Mg}}{\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg}} < 0,5 \text{ в лунном}$$

грунте невелико (Ghose et al., 1973).

Изучение атомных спектров поглощения монокристаллов пироксена в поляризованном свете (Burns et al., 1972) дало следующую картину распределения максимумов поглощения в зависимости от

отношения

$$\frac{\text{Fe} + \text{Mg}}{\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg}}$$

(рис. 57), из которой видно, что высококаль-

Таблица 30

Параметры мессбауэровских спектров пироксенов земного и метеоритного происхождения и стекол ($T_{изм} = 300^{\circ}\text{K}$)

Минерал	Химический сдвиг, мм/сек		Квадрупольное расщепление, мм/сек	
	M1	M2	M1	M2
Ромбические пироксены	1,22-1,25	1,24-1,27	2,35-2,44	1,98-2,13
Диогенит	$1,28 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,03$	$2,10 \pm 0,02$
Говардит Юртук	$1,27 \pm 0,02$	$1,30 \pm 0,02$	$2,62 \pm 0,03$	$2,15 \pm 0,01$
Эвкрит Stannepn	$1,28 \pm 0,02$	$1,27 \pm 0,02$	$2,55 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,01$
Авгит 11638	$1,20 \pm 0,03$	$1,21 \pm 0,01$	$2,58 \pm 0,03$	$2,02 \pm 0,01$
Авгит Дх379	$1,22 \pm 0,02$	$1,20 \pm 0,02$	$2,68 \pm 0,03$	$2,13 \pm 0,02$
Шелочные	1,18	-		$2,11$
Железосиликатные стекла	$1,12 \pm 0,05$	-		$2,00 \pm 0,10$

Таблица 30 (окончание)

Минерал	Ширина линии Г, мм/сек		Литературный источник
	M1	M2	
Ромбические пироксены	0,35-0,49	0,34-0,42	Bancroft et al., 1967
Диогенит	$0,35 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,03$	Малышева, Кураш и др., 1972
Говардит Юртук	$0,34 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	Там же
Эвкрит	$0,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	"
Авгит 11638	$0,46 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,03$	Наши данные
Авгит Дх379	$0,46 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,03$	"
Шелочные		0,40	Gosselin et al., 1967
Железосиликатные стекла	-	-	Белоусин и др., 1965

Таблица 31

Параметры пироксеновой составляющей мессбауэровских спектров автоматической станцией "Луна-16"

Образец	Размер частиц, мм	Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек
3-1	Общая фракция	$1,27 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$
3-За	0,2-0,4	$1,22 \pm 0,01$	$2,02 \pm 0,01$
8-2	Общая фракция	$1,23 \pm 0,02$	$2,02 \pm 0,02$
9-4а	0,200-0,450	$1,21 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,04$
9-5а	$0,127 \pm 0,200$	$1,24 \pm 0,01$	$2,05 \pm 0,01$
9-6а	$0,083 \pm 0,127$	$1,24 \pm 0,01$	$2,05 \pm 0,01$
9-1	$\leq 0,083$	$1,26 \pm 0,02$	$2,04 \pm 0,02$

циевые пироксены не слишком характерны для лунных образцов. Диопсидовая и волластонитовая составляющие для пироксенов из базальтических частиц, доставленных "Аполлоном-14", не превышает ~15% (Juan et al., 1972; Powell, Weiben, 1972). Так как площадь пиков квадрупольных дублетов с $\Delta > 2,8$ мм/сек <10–15% от общей площади восьмилинейчатого мессбауэровского спектра (Екимов и др., 1973), вклад пироксена в оливиновую составляющую не должен превышать 1–2% от общего количества пироксена.

Из сравнения табл. 27 и 34 видно, что в реголите из Моря Изобилия так же, как и в образцах из Моря Спокойствия и Океана Бурь, основными железосодержащими минералами являются силикаты (оливины и пироксеновые стекла). По количеству ильменита грунт, доставленный "Луной-16", более похож на грунт, отобранный "Аполлоном-12". Количество оливина также ближе к значениям, полученным для грунта из Океана Бурь. При петрологическом исследовании фрагментов пород из Моря Изобилия (Wood et al., 1972) отмечено меньшее содержание ильменита, чем в близлежащем Море Спокойствия. Мелкая фракция несколько обогащена троилитом по сравнению с породами других лунных морей.

Анализ мессбауэровских спектров образцов, доставленных "Аполлоном-14" (Gibb et al., 1972), показал наличие в основном тех же железосодержащих минералов, что и в образцах, доставленных "Аполлонами-11, -12" и "Луной-16". Отмечается, что образцы из этого лунного моря отличаются очень большой шириной мессбауэровской линии для силикатной составляющей мелкой фракции, что затрудняет ее разложение на отдельные компоненты и свидетельствует о большом количестве стекол. Для реголита получено распределение железа по минеральным фазам, указанное в табл. 36.

Разделение силикатной составляющей на пироксен $M_2 +$ стекло и оливин + M_1 пироксен + стекло осуществлялось в спектрах, измеренных при 80°K , что и не позволило отделить M_1 пироксена от оливина. Количество ильменита ближе к значениям, полученным для образцов, доставленных "Аполлоном-12" и "Луной-16", чем к

значениям, полученным для образцов, доставленных "Аполлоном-11". Не найдено линий, соответствующих мессбауэровскому поглощению в троилите. Содержание металлического железа больше в реголите, чем в породах. Стекла находятся главным образом в мелкой фракции.

Мессбауэровские спектры образцов, доставленных "Аполлоном-14", исследованы также в работе Шверера и других исследователей (Schwerer et al., 1972). Получено следующее распределение железа по минеральным

лунного реголита, доставленного

Ширина линии Г, мм/сек	
левый пик	правый пик
$0,61 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,02$
$0,61 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,04$
$0,56 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,03$
$0,61 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$
$0,61 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$
$0,59 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$
$0,62 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$

фазам (табл. 37). Результаты отличаются от приведенных в табл. 36 меньшим количеством ильменита даже при исследовании одной и той же пробы 14259 (11 и 2%).

Как видно из приведенного обзора мессбауэровских исследований образцов реголита из четырех лунных морей — Моря Спокойствия, Океана Бурь, Моря Изобилия и района Фра Мауро (90-метровая кольцевая возвышенность) — распределение железа по минеральным фазам в основном однородно, хорошо характеризует район приложения и отбора проб.

Таблица 32

Параметры ильменитовой составляющей мессбауэровских спектров лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16"

Образец	Размер частиц, мм	Химический сдвиг δ , мм/сек	Квадрупольное расщепление Δ , мм/сек
8-2	Общая проба	$1,22 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$
3-3а	0,2—0,4	$1,23 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,03$
3-1	Общая проба	$1,24 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$
9-4а	0,200—0,450	$1,24 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$
9-5а	0,127—0,200	$0,21 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$
9-6а	0,083—0,127	$1,21 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$
9-1а	< 0,083	$1,20 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,01$

Таблица 32 (окончание)

Образец	Ширина линии Г, мм/сек	
	левый пик	правый пик
8-2	$0,29 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$
3-3а	$0,21 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,04$
3-1	$0,24 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,03$
9-4а	$0,22 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01^*$
9-5а	$0,22 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01^*$
9-6а	$0,21 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01^*$
9-1а	$0,21 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01^*$

* Рассчитывали при условии $\Gamma_{лев} = \Gamma_{прав}$.

Таблица 33

Положение линий сверхтонкого магнитного расщепления мессбауэровских спектров железных метеоритов, чистого железа и обр. 8-2

Образец	№ канала анализатора		Вес.% Ni химич.анал.
	левый пик	правый пик	
Метеорит Чинге	144,0 [±] 0,2	408,0 [±] 0,3	16
Метеорит Сихотэ-Алинь	147,0 [±] 0,2	404,5 [±] 0,2	6
Чистое металлическое железо	149,0 [±] 0,2	401,1 [±] 0,2	0
8-2	150,0 [±] 1,4	401,5 [±] 0,9	0

Таблица 34

Минеральный состав железосодержащей части реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16" (в % от общей площади мессбауэровского спектра)

Минерал	3-1	3-3а	8-2	9-4а	9-5а	9-6а	9-1р
Ильменит	7,7	6,7	8,0	4,9	4,9	5,8	7,1
Пироксен+	69,0	71,5	67,0	79,3	75,8	71,0	71,0
+стекло							
Оlivин	18,3	16,7	25,1	15,8	16,2	22,6	21,9
Железо	4,5	5,1	4,1	3,5	3,3	3,1	5,1
Троилит	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	2,8	2,0

Поэтому большой интерес представляло исследование реголита из горных районов Луны. Еще исследования, совершенные при помощи аппаратов "Сервейор", показали, что между лунными морями и материками имеются различия в химическом составе. Общее количество железа в веществе лунных морей, сложенных в основном базальтом, больше, чем в веществе материков, состоявших из апортоизита.

Автоматическая станция "Луна-20" прилунилась в типично материковом районе 21 февраля 1972 г. Место посадки находилось в 120 км от места прилунения автоматической станции "Луна-16" и превышало его на 1 км (Виноградов, 1972). Грунт, отобранный "Луной-20", отличался от грунта, доставленного "Луной-16", по цвету. Если реголит Моря Изобилия был темно-бурым, то континентальный реголит — светло-серым.

Таблица 35

Результаты исследования лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16" (Надь и др., 1973)

Минерал	Содержание, ат. %	Сверхтонкое магнитное поле H_{eff} , n_3	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Химический сдвиг, мм/сек
Металлическое железо	$4,5 \pm 0,5$	$331,4 \pm 1,0$	$0,021 \pm 0,031$	$0,181 \pm 0,015$
Силикаты (M1)	$28,5 \pm 0,9$		$2,748 \pm 0,006$	$1,321 \pm 0,002$
" (M2)	$59,5 \pm 1,2$		$1,956 \pm 0,005$	$1,24 \pm 0,006$
Ильменит	$7,5 \pm 0,4$		0,7 зафикс.	$1,202 \pm 0,006$

Измерения мессбауэровских спектров лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-20", проводили на мессбауэровском спектрометре с источником Co^{57} (Cr), активностью 50 мкюри при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Результаты обрабатывали на ЭВМ БЭСМ-3м и БЭСМ-4 по методу наименьших квадратов. Измеряли фракции реголита с размером зерен $0,200-0,450$; $0,127-0,200$; $0,083-0,127$ и $< 0,083$ мм (Малышева, 1973; Malysheva, 1974).

Мессбауэровский спектр самой мелкой фракции реголита (размер частиц $< 0,083$ мм) приведен на рис. 58 вместе со спектром той же фракции реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16". Измеряли то же количество вещества в идентичных условиях, что позволяет непосредственно сравнивать оба спектра. Сравнение мелких фракций реголита более наглядно из-за наиболее четкого проявления пиков металлического железа. На рисунке отчетливо видно, что общее количество железа в железосодержащих минералах обр. Л-20 меньше, чем в минералах обр. Л-16 (по соотношению суммарных площадей пиков приблизительно в 1,85 раза). Это согласуется с данными исследования (Ringwood et al., 1972), показавшего, что в морских базальтах Fe/Mg больше, чем в базальтах неморского происхождения. Основные минералы те же, что и в обр. Л-16 (силикаты). На рис. 59 приведены мессбауэровские спектры той же фракции реголита обр. Л-16 и Л-20, измеренные при меньшей скорости движения источника относительно поглотителя.

В табл. 38 даны результаты измерения мессбауэровских спектров оливинов из реголита обр. Л-16 и Л-20. Результаты измерения обр. Л-16 приведены по данным работы Т.В. Малышевой и В.В. Кураша (1973). Так же, как и в указанной работе по исследованию реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16", наблюдается уменьшение квадрупольного расщепления Δ по мере уменьшения размера зерен: от 2,94 мм/сек до 2,88 для обр. Л-16 и от 3,00 до 2,93 мм/сек для обр. Л-20, что говорит об увели-

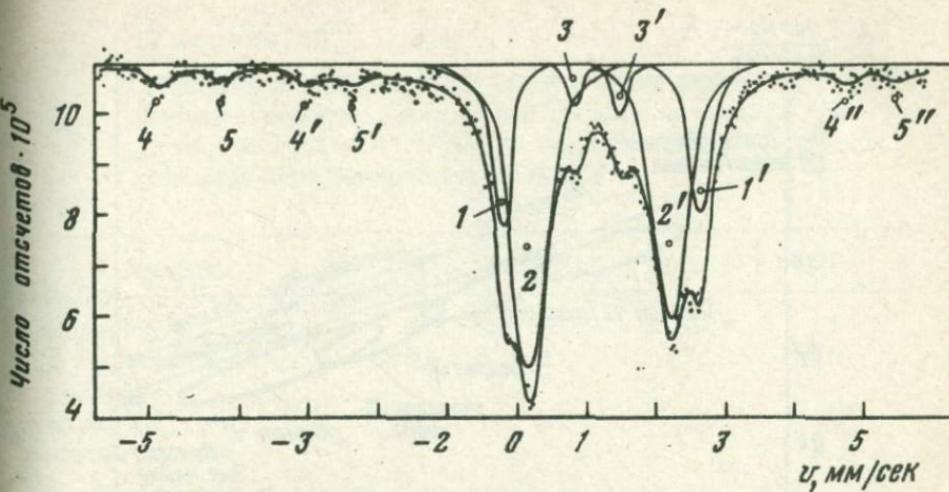


Рис. 56. Мессбаумеровский спектр обр. 9-6а

5,5' – 5'' – линии поглощения FeS; остальные обозначения те же, что и на рис. 54

чении железистости оливина по мере уменьшения размера зерен для материкового оливина так же, как и для оливина из Моря Изобилия (Малышева, Кураш, 1973). Зависимость квадрупольного расщепления от железистости оливина для земных образцов (табл. 28) представляет собой прямую линию (рис. 60). Если на нее нанести данные, полученные для оливинов, доставленных автоматическими станциями "Луна-16" и "Луна-20", то видно, что железистость оливинов из Моря Изобилия лежит в пределах 50–80%; в то время как для образцов из материкового района железистость меньше (20–50%). Таким образом, среднее содержание железа в оливине примерно в 1,85 раза меньше для реголита обр. Л-20, чем для реголита обр. Л-16. Общее содержание железа в реголите, доставленном "Луной-20" (см. выше), также меньше в 1,85 раза, по сравнению с его содержанием в реголите, доставленном "Луной-16". Сопоставление железистости оливинов с общей железистостью пород, доставленных "Аполлоном-11" и "Аполлоном-12", дало аналогичный ре-

зультат (Mason, 1971): $\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}}$ для образцов с "Аполлона-11"

составило 41 мол. %, для образцов с "Аполлона-12" – 43 мол. %, что соответствует составу оливина (26–60 мол. % FeSiO_4), или в среднем 41%.

Прямая связь железистости оливина с общей железистостью пород отмечается А.К.Яковлевой (1972) при исследовании оливина ультраосновных пород Аллареченского района (Кольский полуостров). Согласование железистости оливина с общей железистостью вмещающих пород – свидетельство второй генерации фенокристаллов (Stanik, 1970).

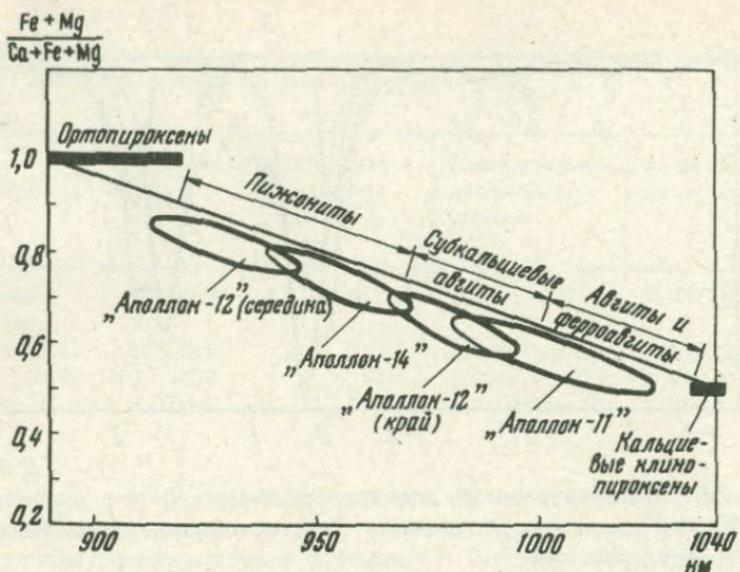


Рис. 57. Максимумы поглощения для земных и лунных пироксенов (спектры измерены в поляризованном вдоль кристаллографической оси свете)

Средняя железистость оливина из Моря Изобилия (65%) оказалась выше, чем из Моря Спокойствия и Океана Бурь (41%). Этот результат подтверждается данными петрологического исследования оливинов с "Луны-16" (Wood et al., 1971) и микрорентгеновским анализом частиц реголита из Моря Изобилия, согласно которому фаяллитовая составляющая оливина изменяется от 40 до 90% (Steel, Smith, 1971).

Высокую железистость оливина обнаружили Bell и Mao (Bell, Mao, 1971/1972) при исследовании пород, доставленных "Аполлоном-15" (40–60%).

Бедные железом оливины обнаруживают зональность. Например, для оливинов с "Аполлона-12" количество FeO в центре равно 20–23%, а на краях – 30–35% (Butler, Jr, 1972), 33–42% (Cortel et al., 1971). Зональность оливинов – свидетельство их быстрой кристаллизации. Ширина мессбауэровских линий Г (см. табл. 7) для оливинов из реголита с "Луны-20" меньше, чем для оливинов с "Луны-16", что говорит об их более однородном составе и более медленном охлаждении.

Параметры мессбауэровских спектров пироксенов приведены в табл. 39. Сравнение ширины линий пироксеновой составляющей реголита с "Луны-16" и с "Луны-20" показывает, что Δ для пироксена с "Луны-20" приблизительно в 1,5 раза меньше, чем для пироксена с "Луны-16". Это свидетельствует о более однородном

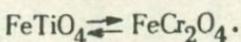
Таблица 36

Распределение железа по минеральным фазам в образцах лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Аполлон-14" (Gibb et al., 1972) (в % к общей площади мессбауэровских спектров)

Минерал	14 003	14 162	14 163	14 259
Ильменит	8	8	11	11
M2 пироксен + + стекло	73	71	71	70
Оливин + M1 пироксен + стекло	19	21	18	19

составе пироксеновой составляющей образцов с "Луны-20". В то же время квадрупольное расщепление Δ и химический сдвиг δ больше для пироксена, доставленного "Луной-20". Совокупность этих факторов позволяет сделать вывод о том, что в реголите, доставленном "Луной-20", меньше стекол и авгитов (это согласуется с данными рентгеновской спектроскопии).

Из рис. 58 и 59 видно, что в мессбауэровских спектрах реголита, доставленного "Луной-20" исчезают пики, принадлежащие ильмениту. В то же время правый (высокоскоростной) пик несколько затянут в сторону более низких скоростей. При условии приравнивания амплитуд и ширины линий удается при помощи обработки спектров на электронно-вычислительной машине выделить дублет со следующими параметрами: $\delta = 0,96 \pm 0,08$ и $\Delta = (1,79 \pm 0,065)$ мм/сек. Эти величины хорошо совпадают со значениями δ и Δ , полученными для ульвошпинелей (Ono et al., 1968). Большая ширина линий Г, равная $0,78 \pm 0,3$ мм/сек, говорит о том, что мы имеем дело с широким набором составов и ульвошпинель является только конечным членом в непрерывном ряду твердых растворов:



Однако хромит FeCr_2O_4 , характеризующийся нерасщепленной резонансной линией ($\Delta = 0$) с $\delta = 1,07$ мм/сек (Tanaka, 1966), в мессбауэровских спектрах лунного реголита в пределах точности измерений не обнаружен. С уверенностью идентифицировать ульвошпинель удалось только в самой мелкой фракции ($< 0,083$ мм) реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-20". Машинная обработка спектра обр. 4-2 не позволила выделить пики дублета, принадлежащего ульвошпинели. Этот же результат получен и для фракций 4-4 (0,250-0,400 мм) и 4-2 (0,127-0,083 мм).

Таблица 37

Распределение железа по минеральным фазам в образцах, доставленных автоматической станцией
"Аполлон-14" (Schweer et al., 1972) (в долях площади мессбауэровского спектра)

Образец	Силикаты			Ильменит	Fe	FeS	Неидентифицированные минералы
	общее число	M1	M2				
14047,47	0,849 (пироксеновые стекла и оливин)	0,227	0,773	0,03	0,06	0,01	0,06 (широкий paramагнитный)
14053,48	0,807 (пироксен)	0,314	0,686	0,065	0,078	0,03	0,02 (магнитный)
14063,47	0,85 (0,75 пироксена и 0,25 оливина)	0,369(295°K)	0,631(295°K)	0,145	0,01	-	-
14301,65	0,909 (пироксен и оливин)	0,209	0,791	0,06	0,017	0,015	-
14303,35	0,842 (пироксен и оливин)	0,185	0,805	0,113	0,025	0,02	-
14259,69	0,86 (пироксен, реголит) стекло, оливин)	0,22	0,78	0,02	0,04 < 0,01	0,07 (широкий paramагнитный)	

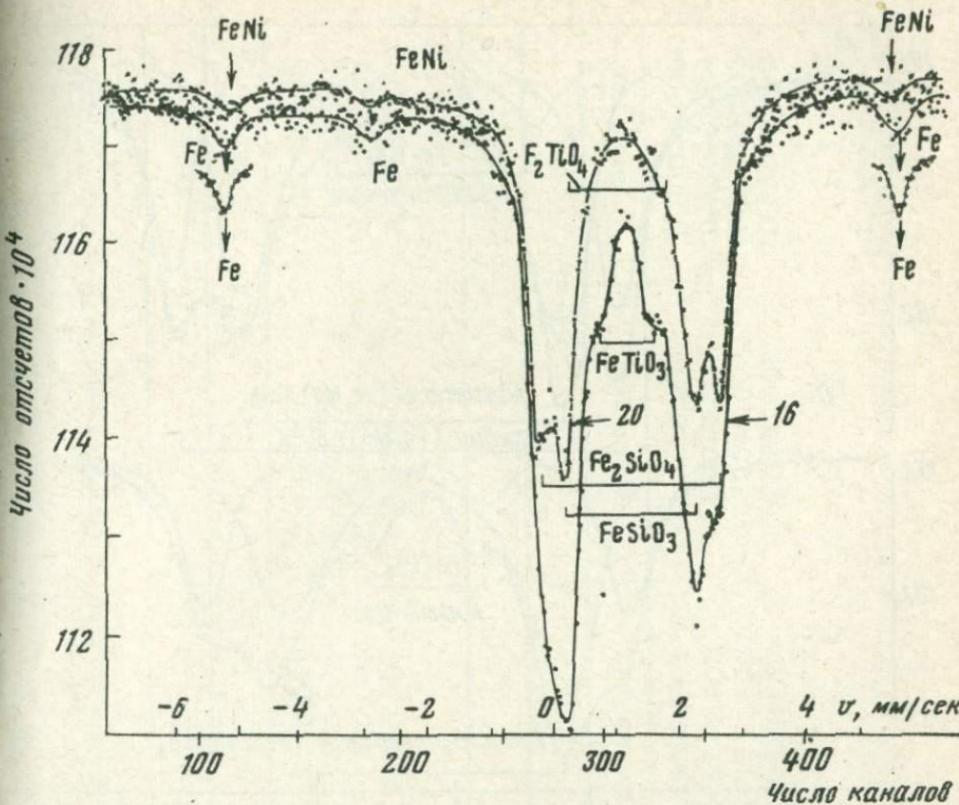


Рис. 58. Мессбауэровские спектры мелких фракций реголита, доставленного автоматическими станциями "Луна-16" и "Луна-20" и крайние пики мессбауэровского спектра металлического железа (большая скорость движения источника относительно поглощения)

При исследовании реголита с "Луны-16" (Малышева, Кураш, 1973) и "Аполлона-11" (Gay et al., 1970) отмечалось, что правый пик дублета, относящегося к ильменитовой составляющей мессбауэровского спектра, постоянно шире и больше левого; причем это различие увеличивается с уменьшением размеров частиц, что связывалось с присутствием в лунном грунте неизвестной составляющей.

В мессбауэровском спектре обр. 14047 ("Аполлон-14") обнаружен неидентифицированный пик, отвечающий скорости 1,68 мм/сек (Schwerer, 1972). Положение этого пика как раз соответствует положению правого пика квадрупольного дублета ульвошинели. Повидимому, в реголите, доставленном "Луной-14", уже присутствует заметное количество этого минерала. После идентификации в лунном реголите ульвошинелей проведена машинная обработка спектра

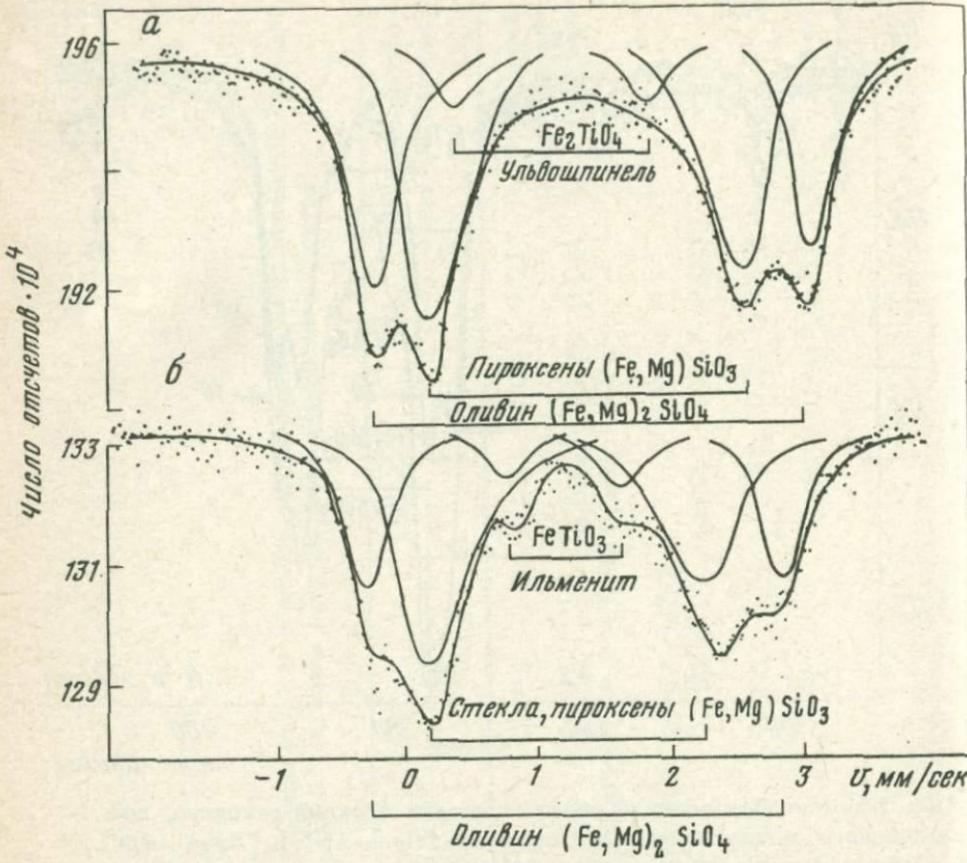


Рис. 59. Мессбауэрские спектры мелких фракций реголита, доставленного автоматическими станциями "Луна-16" (а) и "Луна-20" (б) (меньшая скорость относительного движения)

самой мелкой фракции реголита из Моря Иэобилия (обр. 9-1р) для выделения в спектре дублета, принадлежащего ульвошинели (Малышева, 1973). Разложение проводили, предполагая равенства ширины линий двух внутренних дублетов. Попытка увенчалась успехом, и в мессбауэрском спектре обр. 9-1р удалось выделить, кроме квадрупольного дублета, принадлежащий ильмениту с $\delta = 1,20 \pm 0,005$ и $\Delta = 0,666 \pm 0,004$ мм/сек (прежние значения $\delta = 1,20 \pm 0,04$ и $\Delta = 0,65 \pm 0,01$ мм/сек), дублет, принадлежащий ульвошинели ($\delta = 0,91 \pm 0,03$ и $\Delta = 1,82 \pm 0,03$ мм/сек).

И, действительно, ульвошинель в реголите, доставленном "Луной-16", обнаружена при минералогических, петрологических и микрорентгеновских исследованиях (Steel, Smith, 1972). Интересно отметить, что широко распространенный в образцах морей ильменит (от 5 до 20%) (Thiel et al., 1972) не характерен для лунного

Таблица 38

Параметры мессбауэровских спектров оливинов из лунного реголита обр. Л-16 и Л-20 (в мм/сек)

Размер зерен	δ		Δ	
	Л-16	Л-20	Л-16	Л-20
0,200-0,450	$1,27 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,005$	$2,94 \pm 0,01$	$3,00 \pm 0,005$
0,127-0,200	$1,26 \pm 0,02$	$1,275 \pm 0,002$	$2,92 \pm 0,01$	$2,998 \pm 0,002$
0,083-0,127	$1,26 \pm 0,02$	$1,275 \pm 0,003$	$2,90 \pm 0,01$	$2,984 \pm 0,001$
$\leq 0,083$	$1,25 \pm 0,005$	$1,26 \pm 0,005$	$2,88 \pm 0,005$	$2,93 \pm 0,01$

Таблица 38 (окончание)

Размер зерен	Γ			
	Л-16		Л-20	
	левый пик	правый пик	левый пик	правый пик
0,200-0,450	$0,310 \pm 0,003$	$0,422 \pm 0,008$	$0,290 \pm 0,005$	$0,360 \pm 0,005$
0,127-0,200	$0,364 \pm 0,005$	$0,426 \pm 0,005$	$0,336 \pm 0,003$	$0,360 \pm 0,004$
0,083-0,127	$0,327 \pm 0,002$	$0,417 \pm 0,004$	$0,325 \pm 0,002$	$0,357 \pm 0,002$
$\leq 0,083$	$0,340 \pm 0,005$	$0,396 \pm 0,005$	$0,335 \pm 0,002$	$0,360 \pm 0,002$

континента. Обнаруженная в значительном количестве ульвошинель – конечный член серии ульвошинель – хромит, представляющий новый минеральный ряд, специфичный для лунных образцов. В земных породах содержание Fe_2TiO_4 в хромшипинелях достигает только ~50%, а в лунных хромшипинелях цвета хаки содержатся до 90% молекулы ульвошинели. Магний входит в хромит – шпинель лишь в очень незначительных количествах (1–3%) и полностью исчезает, когда серия переходит в Fe_2TiO_4 (Haggerty, Meyer, 1971; Haggerty, 1971–72).

По результатам микрорентгеновского анализа образцы с "Аполлона-11" содержат меньше ульвошинелевой составляющей ($Usp_{53}Cr_{47}$), чем образцы с "Аполлона-12" ($Usp_{74}Cr_{26}$ – $Usp_{90}Cr_{10}$) (Haggerty, Meyer, 1971).

В мессбаузерских спектрах реголита с "Луны-20" так же, как и в реголите с "Луны-16" видны три пика из шести пиков сверхтонкого магнитного расщепления, принадлежащие металлическому железу (рис. 58). При сравнении положения крайних пиков сверхтонкого расщепления металлического железа самых мелких фракций реголита (табл. 40) видно, что положение крайних пиков для обр. 9-1р ("Луна-16") совпадает с положением пиков для чистого металлического железа, в то время как для обр. 4-1 ("Луна-20") пики сдвинуты во внутреннюю сторону спектра, т.е. сверхтонкое магнитное поле на ядре железа $H_{\text{эфф}}$ в этом образце меньше сверхтонкого магнитного поля на ядре чистого металлического железа ~ в 1,018 раза.

Это свидетельствует о том, что в реголите с "Луны-20" металлическое железо находится в сплаве с никелем. В работе Дикэя (Dickey, 1970) при изучении лунных аортозитов из реголита с "Аполлона-11" также показано, что металлическое железо в аорт-

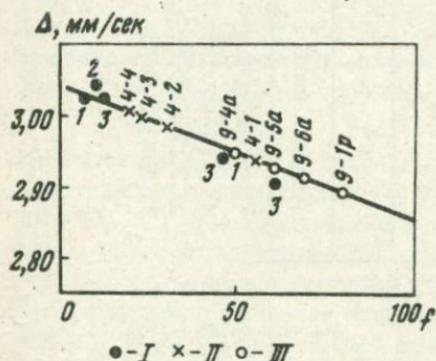


Рис. 60. Квадрупольное расщепление Δ в зависимости от железистости оливина $f = (FeO/FeO + MgO)$ мол. %

I – оливины земных пород: 1 – Мальшева и др., 1969; 2 – Malyshova et al., 1971; 3 – Bancroft et al., 1967; II – оливины из реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-20"

с размером зерен: 0,250–0,400 мм (4-4), 0,127–0,250 мм (4-3), 0,083–0,127 мм (4-2) и $< 0,083$ мм (4-1); III – оливины из реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16" с размером зерен: 0,250–0,400 мм (9-4a), 0,127–0,250 мм (9-5a), 0,083–0,127 мм (9-6a) и $< 0,083$ мм (9-1p) соответственно

Таблица 39

Параметры мессбауэровских спектров пироксеновой составляющей лунного реголита обр. Л-16 и Л-20 (в мм/сек)

Размер зерен	δ		Δ	
	Л-16	Л-20	Л-16	Л-20
0,200-0,450	$1,21 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,05$	$2,06 \pm 0,04$	$2,130 \pm 0,005$
0,127-0,200	$1,24 \pm 0,01$	$1,257 \pm 0,002$	$2,05 \pm 0,01$	$2,126 \pm 0,002$
0,083-0,127	$1,24 \pm 0,01$	$1,263 \pm 0,002$	$2,05 \pm 0,01$	$2,140 \pm 0,001$
0-0,083	$1,24 \pm 0,004$	$1,25 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,003$	$2,100 \pm 0,002$

Таблица 39 (окончание)

Размер зерен	Γ			
	Л-16		Л-20	
	низкоскоростной пик	высокоскоростной пик	низкоскоростной пик	высокоскоростной пик
0,200-0,450	$0,61 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$0,510 \pm 0,0$
0,127-0,200	$0,61 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$	$0,440 \pm 0,004$	$0,495 \pm 0,0$
0,083-0,127	$0,59 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	$0,442 \pm 0,002$	$0,495 \pm 0,0$
0-0,083	$0,580 \pm 0,003$	$0,601 \pm 0,008$	$0,445 \pm 0,003$	$0,503 \pm 0,0$

Таблица 40

Положения крайних пиков сверхтонкого магнитного расщепления для металлического железа в мелких фракциях образцов, доставленных автоматическими станциями "Луна-16" и "Луна-20"

Образец	Левый пик	Правый пик
4-1 ("Луна-20")	$112,99 \pm 0,17$	$450,48 \pm 0,18$
9-1р ("Луна-16")	$115,50 \pm 0,36$	$447,24 \pm 0,85$
Чистое металлическое железо	$112,48 \pm 0,14$	$449,96 \pm 0,15$

тозитах содержит от 6 до 29% Ni (камасит и тэнит), а металл в базальтах представлен почти чистым железом. Однако определение состава и количества металлической фазы в области концентраций 20–30% Ni на фоне сложного спектра не представляется возможным, так как в этой области концентраций частицы железа не дают магнитного расщепления и в спектре присутствует только paramagnитный пик (Azano, 1969), положение которого совпадает с положением низкоскоростного пика силикатного дублета. Кроме того, наличие в составе металлической фазы мелкодисперсного железа с достаточно малыми размерами частиц, когда суперпарамагнитная релаксация становится достаточно быстрой и сравнимой со скоростью ларморовской прецессии ядер в сверхтонком поле, может явиться причиной возникновения парамагнитной линии вместо сверхтонкого магнитного расщепления. Положение парамагнитного пика от мелкодисперсного железа также совпадает с низкоскоростным пиком квадрупольного дублета для силиката железа. Наличие мелкодисперсного железа в составе лунного реголита определено в рентгеноэлектронных спектрах образцов лунного реголита (Виноградов и др., 1971; 1972). На основании магнитных исследований (Nagata, Carleton, 1971) средний размер железных частиц оценен в $170\text{--}180\text{ }\text{\AA}$ в диаметре.

В работе (Housley et al., 1972) вычислены температуры перехода ферромагнетизм – суперпарамагнетизм в мессбауэровских спектрах для частиц различного размера: для $\phi = 134\text{ }\text{\AA}$ при 295°K , для $\phi = 85\text{ }\text{\AA}$ при 77°K и для $\phi = 75\text{ }\text{\AA}$ при 11°K .

Как в образцах, доставленных "Луной-16", так и в образцах, доставленных "Луной-20", площадь левого пика (низкоскоростного) больше площади правого (высокоскоростного) (Малышева, 1973). Эта разница увеличивается с уменьшением размера частиц. Несимметричность мессбауэровского спектра отмечалась также в работе Дюхесна (Duchesne et al., 1971) при изучении реголита, доставленного "Аполлоном-12". Авторы связывали это с наличием парамаг-

нитного мелкодисперсного железа, имеющего размеры частиц намного меньше 1 мк.

Для выяснения наличия мелкодисперсного железа были проведены измерения при температуре жидкого азота мелких фракций реголита (размер частиц $< 0,083$ мм) из реголита с "Луны-16" и "Луны-20". Площадь пиков, принадлежащих металлическому железу из реголита с "Луны-16", увеличилась до 10,7% относительно других железосодержащих минералов. Следовательно, по крайней мере 4,85% железа (около половины) находится в мелкодисперсном состоянии с размером частиц 85–134 Å. Площадь же пиков металлического железа из реголита с "Луны-20" осталась почти без изменения (6, 12%), что свидетельствует об отсутствии заметного количества мелкодисперсного железа в образцах из материкового района Луны. По-видимому, разница в площадях правого и левого пиков силикатной составляющей для реголита с "Луны-20" объясняется присутствием $\sim 5\%$ Fe^{3+} . В шпинелях из образцов с "Аполлона-12" обнаружено до 4 вес. % Fe_2O_3 (Haggerty, Meyer, 1971), в плагиоклаазах из образцов с "Аполлона-14" и с "Аполлона-15" – 2–10% Fe^{3+} .

Распределение железа по минеральным фазам реголита с "Луны-20" (Малышева, 1973) получено в тех же предположениях, что и для реголита с "Луны-16" (Malysheva, 1972). Полученные результаты приведены в табл. 41 вместе с данными, полученными ранее для "Луны-16".

В табл. 42 приведено распределение железа по минеральным фазам в весовых процентах от общего количества минералов для наиболее крупных и наиболее мелких фракций реголита с "Луны-16" и с "Луны-20". Железистость пироксена принималась равной 20%. Величина резонансного поглощения принималась одинаковой для всех минералов, так как величины f' , приведенные в табл. 3, известны не для всех идентифицированных минералов. Количество плагиоклааза для образцов с "Луны-16" принято согласно минералогическим и петрологическим данным работ (Albee et al., 1972; Steele, Smith, 1972), равным 40 вес. %. Количество оливина в крупной фракции со станции "Луна-20", очевидно, завышено (15,9%) из-за слишком небольшой величины железистости оливина, определенной из рис. 60.

Сравнение распределения железа по минеральным фазам реголита из Моря Изобилия и из материкового района Луны (табл. 41, 42) показывает, что тип магмы, из которой кристаллизовались минералы, различен. Интересно рассмотреть полученные результаты в свете закономерностей, которые наблюдались в работе Канехира и Шимацаки (Kanehira, Shimazaki, 1972) при изучении условий образования самородного железа в базальтах, окружающих древесные остатки около вулкана Фудзияма в Японии. Получено следующее изменение состава минералов, которые кристаллизовались из магмы по мере возрастания ее восстановительных свойств: титаномагнетит, титаномагнетит + ильменит, ильменит, ильменит + само-

Таблица 41

Распределение железа по основным минеральным фазам в реголите, доставленном автоматическими станциями
"Луна-16" и "Луна-20" (в % к общей площади мессбауэровского спектра)

Минерал	обр. Л-16				обр. Л-20			
	0,25–0,400*	0,127–0,200	0,083–0,127	≤0,083	0,250–0,400	0,127–0,200	0,083–0,127	≤0,083
Оливин	15,8	16,2	22,6	22,0	38,0	35,6	34,8	36,0
Пироксен + стекло	79,3	75,8	71,0	55,0	60,07	64,4	65,5	56,8
Ильменит	4,9	4,9	5,8	5,72	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Ульвошпинель	≤ 1	≤ 1	≤ 1	6,25	2,1	≤ 1	≤ 1	6,6
Металлическое железо:								
300°К	3,5	3,3	3,1	5,85	≤ 1	≤ 2	4,5	5,6
80°К	-	-	-	10,7	-	-	-	6,1
Троилит	≤ 1	≤ 1	2,8	2,0	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1

*Размеры зерен, мм.

Таблица 42

Распределение железосодержащих минералов по минеральным фазам (в вес % от общего количества минералов)

Минерал	"Луна-16"		"Луна-20"	
	0,250-0,400*	≤ 0,083	0,250-0,400	≤ 0,083
Оlivин	4,6 (f=50%)	5,3 (f=80%)	15,9 (f=20%)	8,1 (f=50%)
Пироксен+стекло (f=20%)	53,6	50	24	31,0
Ильменит	1,0	1,8	≤ 0,05	≤ 0,05
Ульвошпинель	≤ 0,05	1,4	0,2	0,82
Металлическое железо				
300°К	0,28	0,6	≤ 0,05	0,35
80°К	-	1,1	-	0,38
Троилит	≤ 0,05	0,6	≤ 0,05	≤ 0,05
Плагиоклаз	~ 40	~ 40	~ 60	~ 60

* Размеры частиц.

родное железо. Оливин, присутствующий повсюду, становится более железистым по мере возрастания восстановительных свойств магмы. По мере увеличения вхождения железа в силикатную фазу Ti/Fe в базальте возрастает и ильменит становится главным сопутствующим минералом.

Сравнивая железосодержащие минералы, характеризующие морские базальты (с "Луны-16") и материковые районы Луны (с "Луны-20"), мы видим, что минералы, содержащиеся в реголите с "Луной-20", кристаллизовались из менее восстановленной магмы, чем минералы, содержащиеся в реголите с "Луной-16", так как: 1) оливин с "Луной-16" более железистый, 2) в реголите с "Луной-16" находится больше металлического железа и оно более дисперсно, 3) в реголите с "Луной-16" преобладает ильменит, на смену которому в материковом реголите приходит ульвошпинель.

Модельные опыты, приведенные в работе (McCalliston, Taylor, 1972) по восстановлению Fe_2TiO_4 до $FeTiO_3$ и Fe, показали, что в наиболее восстановительных условиях образуется рассеянное металлическое железо, а в менее восстановительных – частицы железа срастаются и образуют крупные зерна. Следовательно, для образования материков характерны более высокие давления O_2 , что может быть достигнуто не при быстром изливании лавы на поверхность (условия образования лунных морей), а при более глубинных процессах. Петрологические, рентгеноструктурные и микрорентгеновские исследования подтверждают, что морские базальты, достав-

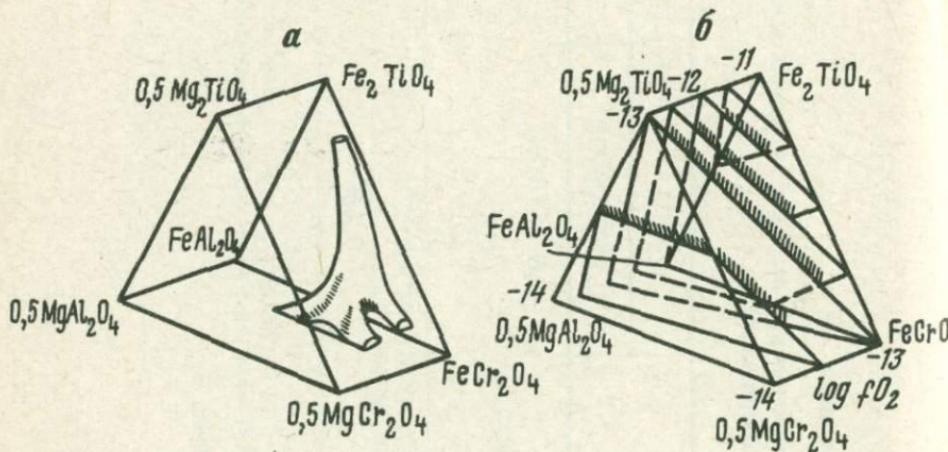


Рис. 61. а – данные микрорентгеновского анализа для шпинелей из Моря Изобилия; б – изобарные плоскости при $1300^{\circ}C$, показывающие минимальные величины P_{O_2} , необходимые для равновесной кристаллизации шпинелей (Haggerty, 1972)

ленные автоматическими станциями "Луна-16" и "Аполлон-11", образовались при быстрой одноактной приповерхностной кристаллизации пород при парциальном давлении кислорода $\sim 10^{-13}$ атм (Vense et al., 1972). Этот же результат получается, если использовать расчеты минимального парциального давления кислорода f_{O_2} необходимого для равновесного состава шпинелей при 1300°C (Haggerty, 1972) (рис. 61, б). Для образцов, доставленных "Луной-16", содержащих ильменит (рис. 61, а), равновесный состав шпинелей (Haggerty, 1972) соответствует парциальному давлению кислорода $\sim 10^{-13}$ атм, в то время как составу материковых образцов, в которых преобладают ульвошпинели, отвечает $f_{O_2} \sim 10^{-11}$ атм. Рассмотрение различных моделей образования материковых базальтов свидетельствует о том, что материковое вещество образуется на глубине > 100 км (Hubbard et al., 1972). Наблюдения за распределением элементов в дунитах показали, что содержание магния возрастает с глубиной (Глазунов, 1969), а это еще раз подтверждает полученные выше закономерности.

Образование морских базальтов в более восстановительных условиях подтверждается также данными по составу оливина. Согласно Л.С. Тарасову (Tarasov et al., 1973), в морских оливинах содержится больше хрома, чем в материковых, а термодинамические исследования (Ильин, Коломейцева, 1974) показали, что содержание хрома в оливине увеличивается при повышении восстановительных условий.

Таким образом, определяющим фактором различия состава лунных и материковых районов являются физические условия их образования.

БИБЛИОГРАФИЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ РАБОТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО И МИНЕРАЛЫ КАМАСИТ И ТЭНИТ

Sprenkel-Segel, Hanna, 1964; Lafleur et al., 1968; Sprenkel-Segel, Perlow, 1968; Gay et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970; Muir et al., 1970; Herzenberg, Riley, 1970; 1970₁; 1971; Виноградов, 1972; Gibb et al., 1972; Gose et al., 1972; Hosley et al., 1972; Malysheva, Kurash, 1972; Malysheva, 1972; Schwerer, 1972; Thiel et al., 1972; Brecher et al., 1973; Zemčík, Raclavský, 1973; Малышева, Кураш, 1973; Малышева и др., 1974; Малышева, 1974; Malysheva, 1974.

СУЛЬФИДЫ

Троилит FeS

Sprenkel-Segel, Hanna, 1964; Hafner, Kalvins, 1965; 1967; Гафнер, Кальвиус, 1966; Hafner et al., 1967; Kasper, Drickamer, 1968; Sprenkel-Segel, Perlov, 1968; Herr, Skerra, 1969; Gray et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970; Muir, 1970; Herzenberg, Riley, 1971; Okada et al., 1971; Кураш и др., 1972; Malysheva, 1972; Malysheva, Kurash, 1972; Tiel et al., 1972; Schwerer et al., 1972; Brecher et al., 1973; Кураш и др., 1973; Малышева, 1974.

Маккинавит FeS_{1-x}

Morice et al., 1969; Vanghan, Ridout, 1971.

Пирротин Fe_{1-x}S

Hafner, Kalvius, 1965; Гафнер, Кальвиус, 1966; Levinson, Treves, 1968; Morice et al., 1969; Goncharov et al., 1970; Ованесян и др., 1971; Vangham, Ridout, 1971; Kjekshur et al., 1972; Гончаров, Томилов, 1973; Новиков и др., 1974.

Пирит FeS₂

Solomon, 1960; Гольданский и др., 1965; Goodmann, 1966; Вайнштейн и др., 1967; Vanghan, Drickamer, 1967; Morice et al., 1969; Hazony, 1971; Суздалев и др., 1972.

Марказит FeS₂

Temperley, Lefevre, 1966; Morice et al., 1969.

Сфалерит, вюрцит $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$

Марфунин, Мкртчян, 1967; Scott, 1971; Kawai et al., 1972; Кураш и др., 1972.

Халькопирит CuFeS_2

Марфунин, Мкртчян, 1967; Aramu et al., 1968; Herzenberg, 1968; Ray et al., 1968; Кабри, Гудмэн, 1970; Kirov et al., 1972

Талнахит CuFeS_2

Кабри, Гудмэн, 1970.

Станин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

Eibschütz et al., 1967; Марфунин, Мкртчян, 1967; 1968.

Пентландит $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$

Марфунин, Мкртчян, 1967; Vaughan, Ridout, 1971.

Кубанит CuFe_2S_3

Imbert, Wintenberger, 1967; Марфунин, Мкртчян, 1967; Greenwood, Whitfield, 1968; Макаров и др., 1968; Fleet, 1972.

Борнит Cu_5FeS_4

Марфунин, Мкртчян, 1967.

Грейгит Fe_3S_4

Morice et al., 1967; Vaughan, Ridout, 1971.

Бертъерит FeSb_2S_4

Марфунин, Мкртчян, 1967.

Тетраэдрит $\text{CuFe}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$

Kawai et al., 1972.

КАРБОНАТЫ

Сидерит FeCO_3

Okiji, Kanamori, 1964; Ono, Ito, 1964; Гольданский и др., 1965; 1968; 1970; Grant et al., 1966; Weaver et al., 1967; Forester, Koon, 1968; 1969; Goldanskii, 1968; Takashima, Ohashi, 1968; Gonser et al., 1969; Ok, 1969; Кузьмин, Гендлер, 1970; Hazony, 1971; Nagy et al., 1971; Nagy, Dezsi, 1973.

БОРАТЫ

Людвигит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Sn}^{4+})\text{BO}_3\text{O}_2$

Александров и др., 1967; Ермаков и др., 1969; Malysheva et al., 1969;
Кураш и др., 1972.

ФОСФАТЫ

Ono, Ito, 1964; Herzenberg, Tomas, 1969; Chandra, Hoy, 1967;
Gonser, Grant, 1967; Lerman et al., 1968; Takashima, Ohashi, 1968; Ok,
1969; Takashima, Maeda, 1969; Kostiner, 1972; Платонов и др., 1972;
Суздалев и др., 1972; Худоложкин и др., 1974.

ВОЛЬФРАМИТ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$

Herzenberg et al., 1969; Weitzel, 1970.

ГРУППА ЯРОЗИТА $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Hrynkiewicz et al., 1965.

ОКИСЛЫ

Вюстит Fe_{1-x}O

Shirane et al., 1962; Vanghan, Drickamer, 1967; Ellas, Linnett, 1969;
Кураш и др., 1971, 1972; Hrynkiewicz, 1971; Романов и др., 1971;
Бокштейн и др., 1972;
Checherskaja, 1972; Checherskaja et al., 1973.

Гематит Fe_2O_3

Ruby, Shirane, 1961; Гольданский и др., 1965; Herzenberg, Tomas, 1966;
Kündig, 1966; Künolig et al., 1966; Blum, Frankel, 1967; Cinader et al.,
1967; Vangham, Drickamer, 1967; Lindquist et al., 1968; Агадуров и др.,
1969; Herr, Skerra, 1969; Kölbel, Küspesi, 1970; Cocy, Khalafalla, 1972;
Kaling Jr., 1972; Wasner et al., 1972; Ламыкин и др., 1973; Gangas et al.,
1973; Annersten, Hafner, 1973.

Магнетит Fe_3O_4

Bauminger et al., 1961; Ito et al., 1963; André, Michel, 1964; Голь-
данский и др., 1965; Herzenberg, Tomas, 1966; Van der Wood et al.,
1968; McNab et al., 1968; Daniels, Rosenzweig, 1969; Marshall, Samuel,
1969; Sawatzky, 1969; Romanov et al., 1969; 1972; Чечерский, 1970;

Алиев и др., 1971; Virgo, 1971; 1972; Forester, 1971; Evans, 1972; Гончаров и др., 1973; Roggwilker, Kundig, 1973; Hucl et al., 1973; Annersten, Hafner, 1973.

Гидроокись α -, β -, γ -, δ -FeOOH

Takada et al., 1964, 1969; Nakamura et al., 1965; Hrynkiewcz et al., 1965; Rossiter, Hodgson, 1965; Гончаров, Томилов, 1966; Van der Wood, Dekker, 1966; Shinjo, 1966; Гончаров и др., 1967, 1973; Dezsi et al., 1967; Weaver, 1967; Forsyth et al., 1968; Jamamoto et al., 1968; Herr, Skerra, 1969; Johnson, Glasy, 1969; Gilchrist, 1969; Власов и др., 1970; Вознюк, Дубинин, 1973; Лосева, Мурашко, 1973.

Лимонит

Janof et al., 1968; Christian, Meads, 1968.

СЛОЖНЫЕ ОКИСЛЫ

Герценит $FeAl_2O_4$

Rossiter, 1965; Ono et al., 1966, 1967; Jagnik, Matur, 1968; Земчик, Рацлавски, 1974.

Магнезиоферрит $MgFe_2O_4$

Gonser et al., 1968; Luca et al., 1972.

Ильменит $FeTiO_3$

Ruby, Shirane, 1961; Muir et al., 1964; Okiji, Kanamori, 1964; Гольданский и др., 1965; Herzenberg, Tomas, 1966; Schwerer et al., 1972; Башкиров и др., 1967; Vaughan, Drickamer, 1967; Gibb et al., 1969; Gay et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970; Herzenberg, Riley, 1970; 1970₁; 1971; Garg, Puri, 1971; Hazony, 1971; Warner et al., 1971; 1972; Battey et al., 1972; Bayer et al., 1972; Виноградов, 1972; Malysheva, Kurash, 1972; Malysheva, 1972; Syono, Ito, 1972; Thiel et al., 1972; Малышева, Кураш, 1973; Земчик, Рацлавски, 1974; Малышева, 1974.

Ульвошпинель Fe_2TiO_4

Benerjee et al., 1967; Kazno et al., 1968; Ono et al., 1968; Виноградов, 1972; Малышева, 1973; 1974.

Псевдобрукит Fe_2TiO_5 , $FeTi_2O_5$

Shirane et al., 1962; Munaraka et al., 1971.

Хромит $FeCr_2O_4$

Rossiter, 1965; Imbert, 1966; Tanaka et al., 1966; Mathur et al., 1967.

Делафоссит CuFeO_2

Muir et al., 1967.

Структуры типа перовскита: $\text{La}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Mn})\text{O}_3$

Gallagher et al., 1964, 1966; Trooster, 1965; Митрофанов и др., 1966; Shimony, Knudsen, 1966; Trooster, Dymanus, 1967; Jamamura, Kiriyama, 1972.

Франклинит ZnFe_2O_4

Ishihawa, 1962; Mizoguchi, Tanaka, 1963; Lotgering, 1966; Грузин и др., 1967; Duncan, Stewart, 1967; Duncan et al., 1967; Sawicki, 1967; Ададуров и др., 1969; Yagnik, Mathur, 1969.

Якобсит MnFe_2O_4

Tanaka et al., 1963.

СИЛИКАТЫ

Островные силикаты

Оlivин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$

Sprengel-Segel, Hanna, 1964; Eibsehütz, Ganiel, 1967; Марфунин, 1967; Sprengel-Segel, Perlow, 1967, 1968; Lafleur, 1968; Малышева и др., 1969; 1971; 1972; 1973; Sprengel-Segel, 1969; Bush et al., 1970; Muir et al., 1970; Herzenberg, Riley, 1970, 1970₁, 1971; Gay et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970; Finger, Virgo, 1970, 1971; Bailey et al., 1972; Виноградов, 1972; Virgo, Hafner, 1972; Лаврухина, Малышева, 1972; Малышева, 1972; Malysheva, Kurash, 1972; Brech et al., 1973; Zemčík, Raclavsky, 1973; Земчик, Рацлавски, 1974; Малышева, 1974.

Цепочечные силикаты

Пироксен ромбический $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$

Evans et al., 1967; Sprengel-Segel, Perlow, 1967; Sprengel-Segel, Hanna, 1964; Ghose, Hafner, 1967; Virgo, Hafner, 1969; 1970; Hafner, Virgo, 1969, 1969₁; Shenoy et al., 1969; Sprengel-Segel, 1969; Лаврухина, Малышева, 1972; Малышева и др., 1972; Schürmann, Hafner, 1972; Gray et al., 1972; Brecher et al., 1973; Крижанский и др., 1973; Христофоров и др., 1973, 1974.

Пироксен моноклинный $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$

Марфунин и др., 1967; Bancroft, Williams, 1969; Hafner, Virgo, 1969, 1970; Валтер и др., 1970; Virgo et al., 1970; Herzenberg, Riley, 1970, 1970₁, 1971; Muir et al., 1970; Fernander-Moran, Hafner, 1970; Gay et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970; Bancroft et al., 1971; Hafner et al., 1971; 1971₁.

Hafner, Huckenholz, 1971; Virgo, 1971, 1972₃; Dowty Lingsley, 1971; Zverev et al., 1971; Jonescu-Ieana et al., 1971; Williams et al., 1971; Battey et al., 1972; Виноградов, 1972; Dowty et al., 1972; Malyshova, 1972; Малышева, Кураш, 1972, 1973; Malysheva et al., 1972; Matsui et al., 1972; Ohashi et al., 1972; Schürmann, Hafner, 1972; Schweiger et al., 1972; Finger et al., 1972; Gray et al., 1972; Gibb et al., 1972; Ghose et al., 1972; Zemčík, Raclavský, 1973; Ohashi, 1973; Saxena et al., 1974; Рацлавски, 1974; Malysheva, 1974; Малышева, 1974.

Агбит (Ca, Ma, Fe²⁺, Fe³⁺, Al) (Si, Al)O₃

Марфунин, 1967; Gay et al., 1970; Ghose et al., 1972; Malysheva, 1972; Малышева, Кураш, 1973; Малышева, 1974.

Амфиболы (Mg, Fe)₇Si₈O₂₂(OH)₂

Gibb, Greenwood, 1965; Bancroft et al., 1967, 1968; Марфунин, 1967; Bancroft, Burns, 1969; Häggström et al., 1969; Herzenberg, Riley, 1969; Bancroft, 1970; Ernst, Wai, 1970; Ершова и др., 1970; Borshagovskii et al., 1971; Greaves et al., 1971; Hafner, Ghose, 1971; Janovici et al., 1971; Schürmann, Hafner, 1971; Virgo, 1971/1972₂; Burns, 1972; Ghose, Weidner, 1972; Borg et al., 1973; Kamineni, 1973; Литвин и др., 1973; Христофоров и др., 1973.

Слоистые силикаты

Слюды (K, Na) (Al, Mg, Fe) (AlSi₃O₁₀) (OH)₂

Pollak et al., 1962; Марфунин, 1967; Weaver, 1967; Häggström et al., 1969, 1969₁; Польшин и др., 1972; Goodman, Wilson, 1973; Калиниченко и др., 1973; Польшин, Матяш, 1973.

Хлориты (Mg, Fe, Al)₃ (Si, Al)₄O₁₀(OH)₂Mg₃(OH)₆

Weaver, 1967; Белов и др., 1974; Грачев, Малышева, 1975.

Вермикулиты (Mg, Fe, Al)₃ (Si, Al)₄O₁₀(OH)₂ 4H₂O

Helsen et al., 1972.

Гидрослюды

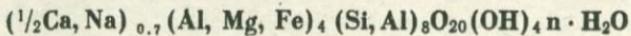
Глауконит (K, Na, Ca) (Fe³⁺, Al, Fe²⁺, Mg) (Si, Al, Ti) (O_{12-x} OH_x)_n · H₂O

Hofmann et al., 1967; Weaver, 1967; Малышева и др., 1972, 1974, 1975.

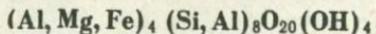
Иллит K(Mg, Al, Fe)₂ (Si, Al)₄O₁₀(OH)₂

Malathi et al., 1968.

Глинистые минералы



Группа монтмориллонита

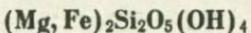


Malathi et al., 1968; Herr, Skerra, 1969; Virgo, 1971/1972; Brunot, 1973.

Группа каолинита $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}) \text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$

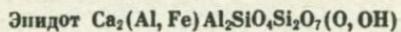
Duncan et al., 1967; Malden, Meads, 1967; Waever, 1967; MacKenzie, 1969.

Серпентиновые минералы

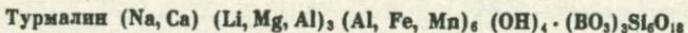


Virgo, 1971/1972; Малышева и др., 1975.

Кольцевые силикаты



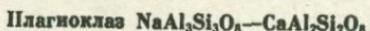
Bancroft et al., 1967; Марфунин и др., 1967.



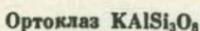
Bancroft et al., 1966; Burns, 1972; Белов и др., 1973.

Каркасные силикаты

Полевые шпаты



Hafner, 1971; Finger et al., 1972; Schürmann, Hafner, 1972; Virgo, 1972;

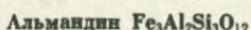


Bown, Pritchard, 1968.

Цеолиты

Гольданский и др., 1966; Komanov et al., 1970; Morice, Rees, 1968.

Группа граната



Bancroft et al., 1967; Марфунин и др., 1967; Prandi, Wagner, 1971.

Ставролит $\text{FeAl}_4/\text{SiO}_4\text{:}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$

Bancroft et al., 1967.

Стекла, текタイトы

Белюстин и др., 1965; Gosselin et al., 1967; Lewis et al., 1968; Buk-ray et al., 1970; Greenwood, Howe, 1970; Muir et al., 1970; Pipcorn, Violet, 1970; Taragin, Fisenstein, 1970; Herzenberg, Riley, 1971; Battay et al., 1972; Malysheva, Kurash, 1972; Porgamin et al., 1972; Taragin, 1972; Малышева, Кураш, 1973; Земчик, Рацлавски, 1974; Малышева, 1974.

ЛИТЕРАТУРА

- Агадуров Г.А., Новиков Г.В., Ованесян Н.С., Трухтанов В.А., Шехтман В.М. Применение ЯГР для изучения структурных превращений при ударном сжатии. — Физика твердого тела, 1969, 11, вып. 7.
- Александров А.Ю., Делягин Н.Н., Митрофанов К.П., Полак Л.С., Шпинель В.С. Квадрупольное взаимодействие и изомерные сдвиги у-перехода 23,8 Кев ядра Sn^{119} в оловоорганических соединениях. — ЖЭТФ, 1962, 43.
- Александров А.Ю., Карасев А.Н., Митрофанов К.П., Полак Л.С., Сорокин А.А. Эффект Мессбауэра и возможности его применения в ядерной геофизике. — В сб. "Проблемы ядерной геофизики", под ред. А.И. Холина, Изд. "Недра", 1964.
- Александров С.М., Малышева Т.В., Родин С.С. Исследование формы нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Мессбауэра. — Геохимия, 1967, № 10.
- Алиев Л.А., Новицкий В.А., Стукан Р.А. Исследование структуры высокодисперсного магнетита с помощью мессбауэровской спектроскопии. — Proc. conf. Mössb. spectr. Dresden, 1971.
- Амирханов Х.И., Анохина Л.К., Сардаров С.С. О зависимости эффекта Мессбауэра от возраста минералов. — В кн. "Геологическая интерпретация нисходящих значений возраста". Изд-во "Наука", 1969.
- Амирханов Х.И., Сардаров С.С., Анохина Л.К. Анализ эндотермических эффектов в биотитах методом гамма-резонансной спектроскопии. Новые данные по геохронологической шкале в абсолютном летоисчислении. М., Изд-во "Наука", 1971.
- Ария С.М., Гроссманн Г. Химия соединений переменного состава. V. Химическое строение закиси железа по данным о магнитных свойствах окислов железа при высоких температурах. — Ж. неорг. химии, 1956, вып. 1, 10.
- Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Изд-во "Мир" М., 1964.
- Банно Ш., Матсуси И. Упорядочение силикатных твердых растворов при внутрикристаллическом обменном равновесии. — В сб. "Очерки физико-химической петрологии", т. 1, Изд-во "Наука", М., 1969.
- Барабанов А.В., Томилов С.Б. Исследование изоморфных серий аントифиллит-жедрит и куммингтонит-грюнерит с помощью эффекта Мессбауэра. — Геохимия, 1973, № 11.
- Барановский В.И. К вопросу о величинах квадрупольных расщеплений в мессбауэровских спектрах соединений железа. — Ж. структ. хим., 1966, 7, № 1.
- Барсуков В.Л., Дурасова Н.А., Малышева Т.В., Бобр-Сергеев А.А. Исследование формы нахождения олова в биотите и алюмосиликатном стекле методом мессбауэровской спектроскопии. — Геохимия, 1970, № 6.

- Бацанов С.С., Звягина Р.А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск, Изд-во "Наука", 1966.
- Башкиров Ш.Ш., Курбатов Г.Г., Манапов Р.А., Пеньков И.Н., Садыков Е.К., Чистяков В.А. Исследование ильменитов FeTiO_3 методом ядерного гамма-резонанса. — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 2.
- Белов В.Ф., Кузьмин В.И., Химич Т.А., Добровольская Н.В., Шипко М.Н. О применении мессбауэровской спектроскопии для исследования железистых турмалинов. — Докл. АН СССР, 1973, 209, № 4.
- Белов В.Ф., Химич Т.А., Шипко М.Н., Воскресенский И.Е., Окулов Е.Н. Гамма-резонансные исследования железистых турмалинов. — Кристаллография, 1973, № 18, № 1.
- Белов В.Ф., Вальяшихина Е.П., Власова Е.В., Доломанова Е.И., Коровушкин В.В., Корнеев Е.В., Подольский А.М., Пыльнев В.Г., Химич Т.А. Влияние термических и механических воздействий на состав и структуру железистых хлоритов (по данным мессбауэровской спектроскопии). — Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка, 1974, № 8.
- Белюстин А.А., Останевич Ю.М., Писаревский А.М., Томилов С.Б., Бай-Им У., Чер Л. Эффект Мессбауэра в щелочно-железосиликатных стеклах. — Физика твердого тела, 1965, 7, вып. 5.
- Бозорт Р. Ферримагнетизм. ИЛ, М., 1956.
- Бокштейн Б.С., Жуховицкий А.А., Кожуров В.А., Лыкасов А.А., Никольский Г.С. Исследование востита методом Мессбауэра. — Ж. физ. химии, 1972, 878, № 4.
- Борщаговский Б.В., Гольданский В.И., Сейфер Г.Б., Стукан Р.А. Изучение феррицианидов методом гамма-резонансной спектроскопии. — Изв. АН СССР, серия хим., 1968, № 8.
- Бриндли Г.В. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Изд-во "Мир", 1965.
- Бровкин А.А., Александров С.М., Некрасов И.Я. Рентгенометрическое изучение минералов людвигит-вонсенитовой серии. — Рентгенография минерального сырья, 1963, 3.
- Брюханов В.А., Делягин Н.Н., Опаленко А.А., Шпинель В.С. Некоторые характеристики спектров резонансного поглощения γ -лучей с энергией 23,8 кэВ ядрами, Sn^{119} . — ЖЭТФ, 1962, 43.
- Вайнштейн Э.Е., Валов П.М., Барсанов Г.П., Яковлев М.Е. Мессбауэровские спектры железа в пиритах и марказитах различного генезиса. — Геохимия, 1967, № 7.
- Валов М.П., Каплин Д.Ф. Мессбауэровские спектры твердых растворов окиси железа и окиси магния. — Изв. АН СССР, серия хим., 1969, вып. 5, № 12, 13.
- Вальтер А.А., Горогоцкая Л.И., Зверев Н.Д., Романов В.П. О двух типах распределения атомов железа в структуре пироксенов, близких к геденбергиту (по данным мессбауэровской спектроскопии). — Докл. АН СССР, 1970, 192, № 3.
- Веденеев В.И., Гуревич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд-во АН СССР, 1962.
- Верхней Г. Эффект Мессбауэра. Изд-во "Мир", 1966.
- Виноградов А.П. К происхождению лунных пород. — Геохимия, 1970, № 1.
- Виноградов А.П. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией "Луна-16". — Геохимия, 1971, № 3.
- Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаворонков М.М. Рентгеноэлектронное исследование лунного реголита из Моря Изобилия и Моря Спокойствия. — Докл. АН СССР, 1971, 201, № 4.

- Виноградов А.П. Предварительные данные о лунном реголите, доставленном автоматической станцией "Луна-20". - Геохимия, 1972, № 7.
- Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаворонков М.М. Рентгеноэлектронное исследование металлического железа в лунном реголите. - Докл. АН СССР, 1972, 207, № 2.
- Виноградов А.П., Лаврухина А.К., Ганиев А.Г., Сильванович Ю.А., Рахимов Х.Р. Распределение платиноидов и золота между различными фазами метеоритного вещества. 1. Хондриты L-группы. - Геохимия, 1973, № 7.
- Виноградов А.П. О генезисе реголита Луны. - В сб. "Лунный грунт из Моря Изобилия". Изд-во "Наука", 1974.
- Власов А.Я., Лосева Г.В., Макаров Е.Ф., Мурашенко Н.В., Петухов Е.П., Повицкий В.А. Изучение температурного превращения α -FeOOH в α -Fe₂O₃ методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. - Физика твердого тела, 1970, 12, вып. 5.
- Вознюк П.О., Дубилин В.Н. Магнитная структура ультрамалых антиферромагнитных частиц β -FeOOH. - Физика твердого тела, 1973, 15, № 6.
- Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферримагнетизм. - Гос. издат. технико-теоретич. литер. М.-Л., 1948.
- Гафнер С., Кальвиус М. Мессбауэровский резонанс Fe⁵⁷ в троилите (FeS) и пирротине (Fe_{0.88}S). - "VII Международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов". Тезисы докладов. М., 1966.
- Глаузунов О.М. Некоторые особенности распределения элементов в дунитах. - Ежегодник Ин-та геохимии Сиб. отд. АН СССР. Иркутск, 1969.
- Гольданский В.И. Эффект Мессбауэра и его применения в химии. - Изд-во АН СССР, 1963.
- Гольданский В.И., Егиазаров Б.Г., Запорожец В.М., Остакевич Ю.М., Чупрова И.Д. Исследование мессбауэровских спектров железистых минералов. Прикладная геофизика. Изд-во "Недра", 1965.
- Гольданский В.И., Суздалев И.П., Плачинда А.С., Штырков Л.Г. Исследование структуры и адсорбционных свойств цеолитов методом ядерного гамма-резонанса (на основе эффекта Мессбауэра). - Докл. АН СССР, 1966, 169, № 4.
- Гольданский В.И., Макаров Е.Ф., Суздалев И.П., Виноградов И.Д. Исследование асимметрии компонент квадрупольного расщепления в мессбауэровских спектрах монокристаллов и поликристаллов сидерита. - ЖЭТФ, 1968, 54, вып. 1.
- Гольданский В.И., Макаров Е.Ф., Суздалев И.П., Виноградов И.А. О поляризационных явлениях, абсолютных вероятностях и анизотропии эффекта Мессбауэра в сидерите. - ЖЭТФ, 58, вып. 3.
- Гольданский В.И., Доленко А.В., Егиазаров Б.Г., Запорожец В.М., Ратников В.М. Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. Атомиздат, 1974.
- Гончаров Г.Н., Томилов С.Б. Применение эффекта Мессбауэра для уточнения структуры гидратов оксигидроокисей железа. - Тезисы VII междунар. конгресса и симпозиума по росту кристаллов. М., 1966.
- Гончаров Г.Н., Остакевич Ю.М., Томилов С.Б. Эффект Мессбауэра в гидроокислах железа. - В сб. "Минералогия и геохимия", вып. II. Изд-во ЛГУ, 1967.
- Гончаров Г.Н., Рожкова Л.В. Исследование магнийсодержащих магнетитов методом ядерного гамма-резонанса. - Геохимия, 1973, № 8.
- Гончаров А.Н., Томилов С.Б. Об определении соотношения Fe/S в пирротинах методом ЯГР. - Записки Всес. мин. об-ва, 1973, 102, № 3.

- Гончаров Г.Н., Калямин А.В., Луры Б.Г. Исследование железо-марганцевой конкреции из Тихого океана методом ЯГР. - Докл. АН СССР, 1973, 212.
- Грузин П.Л., Шлоков Г.Н., Алексеев Л.А. Исследование резонансного поглощения γ -квантов с энергиями 23,8 кэВ примесными ядрами Sn119 в ферритах-шипелях в области температур, превышающих температуру Кюри. - Докл. АН СССР, 1967, 176, № 2.
- Джонстон К., Риду М., Крейшоу Т., Мадсен П. Поле сверхтонкого взаимодействия и магнитный момент атомов железа в ферромагнитных сплавах. - В сб. "Эффект Мессбауэра". ИЛ, 1962.
- Дьяконова М.И. Химический состав Сихотэ-Алинского метеорита. - Метеоритика, 1958, вып. 16.
- Дьяконова М.И., Харитонова В.Я. Результаты химического анализа некоторых каменных и железо-каменных метеоритов коллекции АН СССР. - Метеоритика, 1960, вып. 48.
- Дьяконова М.И., Харитонова В.Я. Состав никелистого железа некоторых железных и железо-каменных метеоритов разных типов. - Метеоритика, 1963, вып. 23.
- Екимов С.П., Крижанский Л.М., Никитина Л.П., Христофоров К.К. Характер мессбауэровских спектров и некоторые структурные особенности природных моноклинных пироксенов. - Геохимия, 1973, № 5.
- Ермаков А.Н., Александров С.М., Кураш В.В., Малышева Т.В. Исследование изоморфизма магния и железа в боратах сернистого людвигита - вонсенита методом ГР-спектроскопии. - Геохимия, 1969, № 10.
- Ершова З.П., Бабешкин А.М., Перфильев Ю.Д. Изучение процесса окисления железа в куммингтоните методом γ -резонансной спектроскопии. - Геохимия, 1970, № 2.
- Жданов Г.С. Физика твердого тела. - Изд-во МГУ, 1951.
- Земчик Т., Рацлавски К. Сравнение немагнитных частей мессбауэровских спектров реголита "Луны-16" и "Луны-20". - Тезисы 5-й междунар. конф. по мессбауэровской спектроскопии. Братислава, 1973.
- Земчик Т., Рацлавски К. Мессбауэровская спектроскопия на ядре железа лунного реголита "Луны-16". - Геохимия, 1974, № 7.
- Кабри Л.Дж., Гудман Р.Г. Мессбауэровские спектры некоторых Cu-Fe сульфидов. - Геохимия, 1970, № 5.
- Казаков Г.А. Исследование пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста осадочных пород. М., 1963.
- Кваша Л.Г. О минералогическом составе и структуре каменного метеорита Еленовка. - Метеоритика, 1954, вып. 9.
- Кваша Л.Г. Каталог метеоритов коллекции Комитета по метеоритам АН СССР на 1 июля 1961 г. - Метеоритика, 1962, вып. XXII.
- Кваша Л.Г., Коломенский В.Д., Будько И.А. Структура никелистого железа и сульфид метеорита Santa Catharina. - Метеоритика, 1969, вып. XXIX.
- Калиниченко А.М., Литовченко А.С., Матяш И.В., Польшин Э.В., Иваницкий В.П. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Изд-во "Наукова думка", 1973.
- Корыткова Э.Н., Макарова Т.А. Экспериментальное изучение процесса гидротермального изменения оливина в связи с вопросами образования асбестов. - Геохимия, 1972, № 11.
- Крижанский Л.М., Никитина Л.П., Христофоров К.К., Екимов С.П. Распределение Fe^{2+} и геометрия катион-кислородных полиэдров в структурах ромбических пироксенов при различных температурах (по данным мессбауэровской спектроскопии). - Геохимия, 1974, № 11.

- Кузьмин Р.Н., Гендлер Т.С. Исследование структурно-магнитных фазовых превращений в сидерите. — Кристаллография, 1970, 15, № 4.
- Кураш В.В., Гольданский В.И., Малышева Т.В., Урусов В.С., Кузнецова Л.М., Московкина Л.А. Исследование твердых растворов $MgO-Fe_{1-x}O$ с помощью эффекта Мессбауэра. — Изв. АН СССР, серия неорганической химии, 1971, № 9.
- Кураш В.В., Урусов В.С., Малышева Т.В., Александров С.М. О причинах упорядочения магния и железа в изоморфном ряду людвигит-вонсенит. — Геохимия, 1972, № 2.
- Кураш В.В., Гольданский В.И., Малышева Т.В., Урусов В.С. Изучение мессбауэровского спектра виостита при низких температурах. — Изв. АН СССР, серия неорганической химии, 1972, № 7.
- Кураш В.В., Малышева Т.В., Щавагерев В.Д., Гольданский В.И., Волкова А.Я. Изоморфизм Fe^{2+} и Zn в системе вюрцит (ZnS) — троилит (FeS). — Геохимия, 1972, № 5.
- Кураш В.В., Куликов Г.А., Макаров Е.С. Изучение изоморфизма Mg и Fe в системе найинджерит MgS — троилит FeS . — Геохимия, 1973, № 8.
- Курода И., Шимода С. Предварительное изучение ковалентно-ионной модели структуры оливина. В сб. "Очерки физико-химической петрологии", т 1, изд-во "Наука", 1969.
- Ламыкин Е.В., Фабричный П.Б., Бабешкин А.М., Несмеянов А.Н. Влияние малых добавок олова на температуру перехода леорина в гематит ($\alpha-Fe_2O_3$). Физика твердого тела, 1973, 15, № 3.
- Лаврухина А.К., Сажина Н.К. Содержание Ni и Co в металлических включениях хондритов. — Геохимия, 1972, № 3.
- Лаврухина А.К., Сажина Н.К., Стакеева С.А. Исследование металлических частиц хондритов. — Метеоритика, 1973, 23.
- Левский Л.К., Останевич Ю.М., Томилов С.Б. Возможности анализа состояний железа в каменных метеоритах с помощью эффекта Мессбауэра. — В кн. "Препринт Р-14-2927 ОИЯИ, Дубна, 1966.
- Литвин А.Л., Никитин Л.П. Параметры элементарной ячейки и некоторые вопросы кристаллохимии роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фации метаморфизма. — В сб. "Конструкция и свойства минералов", вып. 5, 1971.
- Литвин А.Л., Минчик Т.Л., Остапенко С.С., Польшин Э.В. Рентгеноструктурное и мессбауэровское исследование распределения катионов в катофорите (тарамите). — Геол. ж., 1973, 33, вып. 3.
- Лосева Г.В., Мурашко Н.В. Изучение формирования гематита из аморфной гидроокиси железа методом мессбауэровской спектроскопии. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1973, 9.
- Макаров Е.Ф., Марфунин А.С., Мкртчян А.Р., Новицкий В.А., Стукан Р.А. Изучение магнитного упорядочения методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. — Физика твердого тела, 1968, 10, № 3.
- Малышева Т.В. Основы метода ЯГР (мессбауэровская спектроскопия) и его применение для исследования изоморфизма. — В сб. "Проблемы изоморфического замещения атомов в кристаллах". Изд-во "Наука", 1971.
- Малышева Т.В. Мессбауэровская спектроскопия лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16". — В сб. "Луна-16". Изд-во "Наука", 1973, 1.
- Малышева Т.В. Мессбауэровская спектроскопия лунного реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-20". — Геохимия, 1973, 2, № 7.
- Малышева Т.В., Кураш В.В., Ермаков А.Н. Исследование изоморфного замещения Mg и Fe^{2+} в оливинах методом гамма-резонансной мессбауэровской спектроскопии. — Геохимия, 1969, № 11.

- Малышева Т.В., Кураш В.В., Ермаков А.Н., Лаврухина А.К. Определение упорядочения (Fe^{2+} , Mg) в оливинах из палласитов при помощи мессбауэровской спектроскопии. — Геохимия, 1971, № 3.
- Малышева Т.В., Долгополов В.А. К определению координационных чисел комплексных соединений олова методом ГР-спектроскопии. — Ж. структурной химии, 1971, 12, № 1.
- Малышева Т.В., Кураш В.В., Лаврухина А.К., Акельзина Л.Д. Исследование пироксенов в метеоритах методом мессбауэровской спектроскопии. — Метеоритика, 1972, вып. 31.
- Малышева Т.В., Романчев Б.П., Швагерев В.Д. Определение температуры образования оливина методами мессбауэровской спектроскопии и термометрии включений. — Геохимия, 1972, № 4.
- Малышева Т.В., Кураш В.В. Мессбауэровская спектроскопия лунных образцов. — Геохимия, 1973, № 1.
- Малышева Т.В., Лаврухина А.К., Стакеева С.А., Сатарова Л.М. Кационное упорядочение Fe^{2+} , Mg в пироксенах из оливин-гиперстеновых хондритов по данным мессбауэровской спектроскопии. — Геохимия, 1973, № 9.
- Малышева Т.В., Шевалеевский И.Д., Швагерев В.Д. Исследование метеорита Сихотэ-Алинь методами мессбауэровской и микрорентгеновской спектроскопии. — Метеоритика, 1974, № 33.
- Малышева Т.В., Швагерев В.Д., Ермаков А.Н. Соотношение количества камасита и тэнита в железном метеорите Santa Catharina. — Труды V конф. по мессбауэровской спектроскопии, Братислава, 1974.
- Малышева Т.В., Казаков Г.А., Сатарова Л.М. Глауконитовый палеотермометр по данным мессбауэровской спектроскопии. — Доклад на Всеобщей конференции "Геохимические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд". Душанбе, 1974.
- Малышева Т.В., Казаков Г.А., Сатарова Л.М. Степень пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста K/Ar методом по данным мессбауэровской спектроскопии. — В сб. "Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии" Изд-во "Наука", 1975.
- Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. — Изд-во "Мир", 1968.
- Марфунин А.С., Минеева Р.М., Мкртчян А.Р., Нюссик Я.М., Федоров В.Е. Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в породообразующих силикатах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 10.
- Марфунин А.С., Мкртчян А.Р. Мессбауэровские спектры Fe⁵⁷ в сульфидных минералах. — Геохимия, 1967, № 10.
- Марфунин А.С., Мкртчян А.Р. Эффект Мессбауэра на ядре Sn¹¹⁹ в станинне (Cu_2FeSnS_4). — Геохимия, 1968, № 4.
- Марфунин А.С., Мкртчян А.Р., Наджарян Г.Н., Нюссик Я.М., Платонов А.Н. Оптические и мессбауэровские спектры железа в некоторых слоистых силикатах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 7.
- Минеева Р.М. Потенциала структурно-нейквивалентных положений в породообразующих силикатах. Расчет кулоновских потенциалов. — Докл. АН СССР, 1973, 210, № 6.
- Минеева Р.М. Расчет потенциалов с учетом перекрывания и связь их с распределением катионов в боратах серии людвигита-вонсенита. — Геохимия, 1974, № 2.
- Митрофанов К.П., Плотникова М.В., Шпинель В.С. Исследование фазовых переходов в сегнетомагнетиках методом эффекта Мессбауэра. VII Международный Конгресс по росту кристаллов. М., 1966.

- Мкртчян В.М., Мозгова Н.Н., Мкртчян А.Р. Об олове и ильваните по мессбауэровским данным. — Геохимия, 1972, № 11.
- Мокеева В.И. Уточнение структуры лодвигита $(\text{Mg}_{0,85} \text{Fe}_{0,15}) \times \times (\text{Fe}^{3+}_{0,60} \text{Al}_{0,40}) \text{BO}_3 \text{O}_2$ и распределение Mg, Fe²⁺ по катионным позициям структуры. — Геохимия, 1968, № 8.
- Мокеева В.И., Александров С.М. Распределение магния и железа в структуре боратов серии лодвигит—вонсенит. — Геохимия, 1969, № 4.
- Мэйсон Б. Метеориты. Изд-во "Мир", 1965.
- Мэйсон Б. Основы геохимии. Изд-во "Мир", 1971.
- Надь Д.Л., Кулчар К. Анализ лунного грунта, собранного автоматической станцией "Луна-16", с помощью эффекта Мессбауэра. В сб. "Луна-16". Изд-во "Наука", 1973.
- Новиков Г.П., Альбер С.И., Рубцов В.А., Соколов Ю.А., Егоров В.К. Прямое доказательство упорядочения вакансий в высокотемпературном гексагональном пирротине. — Геохимия, 1974.
- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. Изд-во "Наука", 1970.
- Платонов А.Н., Польшин Э.В., Таращан А.Н., Воробьев И.Б. Мессбауэровская и оптическая спектроскопия железа в некоторых природных фосфатах. — Мин сб. Львовск. ун-та, 1972, № 26, вып. 3.
- Польшин Э.В., Матяш И.В., Тепикин В.Е., Иваницкий В.П. Эффект Мессбауэра на ядрах Fe⁵⁷ в биотите. — Кристаллография, 1972, 17, № 2.
- Польшин Э.В., Матяш И.В. Распределение ионов Fe²⁺ и Mg в октаэдрическом слое биотитов по данным ЯГР. — В сб. "Конструкция и свойства минералов", вып. 7. Изд-во "Наукова Думка", 1973.
- Романов В.П., Чечерский В.Д. Влияние нестехиометрии на мессбауэровские спектры магнетита. — Физика твердого тела, 1970, 12, № 6.
- Романов В.П., Тациенко П.А., Чечерская Л.Ф., Басанцев Г.П., Чечерский В.Д. Исследование низкотемпературного восстановления химически чистой окиси железа мессбауэровским и рентгеновским методами. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971, 7, № 3.
- Стукан Р.А., Губин С.П., Несмиянов А.Н., Гольданский В.И., Макаров Е.Ф. Теоретическая и экспериментальная химия, 1966, 2, № 6.
- Суздалев И.П., Виноградов И.А., Имшенник В.К. Исследование колебаний атомов железа в кристаллах виванита и лириита с помощью мессбауэровской спектроскопии. — Физика твердого тела, 1972, 14, № 5.
- Сурков Ю.А., Кирюзов Ф.Ф., Иванов И.Н., Колесов Г.М., Рыжкин Б.Н., Шпанов А.П. Нейтронно-активационный анализ лунного грунта, доставленного "Луной-16" из Моря Изобилия. — Космич. исслед., 1972, 10, № 6.
- Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. Изд-во "Металлургия", 1965.
- Уханов А.В., Малышева Т.В. Прогревание ультраосновных ксенолитов из кимберлитовой магмы. — Геохимия, 1973, № 7.
- Харитонова В.Я. Результаты химического анализа десяти каменных метеоритов из коллекции АН СССР. — Метеоритика, 1965, вып. 26.
- Христофоров К.К., Никитина Л.П., Крижанский Л.М., Екимов С.П., Литвин А.П. Распределение железа в структурах кальшиевых амфиболов по данным мессбауэровской спектроскопии. — Докл. АН СССР, 1973, 210, № 4.
- Христофоров К.К., Никитина Л.П., Крижанский Л.М., Екимов С.П. Распределение Fe²⁺ и особенности структуры ромбических пироксенов в различных термодинамических условиях. — В сб. "Проблемы изучения и освоения природных ресурсов Севера" Апатиты, 1973.

- Христофоров К.К., Никитина Л.П., Крижанский Л.М., Екимов С.П.
 Кинетика процесса разупорядочения Fe^{2+} в структурах ромбических пироксенов. - Докл. АН СССР, 1974, 214, № 4.
- Худоложкин В.О., Урусов В.С., Кураш В.В. Мессбауэровское изучение
 упорядочения Fe^{2+} в структуре фтор-апатита. - Геохимия, 1974, № 7.
- Хусакова О.С. Характер распределения атомов магния и железа в струк-
 турах породообразующих минералов. - В сб. "Проблема изоморфных за-
 мещений атомов в кристаллах". Изд-во "Наука", 1971.
- Чирвинский П.Н. Химико-минералогический состав и микроструктура ка-
 менного метеорита Саратов. - Метеоритика, 1951, вып. 9.
- Чирвинский П.Н. Палласиты. Изд-во "Недра", 1967.
- Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. Изд-во "Наука", 1969.
- Щербина В.В. Основы геохимии. Изд-во "Недра", 1972.
- Юхневич Г.В., Казаков Г.А., Калякин А.В. Формы водородных соедин-
 ений кислорода в глауконите и их связь с выделением аргона из кри-
 сталлической решетки при нагревании. - В сб. "Проблемы геохимии".
 Изд-во "Наука", 1965.
- Явнель А.А. Механические свойства Сихотэ-Алинского метеорита. - В сб.
 "Сихотэ-Алинский железный метеоритный дождь", т. II, Изд-во АН СССР,
 1963.
- Явнель А.А. О классификации железных метеоритов по структуре. - Метеори-
 тика, 1965, вып. 26.
- Явнель А.А. Классификация метеоритов и ее значение для проблемы про-
 исхождения метеоритов. - Метеоритика, 1973, 32.
- Яковлева А.К. Некоторые особенности оливина ультраосновных пород Али-
 реченского района. - В сб. "Материалы по минералогии Кольского полу-
 острова", № 9, Л., Изд-во "Наука", 1972.
- Agami F., Bressani T., Manca P. On the Mössbauer ef-
 fect of chalcopyrite. - Nuovo cimento, 1968, 1351, N 2.
- Ahrens L.H., Danchin R.V. Lunar surface rocks and fines:
 chemical composition. - Science, 1970, 167, N 3914.
- Albee A.L., Chodos A.A., Gancarz A.J., Haines E.L.,
 Papanastassion D.A., Ray L., Tera F., Wassen-
 burg G.L., Wen T. Mineralogy, petrology, and chemistry of
 "Luna-16" sample B-1. - Third Lunar Sci. Conf. (abstracts), 1972.
- Andre G., Michel D. Effect Mössbauer et caractére ionique
 des atomes de fer dans les météorites Orgueil et Cold Bok-
 keveld: - C.r. Acad. Sci., 1964, 259, N 10.
- Annersten H., Devanazayanan S., Häggström L.,
 Wäppling R. Mössbauer study of synthetic ferriphlogopite
 $\text{KMg}_3\text{Fe}^{3+}\cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. - Phys. Stat. sol (b), 1971, 48,
 K 137.
- Annersten H., Hafner S.S. Vacancy distribution in synthetic
 spinels of the series $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\gamma}\text{-Fe}_2\text{O}_3$. - Z. Kristallogr., 1973,
 N 5-6.
- Arrhenius G., Alfven H. Fractionation and condensation
 in space. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, 10.
- Azano H.J. Magnetism of γ -Ni-Fe invar alloys with low nickel
 concentration. - J. Phys. Soc. Japan, 1969, 27, N 3.
- Bancroft G.M., Maddock A.G., Burns R.G., Strens R.G.L.
 Cation distribution in anthophyllite from Mössbauer and infrared
 spectroscopy. - Nature, 1966, 212, N 5065.
- Bancroft G.M., Maddock A.G., Burns R.G. Applications
 of the Mössbauer effect to silicate mineralogy - I. Iron silica-

tes of known crystal structure. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, 31, N 11.

Bancroft G.M., Burns R.G., Stone A.J. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy-II. Iron silicates of unknown and complex structures. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, 32, N 5.

Bancroft G.M., Burns R.G. Mössbauer and absorption spectral study of alkali amphibols. - *Mineral. Soc. Am. Spec. Papers*, 1969, 2.

Bancroft G.M., Williams P.G.L. Mössbauer spectra of omphacites. - *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, N 2.

Bancroft G.M. Quantitative site population in silicate minerals by the Mössbauer effect. - *Chem. Geol.*, 1969/1970, 5, N 4.

Bancroft G.M., Williams P.G.L., Burns R.G. Mössbauer spectra of minerals along the diopside - hedenbergite tie line. - *Amer. Mineral.*, 1971, 56, N 9-10.

Banerjee S.K., O'Reilly W., Gibb T.C., Greenwood N.N. The behaviour of ferrous ions in iron-titanium spinels. - *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, 28.

Barth T.F.W. Recent contributions to the granite problem. - *J. Geol.*, 1948, 56.

Battey M.H., Gibb T.C., Greatrex R., Greenwood N.N. Mössbauer studies of Apollo 14 Lunar samples. - In *Lunar Sci. - III* (ed. C. Watkins) *Lunar Sci. Inst. Contr.*, 1972, N 88.

Bauminger K., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Segal E. Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields acting on iron nuclei in some spinel ferrites, using Mössbauer absorption. - *Phys. Rev.*, 1961, 122.

Bayer J., Peitsche J., Schulz H. X-ray study and Mössbauer spectroscopy on lunar ilmenites (Apollo 11). - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1972, 16, N 2.

Bell P.M., Mao H.K. Zoned olivine crystals in an Apollo 15 lunar rock. - *Carnegie Inst. Geophys. Labor. Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab.*, 1971-1972.

Bence A.E., Holzwarth W., Papike J.J. Petrology of basaltic and monomineralic soil fragments from the sea of Fertility. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1972, 13, N 2.

Binus R.A. Structure and evolution noncarbonaceous chondrite meteorites. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, 2, N 1.

Binus R.A. Pyroxenes from noncarbonaceous chondrite meteorites. - *Min. Mag.*, 1970, 37, N 290.

Birle J.D., Gibbs G.V., Moor P.B., Smith J.V. Crystal structures of natural olivines. - *Amer. min.*, 1968, 53, N 5.

Blander M., Abd el-Gawad M. The origin of meteorites and the constrained equilibrium theory. - *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1969, 33.

Blum N.A., Frankel R.B. Magnetic-Field and temperature dependence of spin transitions in antiferromagnetic hematite. - *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1967, 12, N 1.

Borshagovskii B.V., Marfunin A.S., Mkrtshyan A.K., Nagaryan G.M., Stukan R.A. Mössbauer study of isomorphous substitution in ilvaite. - *Phys. status solidi (b)*, 1971, 43, N 2.

Borg R.J., Lai D.L.F., Borg L.J. Use of magnetic hyperfine splitting to determine $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios in complex silicate minerals. - *Nature New Biol.*, 1973, 246, N 151.

- Brady P.R., Duncan J.F., Mok K. F. Chemical aspects of Mössbauer effect. - Proc. Roy Soc., 1965, A 287, N 1410.
- Brecher A., Vaughan D.J., Burns R.C., Cohen D., Morash K.K. Magnetic and Mössbauer studies of Apollo 16 rock chips 60315, 51 and 62295,27. - (Abstracts) - In Lunar Sci IV Ed. by J.W.Chamberlain a C.Watkins, 1973.
- Brown F.F., Pritchard A.M. The Mössbauer spectrum of iron orthoclase. - Earth and Planet Sci Lett., 1968, 5, N 4.
- Brown G.E., Previtt C.T. High-temperature crystal chemistry of Hortonolite. - Amer. Min., 1973, 58, N 78.
- Brunot B. Application of the Mössbauer effect to the study of clay minerals: a hydrothermal nontronite and a nontronite from Lake Malawi. - Neues Jahrb. Mineral Monatsh, 1973, N 10.
- Buening D.K., Buseck P.R. Fe-Mg lattice diffusion in olivine. - J.Geophys. Res., 1973, 78, N 29.
- Bukrey R.B., Catchings R.M., Boafer H.O., Kenaly P.F. Mössbauer effect in Iron-rich $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{B}_2\text{O}_3\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass. - Bull Amer. Phys. Soc., 15, N 1, 108, 1970.
- Bunch T.E., Mall A.P., Lewis C.F. The Seoni chondrite. - Meteoritics, 1972, 7, N 2.
- Bunch T.E., Olson E. Restudy of Fe-Mg equilibration temperature for ordinary chondrites pyroxenes. - Meteoritics, 1973, 8, N 1.
- Burbridge C.D., Goedgame D.M.L., Goedgame. Orbital splittings for some high-spin tetragonal complexes of iron (II) from Mössbauer and electronic spectra. - J. Chem. Soc., 1967, A3, 349.
- Burns R.G. Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge Univ. Press. Cambridge, 1970.
- Burns R.G. Mixed valencies and site occupancies of iron in silicates minerals from Mössbauer spectroscopy. - Can. J. Spectroscopy, 1972, 17, N 2.
- Burns R.G., Abu-Eid R.M., Huggins F.E. Crystal field spectra of lunar pyroxenes. - Proc. Third Lunar Sci Conf. (S. 3. Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Burns R.G., Tossels J.A., Vaughan D.J. Pressure-induced reduction of a ferric amphibole. - Nature, 1972, 240, N 5375.
- Bush W.R., Hafner S.S., Virgo D. Some ordering of iron and magnesium of the octahedrally coordinated sites in a magnesiumrich olivine. - Nature, 1970, 227.
- Butler P.Jr. Compositional characteristics of olivines from Apollo 12 samples. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36, N 7.
- Carpenter R., Wakeham S. Mössbauer studies of marine and fresh water manganese noduls. - Chem. Geol., 1973, 11, N 2.
- Chandra S., Hoy G.R. Detection of two internal magnetic fields in $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. - Bull Amer. Phys. Soc., 1967, 12, N 1. Phys. Lett., 1967, 24A, N 2.
- Checherskaya L.F., Romanov V.P., Tatsienko P.A. Mössbauer effect in wustite. - Phys. status solidi (a), 1973, N 2, K177-K182.
- Christian J., Martial C., Eugene H. Etude par effect Mössbauer des constituants d'une limonite phosphoreuse provenant d'une minette lorzaine. - C.r. Acad. Sci., C266, 1968, N 2.

- Cinader G., Flanders P.J., Shtrikman S. Magnetization and Mössbauer studies of the field dependence of the Morin transition in hematite. - Phys. Rev., 1967, 162, N 2.
- Clark J. Crystallographic data for the iron borate mineral hulsite. - Amer. Min., 1967, 50, N 1-2.
- Clark M.J., Bancroft G., Stone A.J. Mössbauer spectrum of Fe^{2+} in a square-planar environment. - J. Chem. Phys., 1967, 47, N 10.
- Coccy J.M.D., Khalafalla D. Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. - Phys. Status solidi (a), 1972, 11, N 1.
- Cordey-Hayes M. Chemical aspects of isomer shifts and quadrupole splittings in tin compound. - Techn. Reports, Ser. 50. Vienna, 1966.
- Carter N.L., Fernandez L.A., Ave'Lallemand H.G., Leung LS. Pyroxenes and olivines in crystalline rocks from Ocean of Storm. - Addit. pap. presented at second Lunar. Sci. Conf., 1971.
- Cosee D.R., Laul J.C., Pelly LZ., Wechter M.A., Schmidt-Bleek F., Lipschutz M.E. Abundance patterns of thirteen trace elements in primitive carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites. - Geoch. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 1.
- Daniels J.M., Rosencwaig A. Mössbauer spectroscopy of stoichiometric and non-stoichiometric magnetite. - J. Phys. Chem. Soils, 1969, 30, N 6.
- Danon J. Electronic structure of transition metal complexes with nitrosyl ligand. Mössbauer effect investigation. - J. Chem. Phys., 1964, 41, N 11.
- Danon J. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. Academic Press, N.Y. & L., 1968.
- Dasgupta H.C. Site preferences of Ni^{2+} and Co^{2+} in clinopyroxene and olivine: a statistical study. - Chem. Geol., 1972, 9, N 1.
- Dezsi L., Keszthelyi L., Kuligawczuk D., Meindr B., Eissa N.A. Mössbauer study of β - and $\gamma\text{-FeOOH}$ and their disintegration products. - Phys. status solidi, 1967, 22, N 2.
- Dickey J.S. Jr. Nickel-iron in lunar anorthosites. - Earth Planet. Sci. Lett., 1970, 8, N 6.
- Dodd R.T. Metamorphism of the ordinary chondrites: review. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33, N 2.
- Dowty E., Lingley D.H. Mössbauer spectroscopy of synthetic Ca-Fe pyroxenes. - Carnegie Inst. Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab., 1969-1970. Washington, D.C., 1971.
- Dowty E., Ross M., Cuttitta F. Fe^{2+} , Mg site distribution in Apollo 12021 clinopyroxenes: Evidence for bias in Mössbauer measurements, and relation of ordering to evolution. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (Geoch. Cos. Acta, S. 3), 1972, 1.
- Duchesne J., Depireux J., Gerard A., Grandjean F., Read M. A study of electronic paramagnetic resonance and Mössbauer spectroscopy of some lunar samples collected by Apollo 12. - Addit. Paper presented at second Lunar Sci. Conf., 1971.
- Duke B.J., Gibb T.C. Numerical estimation of Mössbauer spectra parameters. - J. Chem. Soc. (A), 1967, N 9.
- Duncan J.F., MacKenzie K.J.D., Stewart D.J. Migration of cations in two solid-state reactions. - Symp. Far. Soc., 1967, 1.

- Duncan J.F., Stewart D.J. Kinetics and Mechanism of Formation of ZnO ferrites. - Transitions of the Faraday Soc., 1967, 63, N 532.
- Dundon R.W., Walter L.S. Ferrous ion order-disorder in meteoritic pyroxenes and the metamorphic history of chondrites. - Earth and Planet Sci. Letters, 1967, 2.
- Dundon R.W., Hafner S.S. Cation disorder in shocked orthopyroxene. - Science, 1971, 174, N 4009.
- Edwards P.R., Johnson C.E., Williams R.J.P. Mössbauer spectra of some tetrahedral iron (II) compounds. - J. Chem. Phys., 1967, 47, N 6.
- Eibschütz M., Ganich H. Mössbauer studies of Fe^{2+} in paramagnetic fayalite (Fe_2SiO_4). - Solid State Commun., 1967, 5, N 4.
- Eibschütz M., Hermon E., Shtrikman S. Determination of cation valencies in $\text{Cu}_2^{57}\text{Fe}^{119}\text{SnS}_4$ by Mössbauer effect and magnetic susceptibility measurements. - J. Phys. and Chem. Solids, 1967, 28, N 9.
- Ellas D.J., Linnett J.W. Oxidation of Metals and alloys. Part 3. Mössbauer spectrum and structure of wustite. - Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 562.
- Ernst W.G., Wai C.M. Mössbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated solid amphibols. - Amer. Min., 1970, 55, N 7-8.
- Evans B.J., Ghose S., Hafner S.S. Hyperfine splitting of Fe^{57} and Fe-Mg order-disorder in orthopyroxenes (MgSiO_3 - FeSiO_3). - J. Geol., 1967, 75, N 3.
- Evans B.J. The electric quadrupole interaction in Fe_3O_4 at 300 K. - Magn. and Magn. Mater., 17th AIP Annu. Conf. Chicago, 1971, part 1. N.Y., 1972.
- Fernández-Morán H., Hafner S.S. Mössbauer effect and high-voltage electron microscopy of pyroxenes in type B samples. - Science, 1970, 167, N 3918.
- Finger L.W., Virgo D. Confirmation of Fe/Mg ordering in olivines, Carnegie Inst. Annu. Rep. Director Geophys. Lab. Washington D.C., 1970-71.
- Finger L.W. Fe/Mg ordering in olivines, Carnegie Inst. Annu. Rep. Director Geophys. Lab. Washington D.C., 1971.
- Finger L.W., Hafner S.S., Schürmann K., Virgo D., Warburton D. Distinct cooling histories and reheating of Apollo 14 rocks. - In Lunar Science-III (ed. C. Watkins), 1972.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M., Maurette M. Origins of fossil charged-particle tracks in meteorites. - J. Geophys. Res., 1972, 72, N 1.
- Flut M.E. A note on the oxidation states of iron cubanite. - Can. Min., 1972, 11, N 4.
- Forester D.W., Koon N. A Mössbauer study of metamagnetic FeCO_3 . - Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, 11/13, N 12.
- Forester D.W., Koon N.C. Mössbauer investigation of meta-magnetic FeCO_3 . - J. Appl. Phys., 1969, 40, N 3.
- Forester D.W. ^{57}Fe hyperfine parameters in magnetite below the Verwey transition. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1971, 16, N 3, GE-11.
- Forsyth J.B., Hedley I.G., Johnson C.E. The magnetic structure and hyperfine field of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). - J. Phys. (Proc. Phys. Soc.), 1968, N 1, C 1.

- Gagger H.M. Mossbauer spectra of deep-sea non-manganese nodules. - Nature, 1968, 220, N 5171.
- Gallagher P.K., MacChesney J.B., Buchanan D.N.E. Mossbauer effect, in the system $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6-7}$ - Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, 11, N 1.
- Gangas N.H., Simopoulos A., Kostikas A., Gassouliou N.J., Filippakis S. Mössbauer studies of small particles of iron oxides in soil-Clays and Clay Min., 1973, 21, N 3.
- Garg V.K., Puri S.P. Quadrupolar hyperfine anisotropy in ilmenite. - Phys. status solidi (b), 1971, 44, N 1, K45-K47.
- Gay P., Bancroft G.M., Bown M.G. Diffraction and Mössbauer studies of minerals from lunar soils and rocks. - Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1970, 1.
- Gérard A., Delmelle M. Effect Mössbauer et caractère ionique des atomes de fer dans les météorites Orgueil et Cold Bokkeveld. - C.r. Acad. Sci., 1964, 259, N 10.
- Ghose S. The crystal structure of a cummingtonite. - Acta crystallogr., 1961, 14.
- Ghose S. The nature of Fe^{2+} - Mg^{2+} distribution in some ferromagnesian silicate minerals. - Amer. Min., 1962, 47, N 3-4.
- Ghose S., Hafner S. Mg^{2+} - Fe^{2+} distribution in metamorphic and volcanic orthopyroxenes. - Z. Cristallogr., 1967, 125.
- Ghose S., Weidner J.R. Mg^{2+} - Fe^{2+} order-disorder in cummingtonite, $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$: a new geothermometer. - Earth and Planet Sci. Lett., 1972, 16, N 3.
- Ghose S., Ng G., Walter L.S. Clinopyroxenes from Apollo 12 and 14: evolution, cation order and domain structure. - In Lunar Sci-III (ed. C.Watkins) Lunar Sci. Inst. Contr., 1972, N 88.
- Ghose S., Ng G., Walter L.S. Clinopyroxenes from Apollo 12 and 14. Exsolution, domain structure and cation order. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S.3. Geoch. Cosm. Acta), 1972, 1.
- Gibb T.C., Greenwood N.N. Chemical application of the Mössbauer effect. Part 2.-Oxidation state of iron in crocidolite and amosite. - Trans. Far. Soc., 1965, 61.
- Gibb T.C., Greenwood N.N., Twist W. The Mössbauer spectra of natural ilmenites. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31.
- Gibb T.C., Greatrex R., Greenwood N.N., Battye M.H. Mössbauer studies of Apollo 14 lunar samples. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S.3. Earth Planet Sci. Lett.), 1972, 3.
- Gilchrist J.L. Mössbauer hyperfine study of ferritin and β , γ , δ - FeOOH . - Bull. Amer. Phys. Soc., 1969, 14, N 4.
- Goldanskii V.L., Makarov E.F., Suzdalev LP., Vinogradov LA. Quantitative test of the vibrational anisotropy origin of the asymmetry of quadropole Mössbauer doublets. - Phys. Rev. Lett., 1968, 20, N 4.
- Goncharov A.N., Ostanevich Yu.M., Tomilov S.B., Czer E. Mössbauer effect in the FeS_{1+x} system. - Phys. status solidi, 1970, 37, N 1.
- Gonser U., Grant R.W. Determination of spin directions and electric field gradient axes in vivianite by polarized recoil-free γ -rays. - Phys. Status Solidi, 1967, 21, N 1.
- Gonser U., Wiedersich H., Grant R.W. Mössbauer studies on the superparamagnetic behaviour of magnesio-ferrite precipitates. - J. Appl. Phys., 1968, 39, N 2.

- Gonser U., Housley R.M., Grant R.W. Sign and anisotropy of the paramagnetic Fe^{2+} hyperfine interaction in FeCO_3 . - Phys. Letters, 1969, A29, N 1.
- Goolcy R.C., Moore C.B. The metal in diogenites. - Meteoritics, 1973, 8, N 1.
- Goodman B.A., Wilson M.J. A study of the weathering of a biotite using the Mössbauer effect. - Min. Mag., 1973, 39, N 304.
- Goodman R.H. The Mössbauer effect. A high resolution probe of the interior of metals. - Chem. Canada, 1966, 18, N 4.
- Gose W.A., Pearce G.M., Strangway D.W., Larson E.E. Magnetic properties of Lunar samples. - In: Lunar Sci. III (ed. C. Watkins) Lunar Sci. Inst. Confr., 1972, N 88.
- Gosselin J.P., Chimony U., Grodzins L., Cooper A.B. Mössbauer studies of iron in sodium trisilicate glasses. - Phys. Chem. Glasses, 1967, 8, N 2.
- Grant R.W., Wiedersich H., Muir A.H.Jr., Gonser H., Deigass W.N. Sign of the nuclear quadrupole coupling constants in some ionic ferrous compounds. - J. Chem. Phys., 1966, 45.
- Gray N., Hafner S.S., Schürmann K., Virgo D. Distinct cooling histories of Apollo 15 basalts. - Nature Phys. Sci., 1972, 236, N 66.
- Green D.H., Ringwood A.E., Ware N.G., Hibberd W.O. Experimental petrology and petrogenesis of Apollo 14 basalts. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S.3. Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Greenwood N.N., Ruddick J.N. The Mössbauer spectra, structure, and bonding of some hexacoordinate compounds of tin (IV). - J. Chem. Soc., 1967, A 10.
- Greenwood N.N., Whitfield H.J. Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides. - J. Chem. Soc. 1968, A, N 7.
- Greenwood N.N., Howe A.T. Mössbauer studies of Apollo 11 lunar samples. - Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1970, 3.
- Greves C., Burns R.G., Bancroft G.M. Resolution of actinolite Mössbauer spectra into three ferrous doublets. - Nature, Phys. Sci., 1971, 229, N 2.
- Hafner S.S., Kalvius G.M. Mössbauer studies of FeS minerals with the NiAs type structure. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1965, 10, N 8.
- Hafner S.S., Evans B.J., Kalvius G.M. Second order effects in the hyperfine fields of Fe^{57} in troilite (anti-ferromagnetic FeS). - Solid State Commun., 1967, 5.
- Hafner S.S., Kalvius G.M. Hyperfine fields of Fe^{57} in low- and high-temperature phases of troilite (FeS). - Bull. Amer. Phys. Soc., 1967, 12, N 1.
- Hafner S.S., Virgo D. 1) Cooling history of orthopyroxenes. - Science, 1969, 165, 285.
- Hafner S.S., Virgo D. Fe^{2+} , Mg distribution in $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ ortho- and clinopyroxenes. - Acta Crystallogr., 1969, A 25, S124.
- Hafner S.S., Virgo D. Temperature-dependent cation distributions in lunar and terrestrial pyroxenes. - Proc. Apollo 11 Lunar. Sci. Conf., 1970, 3.
- Hafner S.S., Ghose S. Iron and magnesium distribution in cummingtonites $(\text{Fe}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. - Z. Kristallogr., 1971, 133.

- Hafner S.S., Janik B., Virgo D. State and location of iron in Apollo 11 samples. - In "Mössbauer effect methodology", (ed. by Gruverman), v.6, N 3918, Plenum press, 1971.
- Hafner S.S., Huckenholz H.G. Mössbauer spectrum of synthetic ferri-diopside. - Nature Phys. Sci., 1971, 223, N 36.
- Hafner S.S., Virgo D., Warburton D. Oxidation state of iron in plagioclase. - Earth and Planet Sci. Lett., 1971, 12, N 2.
- Hafner S.S., Virgo D., Warburton D. Cation distributions and cooling history of clinopyroxenes from oceanus Procellarum. - Proc. Second lunar Sci. Conf., The MJT Press, 1971, 1.
- Hafner S.S., Virgo D., Warburton D., Fernander-Moran H., Ohtsuki M., Hibino A. Subsolutions cooling history of coarse-grained lunar basalt from oceanus Procellarum. - Nature, Shis. Sci., 1971, 231, N 21.
- Haggerty S.E. Solid solution characteristics of Lunar spinels. Annu. Rep. Dir. Geoph. Lab., 1971-72.
- Haggerty S.E. Luna 16: an opaque mineral study and systematic examination of compositional variations of spinels from mare fecunditatis. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, 13, N 2.
- Haggerty S.E., Meyer H.O.A. Apollo 12: opaque oxides. - Earth Planet Sci. Lett., 1971, 9, N 5.
- Häggström L., Wäppling R., Annerstan H. Mössbauer study of oxidized iron silicate minerals. - Phys. stat. sol., 1969, 33.
- Häggström L., Wäppling R., Annersten H. Mössbauer study of ironrich biotites. - Chem. Phys. Lett., 1969, 4, N 3.
- Hanke K. Beitrage zu Kristallstrukturen von Olivin-Typ. - Beitr. Mineral und Petrogr., 1965, 11.
- Hansen M. Constitution of binary alloys. - McGraw - Hill Book Company INC, 1958.
- Hazony Y. Covalency effects on the 3d-charge-density distribution in solid ferrous compounds. - Phys Rev., 1971, 133, N 3.
- Hazony Y. Covalency effects on the 3d-charge-densitz dostributio-
on in solid ferrous compounds. - Phys Rev., 1971, 133, N 3.
- Heisen J., Schmidt K., Chakupurakal Th., Consemont K., Langouche G. Determination par effect. Mössbauer du coefficient de selfdiffusion dans une vermiculite, premeirs resultats. - Bull. Groupe franc. argiles, 1972, 24, N 2.
- Hentschel B. Stoichiometric FeO as metastable intermediate of the decomposition of wüstite at 225°C. - Z. Naturforsch., 1970, 25a, N 12.
- Herber R.H., Stöckler H.A. Intermolecular bonding effects in $^{119}\text{Sn}^m$ Mössbauer spectroscopy. Applications of the Mössbauer effect in chemistry and solid-state physics. - Technical Report Series, 1966, N 50.
- Herr W., Skerra B. Mössbauer spectroscopy applied to the classification of stone meteorites. - Meteorite Res. Proc. Sympos. Vienna, 1968, Dordrecht, 106, 1969.
- Herzenberg C.L., Toms D. Mössbauer absorption measurements in iron containing minerals. - J. Geoph. Res., 1966, 71.
- Herzenberg C.L. A note on the Mössbauer effect in chalcopyrite. - Nuovo Cim., 1968, B 13, 2.
- Herzenberg C.L., Riley D.L. Oxidation states and site symmetries of iron in ilvaite using Mössbauer spectrometry. - Acta crystallogr., 1969, A 25, N 2.

- Herzenberg C.L., Riley D.L. Interpretation of the Mössbauer spectra of marine iron-manganese nodules. - Nature, 1969, 224, N 5216.
- Herzenberg C.L., Lamoreaux R.D., Riley D.L. Mössbauer resonant absorption in ferberite and wolframite. - Z. Kristallogr., 1969, 128, N 3-6.
- Herzenberg C.L., Riley D.L. Mössbauer spectrometry of Lunar samples. - Science, 1970, 167, N 3918.
- Herzenberg C.L., Riley D.L. Mössbauer spectrometry of Lunar samples from the Apollo 11 mission. - In "Mössbauer effect methodology" (ed. by Gruverman), v. 6, Plenum Press, 1970.
- Herzenberg C.L., Riley D.L. Analysis of returned Lunar samples by techniques based on Mössbauer spectroscopy. - Phys. Earth Planet. Interiors, 1971, 4 N 3.
- Herzenberg C.L., Moler R.B., Riley D.L. Preliminary results from Mössbauer instrumental analysis of Apollo 12 Lunar rock and soil samples. - Addit. Pap. presented at second Lunar Sci. Conf., 1971.
- Hofmann U., Fluck E., Kuhn P. Mössbauer spectrum des Eisens im Glaukonit. - Angew. Chem., 1967, 79, N 12.
- Housley R.M., Grant R.W., Muir A.H. Jr., Blander M., Abdel-Gawad M. Mössbauer studies of Apollo 12 samples. - Addit. pap. presented at second Lunar Sci. Conf., 1971.
- Housley R.M., Grant R.W., Abdel-Gawad M. Study of excess Fe metal in the lunar fines by magnetic separation, Mössbauer spectroscopy, and microscopic examination. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 3., Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Hrinkiewicz H.U., Kuligawczuk D.S., Mazanek E.S., Pustowka A.U., Tomala K., Wyderko M.E. Mössbauer effect studies of ferrous oxide Fe_{1-x}O . - Proc. Conf. Mössbauer spectrometry. Dresden, 1971.
- Hrynkiewicz A.Z., Kubisz J., Kuligawczuk D.S. Quadrupole splitting of the 14,4 kev gamma line of ^{57}Fe in iron sulphates of the Jarosite group. - J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 1965, N 12.
- Hrynkiewicz A.Z., Kuligawczuk D.S., Tomala K. Antiferromagnetism of $\alpha\text{-FeOOH}$ investigated with the Mössbauer effect. - Phys. Lett. 1965, 17, N 2.
- Hrynkiewicz A.Z., Sawicka B.D., Sawicki J.A. The Mössbauer effect in the Pacific Ocean Fe-Mn nodules. - Phys. Stat. sol. (a), 1970, 3.
- Hrynkiewicz A.Z., Pustowska A.J., Sawicka B.D., Sawicki J.A. Mössbauer effect analysis of Fe-Mn nodules from various Pacific Ocean locations. - Rept. Inst. fir. jadr. Krakowic, 1971, N 767.
- Hubbard H.J., Gast P.W., Rhodes J.M., Bansal B.M., Wiesmann H., Church S.E. Nonmare basalts: Part II. - Proc. Third Lunar. Sci. Conf. (S. 3., Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 2.
- Hucl M., Hanák F., Vošek P. Анализ ферромагнитной фракции с использованием эффекта Мессбауэра. - Min. slovaca, 1973, 5, N 4.
- Hutchison R. The Angra dos Reis (stone) mineral assemblage and the genesis of stone meteorites. - Nature Phys. Sci., 1972, 240, N 99.
- Ianovici V., Jonescu J., Filoti G., Balan M., Gomolea V. Distribution des cations dans la triebekite du granite de Jacob-del-Dobrogea. - Rev. roum. geol., geophys. et geogr. ser. geol., 1971, 15, N 2.

- Imbert P. Etude per effect Mossbauer des transitions cristallographiques et magnetiques du spinelle FeV_2O_4 . - C. r. Acad. Sci. B, 1966, 263, N 13.
- Imbert P., Wintenberger M. Etude des proprietes magnetiques des spectres d'absorption par effet Mossbauer de la cubanite et de la sternbergite. - Bull. Soc. franc. mineral. et crystallogr., 1967, 90, N 3.
- Ingalls R. Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. - Phys. Rev., 1964, 133, 3A.
- Ito A., Ono K., Ishikawa I. A study of the low-temperature transition in magnetite. - J. Phys. Soc. Japan, 1963, N 10.
- Ito A., Ono K., Ishikawa I. The investigation of low-temperature transitions in magnctite. - J. Phys. Japan, 1969, 18, N 10.
- Ishikawa J. Superparamagnetism in the ZnFe_2O_4 - NiFe_2O_4 system. - J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17.
- Jagnik C.M., Mathur H.B. Mössbauer and X-ray diffraction study on the cation distribution in FeAl_2O_4 . - J. Phys. (Proc. Phys. Soc.), 1968, C1, N 2.
- Jagnik C.M., Mathur H.B. Electric field gradient in normal spinels. - Molec. Phys., 1969, 16, N 6.
- Jamamoto N., Shinjo T., Kiyama M. Mössbauer effect study of alpha- FeOOH and β - FeOOH ; making use of oriented particles. - J. Phys. Soc. Jap., 1968, 25, N 5.
- Jamamura H., Kiriyama R. Oxygen vacancies in the pervoskite type Ferrites. II. Mössbauer effect in the $\text{SrFeO}_{2.5}$ - LaFeO_3 solid-solution system. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45, N 9.
- Janot C., Chabaneil M., Herzog E. Etude d'une limonite par effet Mössbauer. - Bull. Soc. Franc. mineral. et crystallogr., 1968, 91, N 2.
- Je'reme D.J., Goles G.G. Re-examination of relationships among pyroxene-plagioclase achondrites. - Activat. Anal. Geochem. Cosmochim. Oslo, 1971, 261.
- Johnson C.E., Glasly G.P. Mössbauer effect determination of particle size in microcrystalline iron-manganese nodules. - Nature, 1969, 222, N 5191.
- Jonescu-Jeana, Filotti G., Gomolea V. Mössbauer spectra for some pyroxenes of the diopside-hedenbergite-johansenite series. - Rev. roum. géol. géophys. et géogr. Sér. géol., 1971, 15, N 1.
- Juan V.C., Chein J.C., Huang C.K., Chen P.J., Wang Lee C.M. Petrology and chemistry of some Apollo 12 lunar samples. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 3. Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Kamineni D.C. X-ray and Mössbauer characteristics of a cummingtonite from Yellowknife, district of MacKenzie. - Can Min., 1973, 12, N 3.
- Kanehira K., Shimazaki J. Native iron in basalt surrounding treemolds at Mt. Fuji, Japan. - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1971, N 3.
- Kasper H., Drickamer H.G. High-pressure Mössbauer resonance studies of compounds of iron with group V and group VI elements. - Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1968, 60, N 3.

- Kawai S., Ito J., Kiriyma R. Магнитная восприимчивость, эффект Mössbauэра и электропроводность сфалерита и тетраэдрита. - Кобуцчаку дзасси, J. Miner. Soc. Jap., 1972, 10, N 6.
- Kazuo O., Chandler L., Ito A. Mössbauer study of the ulvöspinel Fe_2TiO_4 . - Techn. Rep., 1968, 12, ISSPA.
- Keays R.R., Ganapathy R., Anders E. Chemical fractionations in meteorites. - IV. Abundances of certain trace elements in L-chondrites; implications for cosmothermometry. - Geoch. Cosmochim. Acta, 1971, 35, N 4.
- Keeling R.O., Jr. A Mössbauer investigation of mechanically induced magnetic anisotropy in natural hematite. - J. Appl. Phys., 1972, 43, N 11.
- Kerler W. Untersuchung von Kristalleigenschaften mit Hilfe des Mössbauer - effects von Fe^{57} . - Z. Phys., 1962, 167, b 2.
- Kerler W., Neuwirth W., Flück E. Isomerieverziehung und Quadrupolaufspaltung beim Mössbauer - effekt von Fe^{57} in Eisenverbindungen. - Z. Phys., 1963, 175, b. 2.
- Kerridge Y. Cosmic abundance of iron and nature of primitive material in meteorites. - Nature, 1972, 239, N 5366.
- Kirov G.N., Томов Т.Т., Ruskov T.H., Georgiev S.A. Исследование халькопирита и продуктов его термического метаморфизма с помощью мёссбаэрской спектроскопии. - Докл. Болг. АН, 1972, 25, N 3.
- Kjekshur A., Micholson D.G., Mukherjee A.D. On the bonding in tetragonal FeS. - Acta chem. scand., 1972, 26, N 3.
- Kolbel H., Kuspert B. Untersuchung der Reduktion von Eisen-oxid auf Tragern mit Hilfe des Mössbauereffekts. - Z. Phys. chem. (BRD), 1970, 69, N 5-6.
- Korecz L., Burger K. The isomer shift in the Mössbauer spectra of iron complexes and the electroneutrality postulate of Pauling. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30.
- Kostiner E. Mössbauer effect study of triplite and related minerals. - Amer. Min., 1972, 57, N 7-8.
- Kraan A. M. Mössbauer effect studies of surface ions of ultrafine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles. - Phys. status solidi (a), 1973, 18, N 1.
- Kurimoto R.K., Pelly I.Z., Laul J.C., Lipschutz M.E. Inter-element relationships between trace elements in primitive carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1973, 37, N 2.
- Kundif W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R.H. Some properties of supported small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with the Mössbauer effect. - Phys. Rev., 1966, 142.
- Lafleur L.D., Goodman C.D., King E.A. Mössbauer investigation of shocked and unshocked iron meteorites and fayalite. - Science, 1968, 162, N 3859.
- Larimer Y.W., Anders E. Chemical fractionations in meteorites. II. Abundance patterns and their interpretation. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1967, 31.
- Laul J.C., Genapathy R., Anders E., Morgan J.W. Chemical fractionations in meteorites - II. Accretion temperatures of H-, LL-, and E-chondrites, from abundance of volatile trace elements. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1973, 37, N 2.
- Leider H.R., Pipkorn D.N. Mössbauer effect in $\text{MgO}: \text{Fe}^{2+}$; low-temperature quadrupole splitting. - Phys. Rev., 1968, 165.

- Lerman A., Stiller M., Hermon E. Mössbauer quantitative analysis of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios in some phosphate and oxide mixtures: possibilities and limitations. - Earth and Planet Sci. Lett., 1968, 3, N 5.
- Levinson L.M., Treves D. Mössbauer study of the magnetic structure of Fe_7S_8 . - J. Phys. Chem., Soc., 1968, 29, N 12.
- Levis G.K., Jr., Drickamer H.G. High-pressure Mössbauer studies of ^{57}Fe in silicate and phosphate glasses. - J. Chem. Phys., 1968, 49, N 9.
- Levis C.F., Moor C.B. Chemical analyses of thirty-eight iron meteorites. - Meteoritics, 1971, 6, 37.
- Lotgering F.K. The influence of Fe^{2+} ions at tetrahedral sites on the magnetic properties of ZnFe_2O_4 . - J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27.
- Lindquist R.H., Constabaris G., Kundig W. Surface structure of ultrafine alpha Fe_2O_3 particles. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, 11/13, N 3.
- Louisnathan S.J., Gibbs G.V. Variation of Si-O distances in olivines, sodamillilitite and sodium metasilicate as predicted by semiempirical molecular orbital calculations. - Amer. Min., 1972, 57, N 11-12.
- Lovering J.F., Andersen C.A. Electron microprobe analysis of oxygen in an iron meteorite. - Science, 1965, 147, N 3659.
- Lovering T.C. Temperatures in sinking xenolith. - Trans. Amer. geophys. union, 19th an. meet., 1938.
- Luca E., Maxim Gh., Craus M.L. The influence of oxidation degree on the redistribution rate of cations in $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ territe. - Phys. status solidi (a), 1972, 14, N 2.
- Macdougall D., Rajan R.S., Hutcheon Y.D., Price P.B. Irradiation history and accretion processes in lunar and meteoritic breccias. - Proc. Fourth Lunar Sci. Conf. (S. 4. Geoch. Cosmoch. Acta), 1973, 3.
- MacKenzie K.J.D. A Mössbauer study of the role of iron impurities in the high temperature reactions of kaolinite minerals. - Clay Miner., 1969, 8, N 2.
- Makarov E.S., Ilyin N.P., Ivanov V.I. On the composition and crystalline structure of minerals of the regolith from Sea of Fecundity. Report K-24 at the 14 Session of KOSPAR, June 1971, Seattle.
- Malathi M., Puri S.P., Saraswat I.P. Mössbauer studies of iron in illite and montmorillonite. - Proc. Nucl. Phys. and Solid State Phys. Sympos., Bombe, 1968, 3, S1, s. a. 457.
- Malden P.J., Meads R.E. Substitution by iron in kaolinite. - Nature, 1967, 215, 5103.
- Malysheva T.V. Mössbauer spectroscopy of lunar regolith returned by the automatic station Luna 16. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 1. Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Malysheva T.V. Mössbauer spectroscopy of lunar regolith returned by the automatic station Luna 16. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 3. Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Malysheva T.V. Main differences between lunar regolith of mare and highland origin according to data of Mössbauer spectroscopy. - Space Research XIV Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- Malysheva T.V., Kurash V.V. Mössbauer spectroscopy of regolith from the sea fertility. - Space Res. XII - Akademie-Verlag, Berlin, 1972.

- Malyshova T.V., Kurash V.V., Ermakov. Untersuchung der
 Struktur natürlicher Olivine nach dem verfahren der Mössbauer-
 spektroskopie. - Proc. Mossb. spectroscopy, Dresden, 1971, 1.
 Malyshova T.V., Yermakov A.N., Alexandrov S.M., Kurash
 V.V. Mössbauer study of isomorphism in borates of ludwigite
 and vonsenite series. - Proc. Conf. Appl. Mössb. Effect (Thi-
 hany, 1969), 1971.
- Marshall S.W., Samuel E.A. Mössbauer effect in chromium -
 substituted magnetite. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1969, 14, N 3,
 AE 3.
- Mason B., Melson W.G., Henderson E.P., Jarosewich E.,
 Nelen J. Mineralogy and petrography of some Apollo 12 Sam-
 ples. - Addit. pap. presented of second Lunar Sci. Conf., 1971.
- Mathur H.B., Sinha A.P.B., Jagnik C.M. Mössbauer spectra of
 cubic ferrites with spinel structure. - Indian J. Pure and appl.
 phys., 1967, 5, N 5.
- Matsui J., Maeda J., Syono J. Mössbauer study of synthetic
 calciumrich pyroxenes. - Geochim. J., 1970, 4 N 15.
- Matsui J., Syono J., Maeda J. Mössbauer spectra of natural
 and synthetic calcium-rich dinopyroxenes. - Techn. Rept. ISSP,
 A, 1971, N 478.
- Matsui Y., Syano Y., Maeda Y. Mössbauer spectra of synt-
 hetic and natural calcium-rich clinopyroxenes. - Miner. J.,
 1972, 7, N 1.
- McCallister R.H., Taylor L.A. The kinetics of ulvöspinel re-
 duction: synthetic study and applications to lunar rocks. -
 Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, 13, N 2.
- McNab T.K., Fox R.A., Boyle A.J.F. Some magnetic proper-
 ties of magnetite (Fe_3O_4) microcrystals. - J. appl. phys., 1968,
 39, N 2.
- Mizogushi T., Tanaka M. The nuclear quadrupole interaction
 of Fe^{57} in spinel type oxides. - J. of Phys. Soc. Japan, 1963,
 18, N 9.
- Moor C.B., Lewis C.F., Nava D. Superior analises of iron me-
 teorites. - Meteorite Research, Ed. P.M. Millman. Dordrect-
 Holland, D. Reidel Publishing Company, 1969.
- Morice J.A., Rees L.V.C. Mössbauer studies of Fe^{57} in zeo-
 lites. - Trans. Faraday Soc., 1968, 64, N 545.
- Morice J.A., Rees L.V.C., Rickard D.T. Mössbauer studies of
 iron sulphides. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 31, N 12.
- Mössbauer R.I. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in
 Ir^{191} . - Zs. f. Phys., 1958, 151.
- Mueller R.F. Two-step mechanism for order-disorder kinetics in
 silicates. - Amer. min., 1970, 55, N 7-8.
- Muir A.H. Jr., Wiedersich H. An investigation of $CuFeO_2$ by
 the Mössbauer effect. - J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28.
- Muir A.H. Jr., Abdel-Gavud M.A., Blander M. Mössbauer
 spectroscopy of Moon samples. - Dcience, 1970, 167, N 3918.
- Muranaka S., Shinjo T., Bando Y., Takada T. Mössbauer
 study of Fe_2TiO_5 and $FeTi_2O_5$. - J. Phys. Soc. Jap., 1971,
 30, N 3.
- Nagata T., Carleton B.J. Natural remanent magnetization and
 viscous magnetization of Apollo 11 lunar materials. - J. Geo-
 magn. and Geoelec., 1970, 22, N 4.
- Nagy D.L., Kulcsar K., Dezsi I., Molnar B. Origin of the
 asymmetries in the quadrupole split Mössbauer spectra of $FeCO_3$
 (siderite) Proc. Conf. Mössb. spectr. Dresden, 1971.

- Nagy D.L., Dézsi I. The anomalous temperature dependence of the Mössbauer line width of FeCO_3 (siderite). - Solid State Commun., 1973, 12, N 7.
- Nakamura J., Shinjo T., Takada . Mössbauer effect in ultrafine particles of antiferromagnetic materials. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1965, 10, N 5.
- Nakamura Y., Mössbauer effect and exchange anisotropy of ironrich FeNi alloys with face-centered cubic structure. - J. Phys. Soc. Japan, 1968, 25, N 1.
- Ohashi H., Huriya Y., Yag K. Окисное железо в диопсидовых твердых растворах. - Кобутаги дзасси, J. Miner. Soc. Japan, 1972, 10, N 6.
- Ohashi H.I. Order-disorder of ferric iron and aluminium in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaFeAlSiO_6 at high pressure. - Гансэки кобути хосё гоккайси, J. Jap. Assoc. Min. Petrol. and Econ. Geol., 1973, 68, N 7.
- Ok H.N. Relaxation effects in antiferromagnetic ferrous carbonate. - Phys. Rev., 1969, 1, 185.
- Ok H.N. Mössbauer studies of natural apatite. - Phys. Rev., 1969, 185.
- Okada A., Jabuki H., Shima M. X-ray and Mössbauer studies of troilite in iron meteorite. - Jap. assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol., 1971, 66, N 2.
- Okada A., Okada T., Shima M. A study of manganese nodules. VII Magnetic properties and Mossbauer spectra of manganese nodules. - J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. and Econ. Geol., 1973, 68, N 6.
- Okiji A., Kanamori J. Theoretical analysis of Mossbauer data in some Fe^{2+} compounds. - J. Phys. Soc. Japan, 19, 1964, N 6,
- Ono K., Ito A. Mössbauer study of magnetic properties in ferrous compound. - J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, N 6.
- Ono K., Ito A., Syono Y. Mössbauer study of Fe^{2+} in some normal spinels. - Phys. Lett., 1966, 19, N 8.
- Ono K., Chandler L., Ito A. A Mossbauer study of natural spinel crystals. - Phys. Lett., 1967, 24a, N 5.
- Ono K., Chandler L., Ito A. Mossbauer study of the ulvöspinel, Fe_2TiO_4 . - J. Phys. Soc. Japan, 1968, 25, N 1.
- Pipkorn D.N., Leider H.R. Mössbauer effect in MgO ; Fe^{2+} ; quadrupole splitting at low temperature. - Bull. Am. Phys. Soc., 1966, 11.
- Pipkorn D.N., Violet C.E. Mössbauer effect and ferrous-ferric ratio in glasses produced by uneterground nuclear explosions. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, 15, N 1.
- Pollak H., De Coster M., Amelinckx M. Mössbauer effect in biotite. - Phys. Stat. Sol., 1962, 2.
- Porgamin L., Lupis C.H.P., Flinn P.A. Mössbauer analysis of the distribution of iron cations in silicate slags. - Met. Trans., 1972, 3, N 8.
- Powell B.N., Weiblen P.W. Petrology and origin of lithic fragments in the Apollo 14 regolith. - Proc. Third Lunar. Sci. Conf. (S. 3. Geochim. Cosmochim. Acta), 1972, 1.
- Prandi W., Wagner F. Die Orientierung des elektrischen Feldgradienten und das innere Magnetfield beim Almandin. - Z. Kristallogr., 1971, 134, N 5-6.
- Ringwood A.E., Green D.H., Ware N.G. Experimental petrology and petrogenesis of Apollo 14 basalts (abstract). - In Lunar Sci. III (ed. C. Watkins). Lunar Sci. Inst. Contr., 1972, N 88.

- Roggwiller P., Kunding W. Mössbauer spectra of superparamagnetic Fe_3O_4 . - Solid state commun., 1973, 12, N 9.
- Romanov V.P., Checherskii V.D., Eremenko V.V. On the change of Mössbauer spectra at the low temperature phase transition in magnetite. - Phys. stat. solidi, 1969, 31, N 2, K 155-K156.
- Romanov V.P., Valter A.A., Zverev N.D., Eremenko G.K. Mössbauer effect in $(\text{Mn}_{1-x-y} \text{Fe}_x \text{Zn}_y)_4 (\text{BeSiO}_4)_3 \text{S}$ solid solutions. - Phys. status solidi, 1970, 41, N 1.
- Romanov V.P., Checherskii V.D., Verkin B.I. Peculiarities of Mössbauer spectra of magnetized crystals of magnetite below the Verwey transition. - Proc. Conf. Mössb. spectrometry. Dresden, 1971.
- Romanov V.P., Checherskaya L.F. Mössbauer spectra of non-stoichiometric and stoichiometric wustites. - Phys. status solidi (b), 1972, 49, N 2, K183-187.
- Romanov V.P., Checherskii V.D., Eremenko V.V. Peculiarities of low temperature spectra of NGR in magnetite with different content of structural vacancies. - Phys. status solidi (a), 1972, 9, N 2.
- Rossiter M.J., Hodgson A.E.M. A Mossbauer study of ferric oxyhydroxide. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, N 1.
- Rossiter U.J. The Mossbauer spectra of some spinel oxides containing iron. - J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26.
- Sawatzky G.A., Van der Woode F., Morrish A.H. Mossbauer study of several Ferrimagnetic spinels. - Phys. Rev., 1969, 187, N 2.
- Sawicki J. Исследование нормальных ферритов-шпинелей с помощью эффекта Мессбауэра. - Czechsl. J. Phys., 1967, B 17, N 4.
- Saxena S.K., Ghose S. Order-disorder and the activity-composition relation in a binary crystalline solution. I Metamorphic orthopyroxene. - Amer. Min., 1970, 55, N 7-8.
- Saxena S.K., Ghose S. $\text{Mg}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. - Amer. Min., 1971, 56, N 3-4.
- Saxena K., Ghose S., Turnock A.C. Cation distribution in low-calcium pyroxenes: dependence on temperature and calcium content and the thermal history of lunar and terrestrial pikeonites. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, 21.
- Schmitt R.A., Goles G.G., Smith R.H., Osborn T.W. Elemental abundances in stone meteorites. - Meteoritics, 1972, 7, N 2.
- Schwerer F.C., Huffman G.P., Fisher R.M., Nagata T. Electrical conductivity and Mössbauer study of Apollo lunar samples. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 3. Geochim. Cosmochim. Acta). 1972, 3.
- Scott S.D. Mössbauer spectra of synthetic iron-bearing sphalerite. - Can. Min., 1971, 10, N 5.
- Selar Ch. B. Microstructure of an experimally shocked brittle-ductile interface and the origin of "brecciated" silicate inclusions in iron meteorites. - Meteoritics, 1973, 8, N 1.
- Shenoy G.K., Kalvins G.M., Hafner S.S. Magnetic behaviour of the $\text{FeSiO}_3-\text{MgSiO}_3$ orthopyroxene system from NGR in Fe^{57} . - J. Appl. Phys., 1969, 40, N 3(11).
- Shimony U., Knudsen J.M. Mössbauer study of iron in the perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.

- Shinjo T. Mössbauer effect in antiferromagnetic fine particles. - J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, N 5.
- Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L. Mössbauer study of isomer shift, quadrupole interaction and hyperfine field in several oxides containing Fe⁵⁷. - Phys. Rev., 1962, 125, N 4.
- Schürmann K., Hafner S.S. Temperature-dependent distribution of magnesium and iron in cummingtonites. - Nature, Phys. Sci., 1971, 231, N 24.
- Schürmann K., Hafner S.S. Distinct subsolidus cooling histories of Apollo 14 basalts. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 3. Geoch. Cosm. Acta), 1972, 1.
- Schürmann K., Hafner S.S. On the amount of ferric iron in plagioclases from lunar igneous rocks. - Proc. Third Lunar Sci. Conf., 1972, 2, 1.
- Schwerer F.C., Höffman G.P., Fisher R.M., Nagata T. Electrical conductivity and Mössbauer study of Apollo lunar samples. - Proc. Third Lunar Sci. Conf. (S. 3. Geoch. Cosm. Acta), 1972, 3.
- Simkin D.J., Ficalora P.J., Bernheim R.A. ⁵⁷Fe quadrupole interaction and superparamagnetism of Fe²⁺ in crystals of MgO. - Phys. Letters, 1965, 19.
- Skinner B.J., Luce F.D. Solid solutions of the type (Ca, Mg, Mn, Fe) Sand their use as geothermometers for the enstatite chondrites. - Amer. Min., 1971, 56, N 7-8.
- Smith D.G., Bell J.D., Fresch T. The Timmersoi, Niger, hypersthene chondrite. - Meteoritics, 1972, 7, N 1.
- Smith D.L., Zuckerman J.J. ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra of tin-containing minerals. - Nucl. Chem., 1967, 29, N 5.
- Smith J.V. Crystal structure and stability of the MgSO₃ polymorphs: physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes. - Min. Soc. Amer. Spac. Pap., 1969, N 2, 3.
- Solomon I. Effect Mössbauer dans la pyrite et la marcassite. - Comp. Rend., 1960, 250.
- Sprengel-Segel E.L., Hanna S.S. Mössbauer analysis of iron stone meteorites. - Geochim. Cosm. Acta, 1964, 28, N 12.
- Sprengel-Segel E.L., Hanna S.S. Mössbauer analysis of meteoritic iron minerals. - In "Mössbauer effect methodology", v. II. Plenum Press, New York, 1966.
- Sprengel-Segel E.L., Perlov G.J. Mossbauer determination of the ratio of olivin iron to pyroxene iron in the high iron and low-iron group of stone meteorites. - Meteoritics, 1967, 3, N 3.
- Sprengel-Segel E.L. Mössbauer investigation of the unequilibrated ordinary chondrites. - Meteorite Res. Proc. Sympos. Vienna, 1968.
- Sprengel-Segel E.L., Perlov G.J. Ferromagnesian silicate abundances in bronzite chondrites as determined by Mössbauer effect. - Icarus, 1968, 8.
- Sprengel-Segel E.L. Mössbauer investigation on the unequilibrated ordinary chondrites. - Meteorite Res. Proc. Sympos. Vienna, 1968, Dordrecht, 1969, 93.
- Sprengel-Segel E.L. Recoilless resonance spectroscopy of meteoritic iron oxides. - J. Geoph. Res., 1970, 75, N 32.
- Stanik E. The relationship between the chemism of olivine and the chemism of parent volcanic rocks. - Acta Univ. Carob. Geol., 1970, N 4.

- Steele I.M., Smith J.V. Mineral and bulk compositions of three fragments from Luna 16. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, 13, N 2.
- Stockler H.A., Sano H., Herber R.H. Temperature dependence of the Mössbauer recoilless fraction in organotin compounds. - J. Chem. Soc., 1967, 47, N 5.
- Syono Y., Ito A. Мессбауэровское исследование ильменитов M^{2+} , T^{4+} , O_3 ; Fe^{2+} . - Кобуччаку дзасси. J. Miner. Soc. Japan, 1972, 10, N 6.
- Takada T., Kiyama M., Bando Y., Nakamura T., Shiga M., Shinjo T., Yamamoto N., Endoh I., Takaki H. Mössbauer study of α , β and γ - $FeOOH$. - J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, N 9.
- Takada T., Kiyama M., Bando Y., Shinjo T. Magnetic properties of several iron compounds studies by the Mössbauer effect. - Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1969, 47, N 4.
- Takashima Y., Ohashi S. The Mössbauer spectra of various natural minerals. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, N 1.
- Takashima Y., Maeda Y. The Mössbauer effect in mixed crystals of $Fe(P,As)O_4 \cdot 2H_2O$ and $(Fe,Al)PO_4 \cdot 2H_2O$. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, N 5.
- Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T. The crystal structures of warvite, ludwigite and pinakiolite. - Acta Cryst., 1958, 3, pt. 2.
- Tanaka M., Mizoguchi T., Aiyama Y. Mössbauer effect on $Mn_x Fe_{3-x} O_4$. - J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18.
- Tanaka M., Tokoro T., Aiyama J. Jahn-Teller effect in Fe Mössbauer spectra in $FeCr_2O_4$ and FeV_2O_4 . - J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, N 2.
- Taragin M.F., Fisenstein J.C. Mössbauer effect in some complex borosilicate glasses. - J. Non-Cryst. Solids, 1972, 3, N 4.
- Taragin M.E., Eisenstein J.C., Haller W. Mössbauer study of Fe^{57} in an aluminophosphate glass. - Phys. & chem. glasses, 1972, 13, N 5.
- Tarasov L.S., Nazarov M.A., Schewaleevsky LD., Makarov E.S., Ivanov V.L. Mineralogy of anorthositic rocks from the region of the crater Apollonius (Luna-20). - Proc. forth Lunar Sci. Conf. (Geoch. Cosm. Acta S. 4), 1973, 1.
- Taylor G.L., Ruotsala A.P., Kuling R.O.Jr. Analysis of iron in layer silicates by Mössbauer spectroscopy. - Clays and clay minerals, 1968, 16, N 5.
- Tandon S.N., Wasson G.T. Gallium, germanium, indium and iridium variations in a suite of L-group chondrites. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1968, 32.
- Temperley A.A., Lefevre H.W. The Mössbauer effect in marcasite structure iron compounds. - J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, N 1.
- Thiel K., Neugebauer F.W., Heimann M., Herr W. Uranium distribution and Mössbauer studies of Apollo 11 to 14 samples (abstract). - In Lunar Sci.-III (ed. C. Watkins), Lunar Sci. Institute Contr., 1972, N 88.
- Tikkainen M.H., Makkonen R. Reactivity of solids (5 - th International Symposium, Münich, 1965), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.
- Trooster J.M. Mössbauer measurements of $Ga_{1,2} Fe_{0,8} O_3^-$. - Phys. Lett., 1965, 16, N 1.

- Trooster J.M., Dymanus A. Mössbauer effect in $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and related compounds. - Phys. status solidi, 1967, 24, N 2.
- Van der Woude F., Dekker A.J. Mössbauer effect in α - FeOOH . - Phys. Status Solidi, 1966, 13, N 1.
- Vander Wood V., Saezatzky G.A., Morrish A.H. Relation between the hyperfine magnetic fields and sublattice magnetizations in Fe_3O_4 . - Phys. Rev., 1968, 167, N 2.
- Vanghan R.W., Drickamer H.G. Effect of pressure on the Mössbauer resonance in ferrocene and pyrite. - J. Chem. Phys., 1967, 47, N 2 (1).
- Vanghan R.W., Drickamer H.G. High-Pressure Mössbauer studies on α - Fe_2O_3 , FeTiO_3 and FeO . - J. Chem. Phys., 1967, 47, N 4.
- Vangham D.L., Ridout M.S. Mossbauer studies of some sulphide minerals. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, N 3.
- Van Wieringen Note of Mössbauer fraction in powders of small particles. - Phys. Lett., 1968, 26A, N 8.
- Virgo D., Hafner S.S. Fe^{2+} , Mg order-disorder in heated orthopyroxenes. - Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, 2.
- Virgo D., Hafner S.S. Cation distribution in clinopyroxenes. - Prog. Report Period, 1970, E, N 31.
- Virgo D., Hafner S.S. Fe^{2+} , Mg order-disorder in natural orthopyroxenes. - Amer. Min., 1970, 55, N 1-2.
- Virgo D. Recent Fe Mössbauer spectroscopic studies of some common rock-forming silicates. - Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab., 1970-1971. Washington, 1971.
- Virgo D. The oxidation state of iron in the Orgueil meteorite, Carn. Inst. Geoph. Lab., Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab., 1971-1972.
- Virgo D. Preliminary fitting of Fe^{57} Mössbauer spectra of synthetic Mg-Fe richertites. - Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab., 1971-1972.
- Virgo D., Hafner S.S. Temperature-dependent Mg,Fe distribution in a lunar olivine. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, 14, N 3.
- Virgo D. Mössbauer analysis of Fe^{3+} clinopyroxenes. - Carn. Inst. Geophys. Lab., Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab., 1971-1972.
- Wanke H., Palme H., Spettel B., Teschke F. Multielement analysis of lunar samples and the degree of oxidation of Lunar and meteoritic matter. - Meteoritics, 1973, 8, N 1.
- Warner B.N., Terry C., Morel J.A., Shive P.N. Mössbauer spectrum of ilmenite (FeTiO_3) below the Neel temperature. - J. Geomagn. and Geoelec., 1971, 23, N 3-4.
- Warner B.N., Shive P.N., Allen J.L., Terry C. A study of the hematite-ilmenite series by the Mossbauer effect. - J. Geomagn. and Geoelec., 1972, 24, N 3.
- Weaver C.E., Wampler J.M., Pecault T.E. Mössbauer analysis of iron in clay minerals. - Science, 1967, 156, N 3774.
- Weitzel H. Neuholonenbungung an Mischkristallen $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$. - Kristallogr., 1970, 131, N 4-5.
- Williams P.G.L., Bancroft G.M., Brown M.G., Turnock A.C. Anomalous Mössbauer spectra of C2/C clinopyroxenes. - Nature Phys. Sci., 1971, 230, N 15.

- Wood J.A. The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. - Icarus, 1964, 3.
- Wood J.A. Chondrites: their metallic minerals, thermal histories, and parent planets. - Icarus, 1967, 6, 1.
- Wood J.A., Reid J.B.Jr., Taylor G.J., Marvin U.B. Petrological character of the Luna 16 sample from Mare Fecunditatis. - Meteoritics, 1971, 6, N 3.
- Zverev N.D., Val'ter A.A., Romanov V.P., Gorogotskaya L.L. Character of Fe^{2+} ion distribution in pyroxenes from eulysite. - Lithos, 1971, 4.
- Zemčík T., Raclavský K. Refined Mossbauer measurements of lunar silicates and metallic iron. - The 5th International Conf. on Mossbauer spectrometry. - Bratislava, 1973.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА	5
Сущность метода	5
Величина мессбауэровского поглощения	8
Химический сдвиг	12
Квадрупольное расщепление	17
Магнитное расщепление резонансной линии	20
Ширина резонансной линии	20
Обработка спектров на ЭВМ	21
Глава II. ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ	23
Валентность и координационное число железа	23
Валентность и координационное число олова	30
Глава III. ГЕОТЕРМОМЕТРЫ	32
Внутрикристаллическое равновесие	32
Общие вопросы	32
Катионное упорядочение в оливинах	33
Катионное упорядочение в пироксенах	42
Катионное упорядочение в амфиболах	52
Катионное упорядочение в слоистых силикатах	54
Катионное упорядочение в минералах серии людвигит — вонセンит	55
Межкристаллическое равновесие	60
Постановка вопроса	60
Железные метеориты	60
Глава IV. ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И ПРОБЛЕМА ГЕОХРОНОЛОГИИ	70
Система $MgO - Fe_{1-x}O$	70
Глаукониты	73
Метеориты	86
Глава V. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	97
Анализ метеоритов	97
Анализ лунного грунта	105
БИБЛИОГРАФИЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ РАБОТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ	132
ЛИТЕРАТУРА	140

Тамара Владимировна М а л ы ш е в а
ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В ГЕОХИМИИ
И КОСМОХИМИИ

Утверждено к печати Ордена Ленина Институтом
геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Редактор издательства Ю.Г. Гордина
Художественный редактор Н.Н. Власик
Технический редактор Г.В. Лазарева

Подписано к печати 24/VI-75 г. Т-10933
Усл.печ.л. 10,9. Уч.-изд.л. 11,5
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 244.
Цена 1 р. 15 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62,
Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука". 199034,
Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 p. 15 κ.

1632

