

## Сохраняют ли информацию о состоянии кристаллического вещества Fe-Mg слюды пород архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины при выводе их на поверхность в процессе бурения?

Л.П. Никитина<sup>1</sup>, Н.О. Овчинников<sup>1</sup>, М.С. Бабушкина<sup>1</sup>, А.К. Яковлева<sup>2</sup>, Ю.Н. Яковлев<sup>2</sup>, О.Г. Чернова<sup>3</sup>, Э.А. Гойло<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и геохронологии докембрия, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup> *Научно-производственный центр "Кольская сверхглубокая", Заполярный*

<sup>3</sup> *Геологический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург*

**Аннотация.** Исследованы триоктаэдрические железомagneзиальные слюды из пород архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) и их поверхностных гомологов из амфиболит-гнейсового комплекса южного обрамления Печенгской структуры (Алареченский блок). Структура минералов, характер и степень ее дефектности исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной и Мессбауэровской спектроскопии, химический состав слюд определен методом мокрой химии и микроскопическим методом. Проведенное исследование показало, что структуры слюд из архейских пород СГ-3 характеризуются при одних и тех же величинах  $f_m$  более высокими значениями объема элементарной ячейки по сравнению с таковыми у синтетических слюд ряда флогопит-аннит, что свидетельствует о структурной "рыхлости" слюд и является неожиданным для минерала из глубинных зон (7900-11350 м), учитывая к тому же присутствие в октаэдрическом слое структуры этих слюд трехвалентных катионов до 0.5 а.е. Установлено присутствие в структуре слюд дефектов, связанных с нестехиометричностью состава (присутствие молекул кристаллогидратной  $H_2O$  в позиции щелочных катионов и существование вакансий в октаэдрических позициях M1), и дефектов типа "порядок-беспорядок". Нестехиометричность состава присуща в равной степени слюдам как из архейских пород СГ-3, так и из их поверхностных гомологов и отражает, вероятно, специфический режим метаморфизма архейского комплекса в условиях амфиболитовой фации (повышенное парциальное давление воды, дефицит щелочей). В то же время содержание молекул кристаллогидратной воды в структуре слюд из архейских пород СГ-3 медленно уменьшается с глубиной. Установлена различная степень упорядоченности катионов в октаэдрических позициях структуры слюд из архейских пород СГ-3 (разупорядоченное или близкое к разупорядоченному распределение) и из пород-гомологов (упорядоченное распределение с преимущественным заселением закисным железом позиций M1). Различие в степени катионной упорядоченности в структуре слюд является, вероятнее всего, результатом разной скорости вывода архейских пород из глубинных зон при бурении и в результате эрозионных процессов и подтверждает предположение о том, что некоторые структурные особенности минералов, в первую очередь, термостимулируемые, при извлечении керна из скважины не изменяются, что обеспечивает сохранение информации о состоянии кристаллического вещества на глубинах вскрытого скважиной архейского комплекса.

**Abstract.** Trioctahedral ferromagnesium micas from the SG-3 Archaean rocks and their surface homologues constituting the amphibolite-gneiss complex in the Pechenga structure southern framing (Allarechka block) have been studied. The mineral structure, the nature and degree of structural defects have been investigated by X-ray powder diffractometry, infrared and Mossbauer spectroscopy. The chemical composition of micas was determined by the wet chemistry and microprobe methods. The study showed that with the same  $f_m$  values, the mica structures from the SG-3 Archaean rocks have higher values of the unit cell volume over those for synthetic micas of the phlogopite-annite series. This is evidence of the mica structural "looseness" and is unexpected for a mineral from deep zones (7900-11350 m) taking into account the presence of trivalent cations to 0.5 AU in the mica octahedral layer. The presence of defects related to the composition non-stoichiometry (the presence of crystalline hydrate water molecules in the alkaline cation site and availability of vacancies in the octahedral sites M1) and defects of "order-disorder" type have been established. Non-stoichiometry of the composition is equally typical of the micas from the SG-3 Archaean rocks and surface homologues and is likely to reflect the metamorphism specific regime of the Archaean complex under amphibolite facies conditions (increased partial water pressure, lack of alkalis). At the same time the content of crystalline hydrate water molecules in the mica structure from the SG-3 Archaean rocks decreases slowly with depth. A various degree of cation order in the octahedral sites of the mica structure from the SG-3 Archaean rocks (disorder or close to disorder distribution) and from the homologous rocks (order

distribution with prevailing ferrous iron occupation of the sites M1) has been established. The difference in the order degree most likely results from the different velocity of the Archaean rocks lift in the process of drilling as well as from the erosion processes. This fact supports the assumption that some structural peculiarities of minerals do not alter when extracting the core from the borehole. This provides preservation of the information on the crystalline substance state at depths of the Archaean complex cut by the borehole.

## 1. Введение

Кольская сверхглубокая скважина (СГ-3), расположенная в пределах Печенгской структуры Балтийского щита и вскрывшая породы докембрийского комплекса до глубины в 12262 м, предоставляет уникальную возможность изучения кристаллического состояния вещества в условиях глубинных зон земной коры и зависимости физико-химических свойств пород и минералов от глубины. Такие исследования имеют фундаментальное значение для создания обоснованных моделей строения земной коры в целом для надежной интерпретации геофизических измерений.

Учитывая имеющиеся в литературе данные о кинетике структурных превращений, в частности, катионного упорядочения в силикатах (*Virgo, Hafner, 1969; Христофоров и др., 1974; Saxena et al., 1987; Scogby, 1987; Бабушкина, 1993* и др.), можно было предположить, что структура минералов из пород архейского комплекса СГ-3, вскрытого на глубинах 6482-12262 м, в результате быстрого вывода их при бурении из глубин на поверхность не изменяется и сохраняет информацию о состоянии кристаллического вещества в термодинамических условиях средней коры (*Никитина, Яковлева, 1999*). Напротив, структура минералов из архейских пород, вскрытых в настоящее время на поверхности (поверхностные гомологи), медленно поднимавшихся в результате эрозии в условиях изменяющихся температур и давлений, должна нарушаться и отличаться от реальной структуры одноименных минералов из архейских пород скважины. Эти различия, скорее всего, могут выразиться в характере и степени проявления дефектов, зависящих от температуры и давления, таких, как структуры распада и степень упорядочения катионов в твердых растворах, степень окисленности катионов, существующих в минералах в разновалентном состоянии (Fe, Ti, Mn), наличие в структуре минералов различных форм воды (кристаллогидратная, гидроксильная), нестехиометричность состава минералов.

Для подтверждения этих предположений были изучены структурные особенности железомagneзиальных слюд из пород, вскрытых на различных глубинах архейской части разреза СГ-3, и одноименных минералов из поверхностных гомологов этих пород.

В предыдущих исследованиях (*Наливкина и др., 1984; Наливкина, Виноградова, 1986; Яковлева, 1991*) были установлены основные тенденции изменения состава породообразующих и рудных минералов в породах протерозойского и архейского комплексов СГ-3, получены первые данные об упорядочении катионов Si и Al в плагиоклазах и Fe<sup>2+</sup> в амфиболах и сделан вывод о связи степени упорядоченности катионов в структурах этих минералов с глубиной. Задачей нашего исследования является дальнейшее изучение с использованием комплекса современных методов реальных структур породообразующих железомagneзиальных силикатов из пород, вскрытых на различных глубинах архейской части разреза СГ-3, и сравнение особенностей их структуры с одноименными минералами из поверхностных гомологов этих пород.

## 2. Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны флогопиты и низкоглиноземистые биотиты из метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации ультрамафитов и мафитов (кристаллические сланцы и амфиболиты) архейского комплекса в разрезе СГ-3 на глубинах от 7926 до 11340 м. Доля этих пород в архейском комплексе СГ-3 составляет около 34 %. Они представлены многочисленными мелкими телами мощностью от 0.5-1.0 до 20-30 м (редко более), имеющими согласные и секущие контакты с вмещающими гнейсами (*Наливкина и др., 1984; Яковлева и др., 1991; Яковлев, Яковлева, 2000* и др.). В качестве поверхностных гомологов рассматривали породы амфиболит-гнейсового комплекса южного обрамления Печенгской структуры (Алареченский блок) (*Яковлев, Яковлева, 1974; Загородный, Радченко, 1978*), представленного биотитовыми, амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми, двуслюдяными гнейсами, пара- и ортоамфиболитами, гранитоидными образованиями, а также телами ультрамафитов, отдельные из которых содержат промышленное медно-никелевое оруденение. Все породы комплекса испытали региональный метаморфизм в условиях амфиболитовой фации и гранитизацию. По набору пород амфиболит-гнейсовый комплекс Алареченского блока (и в первую очередь, собственно Алареченского рудного поля) близок интервалу разреза СГ-3, включающему толщи II-VIII (7600-11400 м) (*Смирнов и др., 1991*).

Исследованные образцы слюд перечислены в табл. 1. Следует иметь в виду, что слюды из пород-гомологов рассматриваются нами как поверхностные, хотя они соответствуют интервалу глубин от 0 до 247 м.

Таблица 1. Геологическое положение образцов исследованных слюд

№ п/п	Образец	Минерал	Порода	Глубина, м
<b>Архейский комплекс в разрезе СГ-3</b>				
<i>Апоультрамафиты</i>				
1	26524	Флогопит	Флогопит-антофиллит-актинолитовый сланец	7896.8
2	26633	То же	То же	7926.0
3	27053	Биотит	>>	7964.7
4	28248-g	Флогопит	>>	8428.9
5	35899-2	То же	>>	9670.0
6	35967-4	>>	>>	9675.2
<i>Аномафиты</i>				
7	37483	Биотит	Биотитовый амфиболит	10100.3
8	42749-2	То же	Куммингтонит-роговообманковый амфиболит	10171.8
9	43452	>>	Гранат-пироксеновый амфиболит	11334.2
<b>Гомологи на поверхности (Аллареченский район)</b>				
<i>Апоультрамафиты</i>				
10	410/135.0	Флогопит	Флогопит-антофиллит-актинолитовая (реакционная зона в апооливините)	135.0
11	410/225.0	То же	То же	225.0
12	1394/45.0	>>	Флогопит-антофиллит-актинолитовый сланец (апооливинит)	45.0
13	130/40.7	Биотит	Флогопит-антофиллит-актинолитовый сланец (метаперидотит)	40.7
14	99/46.4	Флогопит	Метаперидотит с Cu-Ni оруденением	46.4
15	247/246.9	Биотит	Биотит-роговообманковая порода на контакте с ультрамафитами	246.9
<i>Аномафиты</i>				
16	9.10	То же	Биотитовый амфиболит	0.0
17	2757/71.0	>>	Гранат-клинопироксеновый амфиболит	71.0

### 3. Методы исследования

Химический состав слюд определяли методом "мокрой" химии в лаборатории Геологического института КНЦ РАН и микронзондовым методом в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на приборе Link AN 1000 при ускоряющем напряжении 15 кВ с силой тока 0.4-0.5 мА и диаметром электронного пучка 205 мкм.

Для изучения структуры слюд, характера и степени ее дефектности использовали методы порошковой рентгеновской диффрактометрии (СПбГУ, геологический факультет), Мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии (Институт геологии и геохронологии докембрия).

Методом рентгеновской порошковой диффрактометрии определяли чистоту мономинеральных фракций и параметры элементарной ячейки (п.э.я.). Рентгенограммы получены на диффрактометре ДРОН-2.0 в  $Co_{K\alpha}$ -излучении с графитовым монохроматором. Для определения п.э.я. в качестве внутреннего стандарта использовали германий. Расчет параметров элементарной ячейки осуществлялся методом наименьших квадратов по массиву отражений 002, 200, 201, 202, 005, 13  $\bar{5}$ , 060, 007, 20  $\bar{7}$ , 008.

Методом Мессбауэровской спектроскопии устанавливали соотношение разновалентных форм железа ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) и их распределение в структуре слюд. Спектры снимались на установке с электродинамическим вибратором в режиме постоянных ускорений. В качестве задающего генератора формы сигнала и стабилизатора движения использовали спектрометр "СМБ-2201". Источником  $\gamma$ -излучения служил  $^{57}Co$  в матрице Сг активностью 30 мКи. Съемку проводили при комнатной температуре в интервале скоростей от -5 мм/с до +5мм/с. Для калибровки спектрометра применяли металлическое железо. Нерастертые образцы слюд смешивались с полиэтиленом и прессовались в виде конуса. Угол между нормалью к образующей конуса и направлением гамма-излучения составлял 54.7°, что позволяло исключить асимметрию спектров вследствие преимущественной ориентации частиц слюды. Плотность слюды по природному железу была равна 5 мг/см<sup>2</sup>.

Аппроксимация спектров проводилась совокупностью линий формы Лоренца. Качество разложения оценивалось величиной  $\chi^2$ . Математическое ожидание критерия достоверности  $\chi^2$  для n линий равно  $N-(3n+1)+m$ , где N – число точек в спектре, n – число линий, m – число уравнений связи. В идеальном случае величина  $\chi^2$ , деленная на значение математического ожидания, должна приближаться

к 1.0. При разложении спектров накладывалось условие равенства полуширин (Г) и интегральных интенсивностей (I) линий в каждом из дублетов квадрупольного расщепления (КР).

В спектрах изученных слюдов выделяется три или четыре дублета КР. Дублет с химическим сдвигом (ХС) 0.44-0.64 мм/с и КР 0.48-1.28 соотносён с Fe<sup>3+</sup> в октаэдрической координации, дублет с ХС 0.08 мм/с и КР 0.66 мм/с – с Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрической координации. Дублеты квадрупольного расщепления с 1.12 < ХС < 1.25 мм/с и КР > 2.2 мм/с соотносены с Fe<sup>2+</sup> в октаэдрической координации. Внешний дублет (2.58 мм/с < КР < 2.75 мм/с) соотносён с Fe<sup>2+</sup> в М2 позиции, а внутренний (2.21 мм/с < КР < 2.48 мм/с) – с Fe<sup>2+</sup> в М1 позиции (Ошерович, Никитина, 1978; Dyar, 1986; 1987; Иваницкий и др., 1992; Cruciani et al., 1995).

Относительное количество Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> и заселенность ими позиций М1 и М2 определяли по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дублетов. При этом предполагалось, что вероятность эффекта Мессбауэра одинакова для ионов железа разной валентности и в различных позициях. Параметры спектров (КР, ХС, Г) определены с погрешностью ±0.009 мм/с. Погрешность определения долей Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в позициях М1 и М2 составляла ±1 %.

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии использован для исследования форм воды в структуре слюды, наличия вакансий и ближнего упорядочения катионов в октаэдрическом слое. Спектры слюды регистрировались на модернизированном двухлучевом решеточном спектрофотометре "Specord M 80" в области 3800-3000 см<sup>-1</sup> (область валентных колебаний ионов ОН, ν<sub>ОН</sub><sup>-</sup>, и молекул Н<sub>2</sub>О, ν<sub>Н2О</sub>) и 1750-1400 см<sup>-1</sup> (область деформационных колебаний Н<sub>2</sub>О, δ<sub>Н2О</sub>). Для исключения поглощения парами атмосферной воды спектрофотометр продували сухим воздухом. Разрешающая способность прибора в изучаемых областях спектра составляла ±0.5 см<sup>-1</sup>. Методика приготовления проб в виде таблеток с КВг и способ математической обработки спектров приведены в работе (Бабушкина и др., 1997).

При соотношении полос поглощения в ИК-спектре слюды в области валентных колебаний ν<sub>ОН</sub><sup>-</sup> с координирующими ион ОН<sup>-</sup> тройными группировками из двухвалентных катионов (N-полосы), двух- и трехвалентных катионов (I-полосы), двух- и трехвалентных катионов и вакансий (V-полосы) за основу принято соотношение Веддера (Vedder, 1964) с последующей корректировкой данных (Wilkins, 1967; Farmer et al., 1971; Raussel-Colom et al., 1979; Rousseaux et al., 1972; Sanz et al., 1983; Бабушкина и др., 1997). При этом учитывалось, что некоторые из теоретически возможных катионных комбинаций или запрещены, или маловероятны, согласно правилам Радословича (Radoslovich, 1963) и Полинга (Pauling, 1960).

При определении интегральных интенсивностей N, I и V полос использовали соотношение коэффициентов h<sub>N</sub> : h<sub>I</sub> : h<sub>V</sub> = 1 : 0.56 : 0.10 (Rousseaux et al., 1972; Пономарев, Ланидес, 1988). Это позволило по соотношению нормализованных интегральных интенсивностей линий в ИК-спектрах ν<sub>ОН</sub><sup>-</sup> достаточно точно определять доли тройных катионных группировок, а по их долям рассчитывать содержание (в ат.ед.) октаэдрических катионов Mg, Fe<sup>2+</sup>, R<sup>3+</sup> и V в соответствии с формулами:

$$\text{Mg} = 3N_A + 2N_B + N_C + 2I_A + I_B + 2V_A + V_B + V_C, \quad (1)$$

$$\text{Fe} = N_B + 2N_C + 3N_D + I_B + 2I_C + V_B + V_D, \quad (2)$$

$$\text{R}^{3+} = I_A + I_B + I_C + V_C + V_D + 2V_E, \quad (3)$$

$$\text{Vac} = V_A + V_B + V_C + V_D + V_E, \quad (4)$$

где N<sub>A</sub>, N<sub>B</sub>, N<sub>C</sub>, N<sub>D</sub>, I<sub>A</sub>, I<sub>B</sub>, I<sub>C</sub>, V<sub>A</sub>, V<sub>B</sub>, V<sub>C</sub>, V<sub>D</sub>, V<sub>E</sub> – доли группировок 3Mg, 2MgFe, Mg2Fe, 3Fe, 2MgR, MgFeR, 2FeR, 2MgV, MgFeV, 2FeV, MgRV и FeRV соответственно.

#### 4. Результаты исследования

Химический состав слюды приведен в табл. 2 и на диаграмме (MgO+FeO) -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (рис. 1).

Фигуративные точки для слюды из архейских пород СГ-3 отклоняются от линии стехиометрических составов триоктаэдрических железомagneзиальных слюды в область с дефицитом окислов MgO+FeO сильнее, нежели для поверхностных слюды. Кроме того, все слюды из архейских пород СГ-3 характеризуются суммарным зарядом октаэдрических и тетраэдрических катионов, как правило, превышающем +21, тогда как для некоторых поверхностных слюды этот заряд равен или ниже 21.

Параметры элементарной ячейки исследованных слюды приведены в табл. 3. На рис. 2 показана зависимость параметра "с" и объема элементарной ячейки V от железистости fm слюды {fm = (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>)/(Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup> + Mg)}.

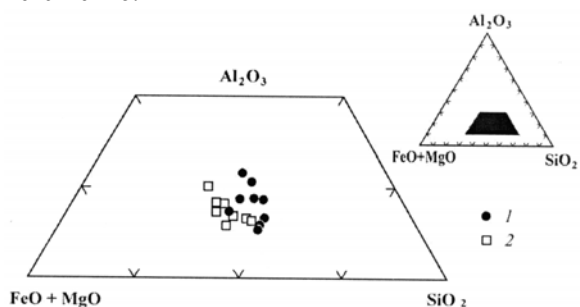


Рис. 1. Диаграмма (MgO + FeO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> для слюды из метаморфизованных ультрамафитов и мафитов архейского комплекса СГ-3 (1) и их поверхностных гомологов (2)

Таблица 2. Химический состав слюд из пород архейского комплекса СГ-3 и поверхностных гомологов пород, мас. %

	СГ-3									Поверхностные							
	26524	26633	27053	28248-g	35899-2	35967-4	37483	42749-2	43452	410/135.0	410/225.0	1394/45.0	130/40.7	99/46.4	247/246.9	9.10	2757/71.0
SiO <sub>2</sub>	41.42	42.49	39.96	37.74	42.10	40.50	38.16	39.16	37.98	40.77	38.75	38.99	36.58	40.31	37.20	34.89	36.82
TiO <sub>2</sub>	0.93	0.68	1.56	0.04	0.62	0.80	1.74	1.02	2.05	0.51	0.87	0.93	1.90	0.73	2.87	2.87	2.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.92	14.45	15.99	18.35	13.54	15.84	15.63	17.63	14.46	13.94	13.29	14.31	15.43	14.12	14.53	16.71	15.13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.00	0.00	0.13	0.70	0.64	0.28	0.05	0.26	0.47	0.44	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	0.00	1.24	0.99	2.38	0.70	1.22	0.54	1.86	1.14	3.25	1.72	0.92	1.59	0.74	1.45	2.73
FeO	11.58	7.18	12.52	7.42	6.64	7.24	13.08	12.97	15.54	7.45	7.90	8.52	17.83	5.35	17.39	21.92	17.87
MnO	0.09	0.00	0.04	0.04	0.05	0.02	0.04	0.06	0.08	0.03	0.06	0.03	0.11	0.00	0.10	0.23	0.21
MgO	17.02	22.48	15.37	20.31	21.30	20.23	15.47	15.08	13.79	21.72	21.37	21.34	13.14	23.83	14.32	8.31	10.50
CaO	0.20	0.00	0.00	0.00	0.52	0.06	0.20	0.39	0.61	0.14	0.14	0.00	0.17	0.00	0.12	0.86	0.18
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.36	0.20	0.31	0.52	0.42	0.29	0.33	0.28	0.25	0.06	0.42	0.13	0.79	0.40	0.11	0.14
K <sub>2</sub> O	8.97	8.72	9.04	8.25	7.35	8.38	8.57	8.39	9.09	9.11	9.28	9.04	9.57	8.95	9.08	9.10	9.31
NiO	0.00	0.00	0.00	0.04	0.18	0.25	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.65	не опр.	не опр.	4.54	3.66	4.17	3.97	3.93	3.15	3.25	3.17	3.33	2.93	3.37	3.85	3.33	4.11
F <sup>-</sup>	0.75	не опр.	не опр.	0.18	0.23	0.14	0.21	0.07	0.27	0.10	0.50	0.08	0.15	0.19	0.29	0.09	0.13
∑	98.76	96.36	95.92	98.34	99.79	99.39	99.01	99.70	99.12	98.88	99.08	99.30	98.86	99.53	100.89	99.87	99.84
fm	0.30	0.15	0.33	0.18	0.19	0.18	0.34	0.33	0.41	0.18	0.22	0.21	0.44	0.14	0.41	0.61	0.52
<i>Кристаллохимические коэффициенты</i>																	
Si	3.03	2.98	2.90	2.74	2.97	2.89	2.83	2.85	2.84	2.92	2.82	2.81	2.77	2.86	2.77	2.68	2.80
Al <sub>IV</sub>	0.97	1.00	1.03	1.26	1.03	1.11	1.17	1.15	1.16	1.08	1.14	1.19	1.23	1.14	1.23	1.32	1.20
Fe <sup>3+</sup> <sub>IV</sub>	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ <sub>IV</sub>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ti	0.05	0.04	0.08	0.00	0.03	0.04	0.10	0.06	0.12	0.03	0.01	0.05	0.11	0.04	0.16	0.17	0.15
Al <sub>VI</sub>	0.14	0.17	0.34	0.32	0.10	0.23	0.20	0.36	0.11	0.10	0.00	0.03	0.15	0.04	0.05	0.20	0.16
Cr	0.03	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.02	0.00	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.08	0.00	0.00	0.05	0.13	0.04	0.07	0.03	0.11	0.06	0.18	0.09	0.05	0.08	0.04	0.08	0.16
Fe <sup>2+</sup>	0.71	0.42	0.76	0.45	0.39	0.43	0.81	0.79	0.97	0.45	0.48	0.51	1.13	0.32	1.08	1.41	1.14
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Mg	1.85	2.35	1.66	2.2	2.24	2.15	1.71	1.64	1.53	2.32	2.32	2.29	1.48	2.52	1.59	0.95	1.19
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
∑ <sub>VI</sub>	2.86	2.98	2.84	3.03	2.93	2.94	2.92	2.88	2.86	2.99	3.02	3.01	2.93	2.92	2.93	2.82	2.81
Ca	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.03	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.07	0.01
Na	0.01	0.05	0.03	0.04	0.07	0.06	0.04	0.05	0.04	0.03	0.01	0.06	0.02	0.11	0.06	0.02	0.02
K	0.84	0.78	0.84	0.76	0.66	0.76	0.81	0.78	0.87	0.83	0.86	0.83	0.92	0.81	0.86	0.89	0.90
∑ <sub>XII</sub>	0.87	0.83	0.87	0.80	0.77	0.82	0.87	0.86	0.96	0.87	0.88	0.89	0.95	0.92	0.93	0.98	0.93
Заряд IV + VI	21.07	21.09	21.0	21.18	21.15	21.07	21.06	21.06	20.92	21.12	20.96	21.05	21.04	21.02	20.88	20.77	20.89

Примечание: содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах 26633, 410/225.0; 99/46.4 определено методом "мокрой" химии.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки исследованных слюдов

Образец	СГ-3								Поверхностные					
	26633	27053	28248-g	35899-2	35967-4	37483	42749-2	43452	410/135.0	410/225.0	130/40.7	247/246.9	9.10	2757/71.0
a, Å	5.327(1)	5.338(1)	5.313(1)	5.320(1)	5.320(1)	5.329(1)	5.326(1)	5.335(1)	5.325(2)	5.310(3)	5.334(2)	5.340(2)	5.342(2)	5.337(2)
b, Å	9.247(1)	9.241(1)	9.262(1)	9.240(1)	9.238(1)	9.250(1)	9.243(1)	9.248(1)	9.261(1)	9.244(1)	9.255(1)	9.259(2)	9.264(1)	9.267(1)
c, Å	10.271(1)	10.248(1)	10.272(1)	10.252(1)	10.250(1)	10.245(1)	10.244(1)	10.239(1)	10.273(3)	10.257(3)	10.256(2)	10.258(3)	10.242(3)	10.251(3)
$\beta^0$	100.03(2)	100.06(2)	99.95(1)	99.99(1)	99.95(1)	99.98(1)	99.97(1)	100.00(1)	99.93(4)	99.83(4)	99.95(3)	100.02(4)	99.98(4)	99.89(3)
V, Å <sup>3</sup>	498.1(2)	497.7(2)	497.9(2)	496.3(2)	496.2(2)	497.4(2)	496.7(1)	497.5(2)	498.9(3)	496.0(4)	498.6(3)	499.4(4)	499.2(3)	499.5(3)

Примечание: в скобках приведены погрешности определения параметров.

Таблица 4. Параметры Мессбауэровских спектров (мм/с), доля (%) закисного железа в октаэдрических позициях и доля (%) окисного железа по данным мессбауэровской спектроскопии (МС) и химического анализа (х.а.) в структуре исследуемых образцов слюдов

Номер образца	(1-1')-Fe <sup>2+</sup> (2M2)				(2-2')-Fe <sup>2+</sup> (M1)				(3-3')-Fe <sup>3+</sup>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
	КР	ХС	Г	Доля	КР	ХС	Г	Доля	КР	ХС	Г	МС	х.а.
<i>Слюды из архейских пород СГ-3</i>													
26524	2.704	1.210	0.310	67	2.320	1.185	0.301	33	0.689	0.378	0.672	11	14
27053	2.637	1.213	0.426	53	2.211	1.174	0.707	47	0.657	0.080	0.257	9	9
28248-g	2.664	1.221	0.306	63	2.408	1.119	0.465	37	0.845	0.435	0.521	12	35
35967-4	2.663	1.225	0.317	60	2.357	1.173	0.504	40	0.715	0.582	0.470	9	3
37483	2.673	1.211	0.321	50	2.284	1.212	0.410	50	0.951	0.614	0.343	8	7
42749-2	2.618	1.223	0.402	62	2.196	1.253	0.716	38	1.085	0.458	0.414	4	11
43452	2.536	1.246	0.465	68	2.456	1.032	0.440	32	0.472	0.519	0.432	11	20
<i>Слюды из поверхностных гомологов</i>													
410/135.0	2.715	1.202	0.319	50	2.421	1.198	0.360	50	1.283	0.472	0.571	13	21
247/246.9	2.702	1.226	0.313	44	2.317	1.202	0.454	56	0.475	0.518	0.362	4	13
130/40.7	2.686	1.224	0.289	47	2.334	1.219	0.451	53	0.662	0.710	0.504	5	10
9,10	2.679	1.234	0.301	44	2.305	1.206	0.425	56	0.535	0.590	0.344	6	16
2757/71.0	2.715	1.212	0.275	35	2.342	1.212	0.476	65	0.986	0.588	0.795	13	13
1394/45.0	2.745	1.246	0.270	32	2.480	1.209	0.400	68	0.918	0.649	0.774	16	21

Примечание: в обр. 27053 катионы Fe<sup>3+</sup> заселяют тетраэдрические позиции.

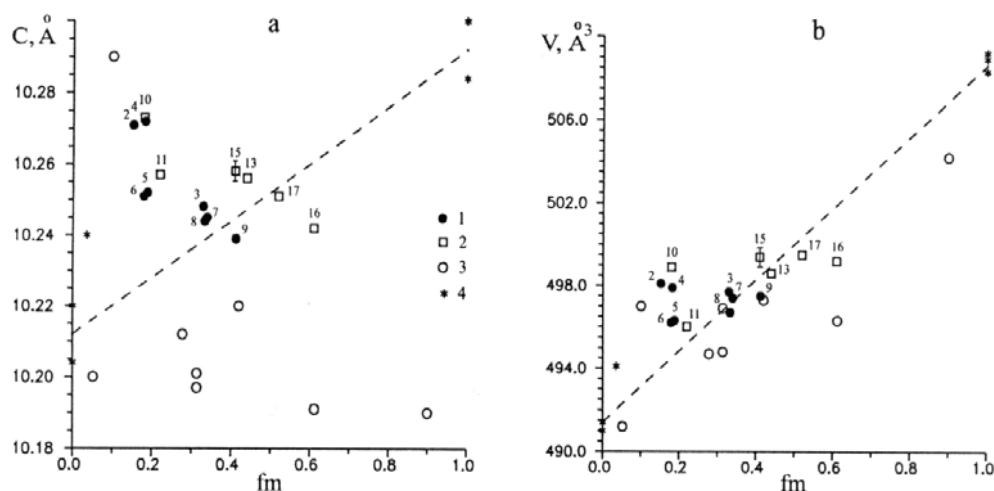


Рис. 2. Зависимость параметра "с" (а) и объема элементарной ячейки V (б) от железистости fm слюд:  
 1 – слюды из метаморфизованных ультрамафитов и мафитов архейского комплекса СГ-3;  
 2 – слюды из поверхностных гомологов; 3 – слюды из метаморфических пород других регионов;  
 4 – синтетические слюды ряда флогопит-аннит (*Appendix "X-ray..."*, 1984).  
 Цифры здесь и далее – порядковые номера образцов (см. табл. 1)

На эти диаграммы нанесены также значения "с" и V для синтетических крайних членов ряда флогопит-аннит и для слюд из метаморфических и магматических пород других регионов, близких по составу к слюдам из архейских пород СГ-3 ( $Fe^{3+} < 0.13$  и  $Al_{VI} < 0.35$  ат.ед.). Как видно на диаграмме с-fm (рис. 2а), точки для слюд из СГ-3 и их поверхностных гомологов образуют различные тренды, которые отражают уменьшение значения "с" с увеличением fm, в отличие от положительной зависимости этого параметра для синтетических слюд. На диаграмме V-fm (рис. 2б) точки для всех слюд располагаются вдоль прямой для конечных членов ряда флогопит-аннит, но для слюд из архейских пород СГ-3 и их поверхностных гомологов они образуют отдельные поля, и при одинаковых значениях fm первые характеризуются меньшими объемами элементарной ячейки, нежели вторые.

Степень окисленности железа в слюдах обеих групп по данным Мессбауэровской спектроскопии (табл. 4) составляет не более 16%. Однако по данным химического анализа она обычно выше, и это расхождение может быть значительным (в 1.5-2.0 раза). Поэтому при определении состава слюд как методом "мокрой" химии, так и тем более микронзондовым методом, соотношение закисного и окисного железа необходимо уточнять с помощью метода Мессбауэровской спектроскопии.

Катионы закисного железа (табл. 5, рис. 3) в слюдах из архейских пород СГ-3 характеризуются близким к статистическому распределением между октаэдрами M1 и M2 или незначительным предпочтением октаэдров M1. В структуре слюд из поверхностных пород катионы  $Fe^{2+}$  заселяют преимущественно октаэдры M1, а катионы Mg – октаэдры M2, т.е. распределение катионов упорядочено.

В ИК спектрах всех образцов присутствуют, помимо N и I полос поглощения валентных колебаний аниона  $OH^-$ , интенсивные V-полосы, а также W-полосы, соответствующие валентным колебаниям молекул  $H_2O$  ( $\nu_{H_2O}$ ; рис. 4).

Соотнесение полос в ИК спектрах изученных слюд в области  $3850-3000\text{ см}^{-1}$  приведено в табл. 6. Детальное обоснование соотнесения полос в ИК-спектрах приведены в работах (*Никитина и др., 2002; Ovchinnikov et al., 2002*). Присутствие во всех спектрах исследованных слюд интенсивных V-полос свидетельствует о наличии вакантных октаэдрических позиций в структуре изученных слюд. Их количество рассчитывалось на основе приведенной выше формулы (4) и показано в табл. 5. Среднеквадратичная ошибка составляет  $\pm 0.04$ .

В соответствии с правилом Радословича (*Radoslovich, 1963*) и данными ядерного магнитного

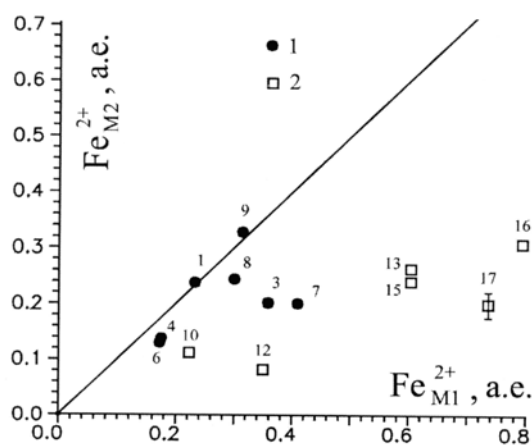


Рис. 3. Распределение  $Fe^{2+}$  между октаэдрическими позициями M1 и M2 в структуре слюд из метаморфизованных ультрамафитов и мафитов архейского комплекса СГ-3 (1) и их поверхностных гомологов (2)

резонанса для Al-слюды (Sanz *et al.*, 1984), нами принято, что в структуре триоктаэдрических слюд частично вакантной может быть только позиция M1, тогда как трехвалентные катионы, Fe<sup>3+</sup>, Al, Cr и Ti заселяют позицию M2 (табл. 5). Ti в октаэдрических позициях, вероятнее всего, является трехвалентным (Бабушкина и др., 1997).

Интенсивные полосы в спектральном диапазоне 3480-3345 см<sup>-1</sup>, как мы предполагаем, соответствуют валентным колебаниям молекул H<sub>2</sub>O, связанных со структурой слюды слабыми водородными связями (кристаллогидратная вода), а в области 3312-3124 см<sup>-1</sup> – обертоны деформационного колебания H<sub>2</sub>O (Farmer, 1974). Отношение I<sub>H2O</sub> / I<sub>tot</sub> характеризует долю кристаллогидратной воды в структуре слюды и оценивалось нами по формуле:

$$I_{H_2O} / I_{tot} = \Sigma W_{H_2O} / \Sigma(I_N + 0.56 * I_I + 0.1 * I_V) + \Sigma W_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $\Sigma W_{H_2O} = I_{W1} + I_{W2} + I_{W3} + I_{W4}$  – суммарная интегральная интенсивность полос валентных колебаний молекул H<sub>2</sub>O в спектральном диапазоне 3480-3345 см<sup>-1</sup>. Такая оценка носит, безусловно, полуколичественный характер.

Таблица 5. Распределение катионов и вакансий по октаэдрическим позициям M1 и M2 в структуре слюд (мессбауэровские и инфракрасные данные)

Образец	M2			M1		
	X <sub>Mg</sub>	X <sub>Fe<sup>2+</sup></sub>	X <sub>R<sup>3+</sup></sub>	X <sub>Mg</sub>	X <sub>Fe<sup>2+</sup></sub>	X <sub>vac.</sub>
<i>Архейские породы СГ-3</i>						
26524	0.61	0.24	0.15	0.64	0.23	0.13
26633	не опр.	не опр.	0.12	не опр.	не опр.	0.04
27053	0.56	0.20	0.24	0.55	0.36	0.09
28248-g	0.68	0.14	0.18	0.75	0.18	0.08
35899-2	не опр.	не опр.	0.14	не опр.	не опр.	0.06
35967-4	0.66	0.13	0.21	0.75	0.17	0.08
37483	0.58	0.20	0.22	0.52	0.41	0.07
42749-2	0.54	0.24	0.22	0.58	0.30	0.12
43452	0.54	0.33	0.14	0.60	0.31	0.09
<i>Поверхностные гомологи</i>						
410/135.0	0.74	0.11	0.15	0.75	0.22	0.03
1394/45.0	0.82	0.08	0.10	0.57	0.35	0.08
130/40.7	0.56	0.26	0.18	0.29	0.60	0.11
247/246.9	0.62	0.24	0.14	0.27	0.60	0.13
9.10	0.46	0.31	0.24	0.05	0.79	0.16
2757/71.0	0.59	0.20	0.21	0.09	0.74	0.17

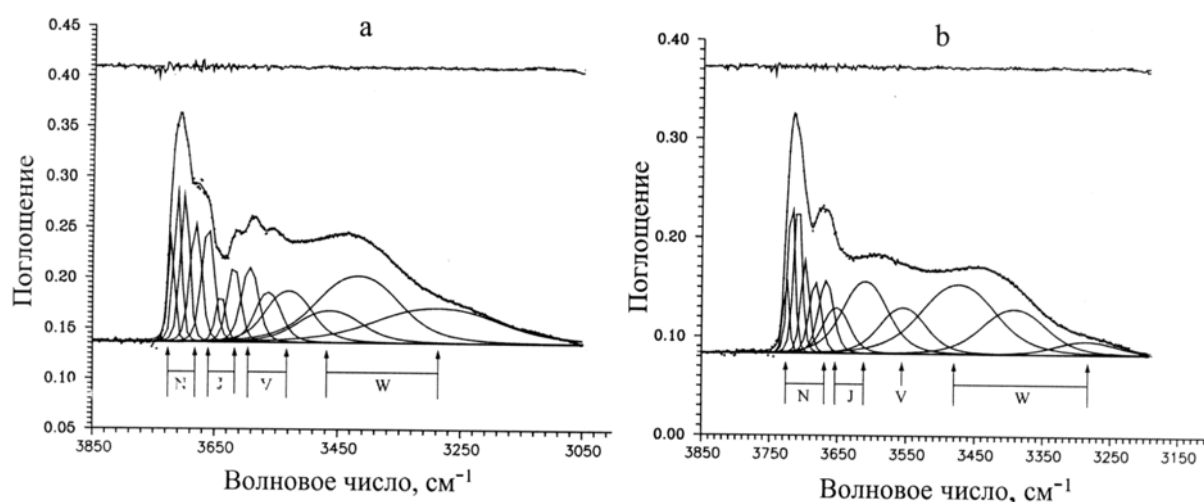


Рис. 4. Типичные ИК спектры слюд в области 3800-3000 см<sup>-1</sup> из метаморфизованных ультрамафитов и мафитов архейского комплекса СГ-3 (а; обр.26524) и их поверхностных гомологов (б; обр.410/135.0)



Таблица 6. Соотнесение полос валентных колебаний иона гидроксидов в ИК спектрах слюды из архейских пород СГ-3 и поверхностных гомологов

Катионная группировка	Обозначение полос	Порядковые номера образцов (см. табл. 1)																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
MgMgMg	N <sub>A</sub> <sup>1</sup>										3726	3726			3726			
MgMgMg	N <sub>A</sub> <sup>2</sup>	3721	3718		3718	3717	3718	3717	3716	3715	3718	3719	3721		3718	3719		3715
MgMgMg	N <sub>A</sub> <sup>3</sup>	3711		3713	3709		3706				3709	3712	3711	3708	3708	3710		3706
MgMgMg	N <sub>A</sub> <sup>4</sup>		3702		3697	3705		3705	3704	3703	3698	3705	3700	3700	3698	3700	3699	
MgMgMg	N <sub>A</sub> <sup>5</sup>		3682									3700	3682	3691				
MgMgFe <sup>2+</sup>	N <sub>B</sub> <sup>1</sup>	3699		3698	3680	3689	3695	3693	3691	3689	3683	3694	3663	3680	3687	3689	3683	3697
MgMgFe <sup>2+</sup>	N <sub>B</sub> <sup>2</sup>											3674			3672			
Mg Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	N <sub>C</sub>	3681	3664	3679		3672	3685	3676	3676	3674	3667		3644			3677	3665	3685
Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup>	N <sub>D</sub>		3643								3658			3667		3665	3645	3673
MgMgAl	I <sub>A</sub> <sup>MgMgAl</sup>	3661	3604	3662	3666	3658	3672	3659	3662	3638	3652			3649	3646	3656		3660
MgMgTi	I <sub>A</sub> <sup>MgMgTi</sup>	3640		3640	3655		3658	3640	3650	3616		3654						3647
MgMgFe <sup>3+</sup>	I <sub>A</sub> <sup>MgMgFe3+</sup>					3624		3621				3641						
MgFe <sup>2+</sup> R <sup>3+</sup>	I <sub>B</sub>										3610(Ti,Cr,Fe)		3632(Al,Fe)					
MgFe <sup>2+</sup> Al	I <sub>B</sub> <sup>MgFe2+Al</sup>	3619		3618			3639	3607	3636								3612	
MgFe <sup>2+</sup> Ti	I <sub>B</sub> <sup>MgFe2+Ti</sup>		3562											3628		3641		
MgFe <sup>2+</sup> Cr	I <sub>B</sub> <sup>MgFe2+Cr</sup>									3605								
MgFe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	I <sub>B</sub> <sup>MgFe2+Fe3+</sup>																	3632
Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Al	I <sub>C</sub> <sup>Fe2+Fe2+Al</sup>				3634			3592	3623									
Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Ti	I <sub>C</sub> <sup>Fe2+Fe2+Ti</sup>															3620	3592	
MgMgV	V <sub>A</sub>										3555			3602		3596	3578	
MgFe <sup>2+</sup> V	V <sub>B</sub>												3578		3564			
MgAlV	V <sub>C</sub> <sup>MgAlV</sup>	3592	3525	3594	3618				3613	3594					3598			3615
MgTiV	V <sub>C</sub> <sup>MgTiV</sup>	3563		3572		3586		3584		3588			3592	3546	3567		3555	3593
MgCrV	V <sub>C</sub> <sup>MgCrV</sup>			3593		3615	3562	3596					3542					
MgFe <sup>3+</sup> V	V <sub>C</sub> <sup>MgFe3+V</sup>			3565	3574	3590	3555	3570	3566						3535		3533	
Fe <sup>3+</sup> AlV	V <sub>D</sub> <sup>Fe2+AlV</sup>			3521				3524	3521									
Fe <sup>2+</sup> TiV	V <sub>D</sub> <sup>Fe2+TiV</sup>											3534					3505	
Fe <sup>2+</sup> CrV	V <sub>D</sub> <sup>Fe2+CrV</sup>	3529					3561											
Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> V	V <sub>D</sub> <sup>Fe2+Fe3+V</sup>						3540			3515				3493		3538	3482	3539
R <sup>3+</sup> R <sup>3+</sup> V	V <sub>E</sub>			3528(Al,Ti)														3526(Al,Ti)
H <sub>2</sub> O	W <sub>1</sub>	3463	3452	3471	3495	3473					3474		3462			3478	3450	3463
H <sub>2</sub> O	W <sub>2</sub>	3417	3446	3403	3414		3424	3430	3428	3433		3417	3415	3409	3424	3408	3413	
H <sub>2</sub> O	W <sub>3</sub>					3392					3392						3362	3388
H <sub>2</sub> O	W <sub>4</sub>				3317			3337		3345						3346		
H <sub>2</sub> O	W <sub>5</sub>	3288	3298	3245		3287	3263		3295	3244	3286	3308			3276		3305	3312
H <sub>2</sub> O	W <sub>6</sub>		3158						3124			3124	3158					

Примечания. Появление полос N<sub>A</sub><sup>i</sup> (i = 5) и N<sub>B</sub><sup>i</sup> (i = 2) обязано влиянию различных конфигураций из тетраэдрических катионов Si, Al, Ti, Fe<sup>3+</sup> (H<sub>0</sub>-H<sub>6</sub>) и состава второй координационной сферы на валентные колебания иона гидроксидов ν<sup>OH-</sup>, координированного тройными группировками катионов MgMgMg и MgMgFe<sup>2+</sup>. Указание нескольких трехвалентных катионов в скобках рядом со значением волнового числа означает, что индивидуальные полосы, соответствующие конкретному катиону в спектре, не разрешены.

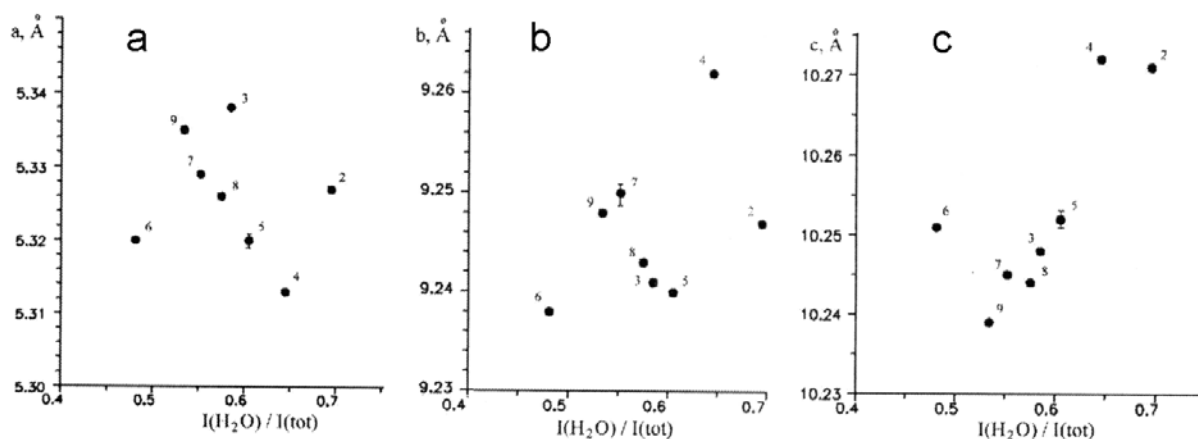


Рис. 5. Зависимость линейных параметров элементарной ячейки слюда из архейских пород СГ-3 от относительного количества кристаллогидратной воды в их структуре

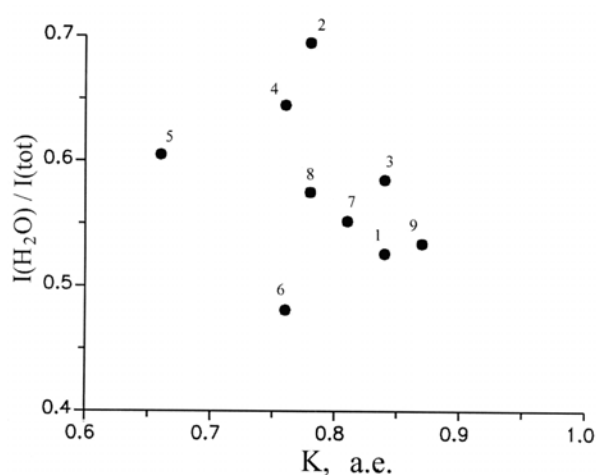


Рис. 6. Зависимость относительного количества кристаллогидратной воды в структуре слюда из архейских пород СГ-3 от содержания катионов К

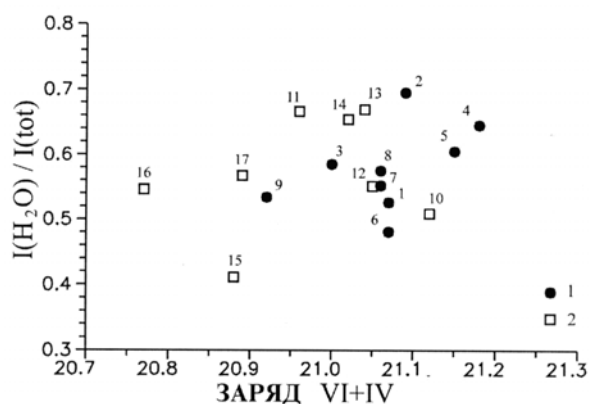


Рис. 7. Соотношение между относительным количеством кристаллогидратной воды и суммарным положительным зарядом тетраэдрических и октаэдрических слоев в структуре слюда из метаморфизованных ультрамафитов и мафитов архейского комплекса СГ-3 (1) и их поверхностных гомологов (2)

## 5. Обсуждение результатов

В идеальной структуре железо-магнезиальных слюда наблюдаются только ионы гидроксила. Проведенные ИК исследования достоверно свидетельствуют о присутствии кристаллогидратной воды в структуре всех изученных слюда. Существование зависимости параметров элементарной ячейки  $c$ ,  $a$  и  $b$  от соотношения  $I_{H_2O}/I_{tot}$  (рис. 5) подтверждает наличие молекул  $H_2O$  в структуре слюда. Молекулы  $H_2O$ , вероятнее всего, заселяют вакантные позиции межслоевых катионов ( $K$ ,  $Na$ ), так как существует отрицательная связь между количеством кристаллогидратной воды и содержанием катиона  $K$  (0.66-0.86 а.е.) в структуре слюда из архейских пород в разрезе СГ-3 (рис. 6). При этом более крупная по сравнению со щелочным катионом ( $r_{K^+} = 1.33\text{Å}$ ) молекула  $H_2O$  ( $r_{H_2O} = 1.4\text{Å}$ ) обуславливает деформацию элементарной ячейки: ее расширение в направлении  $c$  и  $b$  и сжатие вдоль оси  $a$ . Баланс зарядов при замещении положительно заряженного катиона калия на нейтральную молекулу  $H_2O$  достигается, по-видимому, за счет избыточного положительного заряда в октаэдрическом слое структуры слюда, на что указывает хотя и слабая, но положительная зависимость относительного количества кристаллогидратной воды от суммарного заряда катионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях (рис. 7).

Возможно, именно присутствием кристаллогидратной воды объясняется существование отрицательной зависимости параметра "с" элементарной ячейки от железистости для слюда обеих групп, в то время как для синтетических слюда флогопит-аннитового состава эта зависимость является положительной. Кроме того, поскольку в структуре всех изученных слюда в октаэдрическом слое содержатся трехвалентные катионы (преимущественно  $Al$ ) в количестве от 0.2 до 0.5 а.е., следовало бы ожидать отрицательного отклонения их фигуративных точек от прямой V-fm для синтетических слюда ряда флогопит-аннит. Однако структура большинства слюда, особенно из архейских пород СГ-3, при

одних и тех же величинах  $f_m$  характеризуется более высокими значениями объема элементарной ячейки, чем у синтетических слюд ряда флогопит-аннит, что свидетельствует об их структурной "рыхлости" и для слюд из архейских пород СГ-3 является неожиданным фактом, учитывая глубины, к которым они относятся (7900-11350 м).

Присутствие молекул кристаллогидратной  $H_2O$  и наличие вакансий в октаэдрическом слое характеризуют нестехиометричность состава слюд. Дефекты такого типа присущи в равной степени слюдам как из архейских пород СГ-3, так и из их поверхностных гомологов. В первых (рис. 8) с увеличением глубины отбора образцов содержание кристаллогидратной воды уменьшается, хотя и незначительно. По-видимому, присутствие кристаллогидратной воды в структуре слюд обеих групп связано с особым режимом метаморфизма архейского комплекса в условиях амфиболитовой фации, а именно с повышенным парциальным давлением воды и дефицитом щелочей.

Сохранение молекул кристаллогидратной  $H_2O$  в структурах поверхностных слюд, вероятнее всего, можно объяснить тем, что парциальное давление воды в архейском комплексе при подъеме его к поверхности существенно не изменялось. Молекулы воды, несмотря на понижение температуры и давления, достаточно прочно удерживались в структуре слюды, хотя нельзя исключать того, что они могли частично перейти из положений межслоевых катионов в междуузельное пространство. Видимо, поэтому на всех диаграммах, отражающих зависимость параметров элементарной ячейки от количества кристаллогидратной воды, точки, соответствующие поверхностным слюдам, образуют поля с более высокими значениями параметров, чем в случае слюд из архейских пород СГ-3, при одинаковом содержании молекул  $H_2O$  в их структурах. Очевидно, что дефекты, связанные с отклонением состава слюд от стехиометрического, не могут исчезать только вследствие изменения Р-Т условий равновесия. Необходимо изменение парциального давления  $H_2O$  в окружающей среде, нарушение равновесного распределения катионов Mg, Fe, Al и других компонентов между слюдой и другими фазами и связанных с этим процессов перекристаллизации слюды.

Для рассматриваемых двух групп слюд характерно также разное проявление структурных дефектов типа "порядок-беспорядок". В структуре слюд из архейских пород СГ-3 наблюдается разупорядоченное распределение  $Fe^{2+}$ , а в поверхностных слюдах – упорядоченное распределение. И это вполне объяснимо, учитывая спонтанность процесса упорядочения при понижении температуры и кинетические параметры процессов перераспределения закисного железа в структуре триоктаэдрических слюд (Бабушкина, 1993). По-видимому, на глубинах вскрытого скважиной архейского комплекса, температура была достаточной (на забое скважины она составляла около  $220^{\circ}C$ ) для сохранения разупорядоченного распределения катионов в структуре слюд. Расчеты, основанные на результатах кинетических экспериментов, показывают, что для слюды, содержащей 1.0 а.е. закисного железа, для перехода из разупорядоченного ( $x_{Fe}^{M1} = x_{Fe}^{M2} = 0.33$ ) в упорядоченное ( $x_{Fe}^{M1} = 0.60, x_{Fe}^{M2} = 0.20$ ) состояние, приблизительно соответствующее состоянию в поверхностных слюдах, потребуется около 250 лет. Подъем же керна из скважины осуществлялся в течение нескольких часов. В результате быстрого вывода архейских пород из глубинных зон разупорядоченное состояние структуры слюд не должно изменяться. Поэтому для всех образцов слюд из архейских пород СГ-3 характерна очень низкая степень упорядоченности катионов. В то же время при медленном подъеме пород должно было происходить спонтанное упорядочение катионов в структуре слюд, стимулированное постепенным понижением температуры, вследствие чего в породах архейского комплекса, выведенных на поверхность в результате эрозии, структура всех слюд характеризуется высокой степенью упорядоченности катионов.

Полученные нами данные о разупорядоченном или близком к нему распределении катионов в структуре слюд из архейских пород СГ-3 со всей очевидностью показывают, что некоторые особенности кристаллической структуры, зависящие от температуры, при подъеме керна не изменяются и сохраняют информацию о физическом состоянии кристаллического вещества на глубинах.

## 6. Выводы

1) Структура слюд из пород архейского комплекса в разрезе СГ-3 характеризуется при одних и тех же величинах  $f_m$  более высокими значениями объема элементарной ячейки по сравнению с таковыми для синтетических слюд ряда флогопит-аннит, что свидетельствует о структурной "рыхлости" слюд и

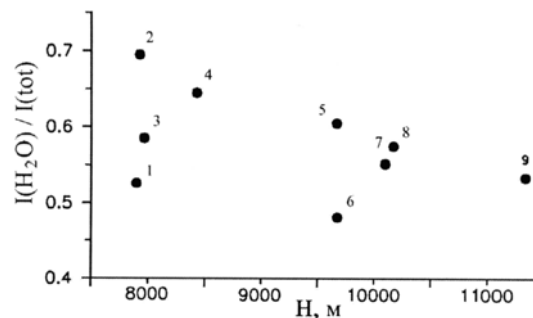


Рис. 8. Зависимость относительного количества кристаллогидратной воды в структуре слюд из архейских пород СГ-3 от глубины их залегания

является неожиданным для минерала из глубинных зон (7900-11350 м), учитывая к тому же присутствие в октаэдрическом слое структуры этих слюд трехвалентных катионов в количестве до 0.5 а.е.

2) В структуре слюд наблюдались дефекты, связанные с нестехиометричностью их состава (присутствие молекул кристаллогидратной  $H_2O$  в позиции щелочных катионов и существование вакансий в октаэдрических позициях M1), и дефекты типа "порядок-беспорядок".

3) Нестехиометричность состава присуща в равной степени слюдам как из архейских пород СГ-3, так и из их гомологов на поверхности и отражает, вероятно, специфический режим метаморфизма архейского комплекса в условиях амфиболитовой фации (повышенное парциальное давление воды, дефицит щелочей). В то же время содержание молекул кристаллогидратной воды в структуре слюд из архейских пород СГ-3 медленно уменьшается с глубиной.

4) Установлена различная степень упорядоченности катионов в октаэдрических позициях структуры в слюдах из архейских пород СГ-3 (разупорядоченное или близкое к разупорядоченному распределение) и слюдах из пород-гомологов (упорядоченное распределение с преимущественным заселением позиций M1 закисным железом).

5) Различие в степени катионной упорядоченности в структуре слюд обусловлено, вероятнее всего, разной скоростью вывода архейских пород из глубинных зон при бурении и в результате эрозионных процессов и подтверждает предположение о том, что некоторые структурные особенности минералов, в первую очередь, термостимулируемые, не изменяются при извлечении керна из скважины, что обеспечивает сохранение информации о состоянии кристаллического вещества на глубинах вскрытого скважиной архейского комплекса.

Работа выполнена в соответствии с Проектом-408 в рамках Международной программы геологической корреляции ЮНЕСКО и при поддержке РФФИ (гранты 99-05-65293; 01-05-06082; 00-05-72011).

## Литература

- Appendix "X-Ray powder pattern of micas". Micas. Reviews in Mineralogy. *S.W. Bailey*, v.13, p.573-584, 1984.
- Cruciani G., Zanazzi P.F., Quartieri S.** Tetrahedral ferric iron in phlogopite: XANES and Mössbauer compared to single-crystal X-ray data. *Eur. J. Miner.*, v.7, p.255-265, 1995.
- Dyar M.D.** A review of Mössbauer data on trioctahedral micas: Evidence for tetrahedral Fe and cation ordering. *Amer. Miner.*, v.72, p.792-800, 1987.
- Dyar M.D., Burns R.G.** Mössbauer spectral study of ferruginous one-layer trioctahedral micas. *Amer. Miner.*, v.71, p.955-988, 1986.
- Farmer V.C., Russel J.D., McHardy W.J., Newman A.C.D., Ahlrichs J.L., Rimsaite J.Y.H.** Evidence of loss protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. *Miner. Mag.*, v.38, p.121-137, 1971.
- Farmer V.C.** The layer silicates. The infrared spectra of minerals. *Miner. Soc. Gr. Britain, London*, p.331-363, 1974.
- Ovchinnikov N.O., Nikitina L.P., Babushkina M.S., Yakovleva A.K., Yakovlev Yu.N., Chernova O.G., Redfern S.A.T.** Structural states of micas in amphibolites of the KSDB-3 deep bore-hole and their surface equivalents. *Miner. Mag.*, v.66(4), p.491-512, 2002.
- Pouling L.** The nature of the chemical bond. *Ithaca, Cornell University Press*, 548 p., 1960.
- Radoslovich E.W.** The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. IV. Interatomic forces. *Amer. Miner.*, v.48, p.76-99, 1963.
- Rausell-Colom J.A., Sanz J., Fernández M., Serratosa J.M.** Distribution of octahedral ions in phlogopites and biotites. *Development in sedimentology 27. Elsevier, Amsterdam*, p.27-36, 1979.
- Rousseaux J.M., Gomes-Laverde C., Nathan Y., Rouxhet P.G.** Correlations between the hydroxyl stretching band and the chemical composition of trioctahedral micas. *Proc. Inter. Clay Conf. Madrid. Division de Ciencias CSIC, Madrid*, p.89-98, 1972.
- Sanz J., Stone W.E.E.** NMR applied to minerals: IV. Local order in the octahedral sheet of micas: Fe-F avoidance. *Clay Miner.*, v.18, p.187-192, 1983.
- Sanz J., de la Calle C., Stone W.E.E.** NMR applied to minerals. V. The localization of vacancies in the octahedral sheet of aluminous biotites. *Phys. Chem. Miner.*, v.11, p.235-241, 1984.
- Saxena S.K., Tazzoli V., Domeneghetti M.C.** Kinetics of Fe-Mg distribution in aluminous orthopyroxenes. *Phys. Chem. Miner.*, v.15, p.140-147, 1987.
- Skogby H.** Kinetics of introcrystalline order-disorder reactions in tremolite. *Phys. Chem. Miner.*, v.14, p.521-526, 1987.
- Vedder W.** Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *Amer. Miner.*, v.49, p.736-768, 1964.

- Virgo A., Hafner S.S.** Fe<sup>2+</sup>, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes. *Miner. Sos. Amer. Spec.*, Pap.2, p.67-81, 1969.
- Wilkins R.W.T.** The hydroxyl stretching region of the biotite mica spectrum. *Mineral. Mag.*, v.36, p.325-333, 1967.
- Бабушкина М.С.** Кинетика процессов дальнего упорядочения катионов в природных биотитах. *ЗВМО*, № 1, с.37-47, 1993.
- Бабушкина М.С., Никитина Л.П., Овчинников Н.О.** Состав и особенности структуры флогопитов из лампроитов Костомукши. *ЗВМО*, № 2, с.71-84, 1997.
- Загородный В.Г., Радченко А.Т.** Принципы и главные черты тектонического районирования северо-восточной части Балтийского щита. Тектоника и глубинное строение северо-восточной части Балтийского щита. *Апатиты, КФ АН СССР*, с.3-12, 1978.
- Иваницкий В.П., Матяш И.В., Пластинина М.А.** О механизме преобразования флогопита в гидротермальном растворе (по экспериментальным данным). *Минер. журн.*, т.14, № 4, с.3-13, 1992.
- Наливкина Э.Б., Ланев В.С., Виноградова Н.П.** Породы и породообразующие минералы. Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины. *М., Недра*, с.66-102, 1984.
- Наливкина Э.Б., Виноградова Н.П.** Породообразующие минералы в глубинном вертикальном разрезе. Магматические и метаморфические комплексы пород Кольской сверхглубокой скважины. *Л., Недра*, с.186-199, 1986.
- Никитина Л.П., Овчинников Н.О., Бабушкина М.С., Яковлева А.К., Яковлев Ю.Н., Чернова О.Г., Гойло Э.А.** Дефектные структуры слюд из ультрамафитов и мафитов архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины и их гомологов на поверхности. *ЗВМО*, № 3, с.23-44, 2002.
- Никитина Л.П., Яковлева А.К.** Дефектность структур темноцветных минералов архейских пород в разрезе СГ-3 как отражение физического состояния вещества в условиях средней коры. Породы и минералы на больших глубинах и на земной поверхности: субпроекты. *Апатиты, КНЦ РАН*, с.88-93, 1999.
- Ошерович Э.З., Никитина Л.П., Екимов С.П.** Железо-магнезиальные слюды. Распределение катионов и термодинамика железомagneзиальных твердых растворов силикатов. Под ред. В.А. Глебовицкого. *Л., Наука*, с.127-136, 1978.
- Пономарев Б.Г., Лapidес И.Л.** Гидроксильный зонд в слюдах – анализ распределения катионов в тетраэдрах и октаэдрах по ИК-спектрам. *Тез. докл. VI Всесоюзного симпозиума по изоморфизму. Звенигород*, с.175, 1988.
- Смирнов Ю.П., Ланев В.С., Губерман Д.М.** Геологическое строение разреза. Архейский комплекс в разрезе СГ-3. Под ред. Ф.П. Митрофанова. *Апатиты, КНЦ АН СССР*, с.4-12, 1991.
- Христофоров К.К., Никитина Л.П., Крижанский Л.М., Екимов С.П.** Кинетика процесса разупорядочения в структурах ромбических пироксенов. *ДАН СССР*, т.24, № 4, с.909-912, 1974.
- Яковлева А.К.** Темноцветные минералы. Архейский комплекс в разрезе СГ-3. Под ред. Ф.П. Митрофанова. *Апатиты, КНЦ АН СССР*, с.67-117, 1991.
- Яковлева А.К., Смирнов Ю.П., Яковлев Ю.Н.** Амфиболовые породы. Архейский комплекс в разрезе СГ-3. Под ред. Ф.П. Митрофанова. *Апатиты, КНЦ АН СССР*, с.30-42, 1991.
- Яковлев Ю.Н., Яковлева А.К.** Минералогия и геохимия медно-никелевых оруденений. *М., Наука*, 330 с., 1974.
- Яковлев Ю.Н., Яковлева А.К.** Амфиболиты архейского комплекса разреза СГ-3. Результаты изучения глубинного вещества и физических процессов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины до глубины 12261 м. *Апатиты, Полиграф*, с.77-82, 2000.