

Л.В. ЛИСКОВАЯ

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ФЛОГОПИТОВ I—III ГЕНЕРАЦИЙ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ЯКУТИИ

Измерены параметры элементарных ячеек и тонкой структуры вдоль направления нормали к плоскостям 001 для флогопитов I—III генераций из кимберлитов Якутии. Каждая генерация характеризуется диапазонами изменения содержаний Fe^{3+} в тетраэдрической позиции. Увеличенные параметры элементарных ячеек и толщины слоев d_{001} большинства изученных слюд свидетельствуют об особенностях заполнения межслоевых промежутков структуры. По степени развития дефектов, проявляющихся в нарушениях параллельности плоскостей 001 и однородности структуры вдоль кристаллографической оси c , флогопиты из кимберлитов Якутии отличаются, что отражает физико-химические условия их кристаллизации.

Кристаллы флогопита в кимберлитовых породах Якутии различаются по размерам, форме и происхождению. Содержание минерала в породе может изменяться от 10 до 20 % от общего ее объема [8]. Недостаточная изученность структуры слюд из кимберлитов различными методами, препятствует использованию слюд в качестве минералогического индикатора как кимберлитов [4, 8, 16], так и их алмазности [1]. Изучение и сравнение реальных структур флогопитов I—III генераций из кимберлитов, выполненное методами рентгеноструктурного анализа с привлечением результатов микрорентгеноспектрального анализа — цель данного исследования.

По морфологическим признакам в кимберлитах выделяют три генерации флогопита, образованные в разных условиях [4, 5, 8]: I — раннемагматическая и ксеногенная во вмещающих, II — позднемагматическая, III — постмагматическая. Крупные кристаллы флогопита I генерации, по мнению авторов [4, 8], наиболее важны при поисках.

Автором исследованы 11 образцов флогопитов различных генераций, отобранных из протолок проб и из основной массы кимберлитовых пород трубок Нюрбинская, Ботуобинская, Интернациональная и дайки Сербейн: 1) магматический флогопит I генерации из кимберлитов трубки Ботуобинская, вскрытых шахтой Надежда, в виде крупных до 8,0 мм псевдогексагональных со сглаженными углами пластинчатых кристаллов буровато-коричневого цвета; 2) магматический флогопит II генерации из порфиристых выделений кимберлитовых пород из трубок Ботуобинская, Интернациональная и дайки Сербейн; 3) постмагматический флогопит III генерации из основной массы кимберлитовых пород трубок Нюрбинская и Ботуобинская, представленный лейстами размером до 1 мм оливково-зеленого, белесого, желто- и коричнево-бурого цветов.

Измерения выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с гониометрической приставкой ГУР-9. Полученные данные обработаны при помощи пакета программ PDWin-2,0. Химический состав некоторых представителей флого-

питов определен с использованием микроанализатора JXA-8800R.

Параметры элементарных ячеек определены методом наименьших квадратов по пяти однозначно индицируемым рефлексам, выбранным из полученного массива 005, 004, 023, 060, 061, 112, 113, 133, 135, 201, 201, 202, 204, 331 и определенным с корректировкой по внешнему стандарту (Si спектральной чистоты). Режим съемки разориентированного препарата: $V = 40$ кВ., $J = 20$ мА., шаг сканирования $0,02^\circ$, время сканирования 15 с.

Размеры областей когерентного рассеяния D и средние квадратичные величины микродеформаций кристаллической решетки E определены по методу вторых и четвертых центральных моментов, рассчитанных для отражений $hkl = 003$ и 005 , полученных от ориентированного препарата с размером частиц класса $-0,5+0,25$ мм. Линия Ka_1 выделена по методу Речингера. В качестве эталона использовался ориентированный препарат, приготовленный из монокристалла мусковита. Систематическая погрешность определения величины второго центрального момента дифракционного профиля $s = 0,013 \cdot 10^{-6}$ рад² является по критерию Стьюдента незначимой ($t_{\text{табл.}} = 1,70$; $t_{\text{расч.}} = 0,72$), значение относительного среднеквадратического отклонения составляет 8,7%, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости выполненных измерений.

Анализ особенностей структуры флогопитов из кимберлитов выполнен с использованием параметров элементарных ячеек b и c , наиболее чувствительных к изменению состава слюд (табл. 1, рис. 1). Увеличенные параметры b , зафиксированные у желто- и коричнево-бурых флогопитов из кимберлитов, свидетельствуют о присутствии в тетраэдрических позициях структуры катиона Fe^{3+} , содержание которого определялось с использованием уравнения регрессии: $b = 0,0094x + 0,9216$ [11], где x — содержание Fe^{3+} в тетраэдрах в атомных единицах. Дефицит катионов $Si+Al < 4$ атомных единиц, установленный в результате изучения состава слюд (табл. 1, 2), также является подтверждением заполнения свободных тетраэдрических позиций катионами Fe^{3+} .

Параметры кристаллической решетки флогопитов из кимберлитов Якутии

Месторождение, скважина, глубина (цвет слюды)	Гене-рация	Параметры элементарной ячейки				d_{001} , нм (экспериментальное)	$d_{001}=c \cdot \sin \beta$ нм	Fe^{3+} , атомных единиц		Политип	
		a , нм	b , нм	c , нм	β (град.)			(1)	(2)		
Трубка Норбинская	16/138, 251,5 м (от желто-бурого до белесого)	III	0,5333 ($\pm 0,00006$) ¹	0,9276 ($\pm 0,0002$)	1,0319 ($\pm 0,0002$)	99,548 ($\pm 0,029$)	1,0288	1,0177	0,64	—	1M>>2M ₁
	16/138, 462,0 м (белесая)	III	0,5315 ($\pm 0,0007$)	0,9196 ($\pm 0,0005$)	1,0192 ($\pm 0,0008$)	98,987 ($\pm 0,167$)	1,0091	1,0068	—	—	1M>>2M ₁
	16/138, 462,0 м (желто-бурая)	III	0,5369 ($\pm 0,00003$)	0,9274 ($\pm 0,0003$)	1,0368 ($\pm 0,0002$)	100,166 ($\pm 0,204$)	1,0098	1,0207	0,61	—	1M
	16/138, 530,5 м (белесая)	III	0,5318 ($\pm 0,0002$)	0,9210 ($\pm 0,0008$)	1,0362 ($\pm 0,0009$)	100,339 ($\pm 0,093$)	1,0278	1,0195	—	—	1M>>2M ₁
	16/138, 530,5 м (желто-бурая)	III	0,5342 ($\pm 0,0001$)	0,9280 ($\pm 0,0002$)	1,0370 ($\pm 0,0003$)	100,053 ($\pm 0,04$)	1,0270	1,0212	0,68	—	1M
Трубка Ботугобинская	шахта Надежда, 136 м, (коричнево-бурая)	I	0,5334 ($\pm 0,0004$)	0,9224 ($\pm 0,0003$)	1,0308 ($\pm 0,0005$)	100,052 ($\pm 0,146$)	1,0140	1,0151	0,09	0,09	1M
	24/5, 300 м (желто-бурая)	III	0,5317 ($\pm 0,0002$)	0,9279 ($\pm 0,0002$)	1,0318 ($\pm 0,0003$)	99,877 ($\pm 0,057$)	1,0290	1,0167	0,67	0,67	1M
	24/5, 300 м (оливково-зеленая)	III	0,5336 ($\pm 0,0001$)	0,9204 ($\pm 0,0001$)	1,0374 ($\pm 0,0002$)	100,604 ($\pm 0,056$)	1,0144	1,0199	—	0,18	1M
	24/7, 221,0 м (желто-бурая)	II	0,5338 ($\pm 0,0002$)	0,9226 ($\pm 0,002$)	1,0304 ($\pm 0,0003$)	100,306 ($\pm 0,0878$)	1,0027	1,0144	0,11	0,25	1M
Трубка Интернациональная, 11/5, 45 м (оливково-зеленая)	II	0,5339 ($\pm 0,0003$)	0,9243 ($\pm 0,0001$)	1,0344 ($\pm 0,0001$)	100,015 ($\pm 0,088$)	1,0299	1,0181	0,29	0,29	1M	
Дайка Сербейн (темно-коричневая)	II	0,5316 ($\pm 0,00008$)	0,9240 ($\pm 0,0002$)	1,0351 ($\pm 0,0004$)	100,183 ($\pm 0,05$)	1,0114	1,0190	0,25	0,19	1M	

Примечание. ¹Погрешности определения параметров элементарных ячеек; (1) — содержание Fe^{3+} в тетраэдрической позиции, рассчитанное по параметру элементарной ячейки b , (2) — кристаллохимические коэффициенты, полученные по данным микрорентгеноспектрального анализа, прочерк — не определялись.

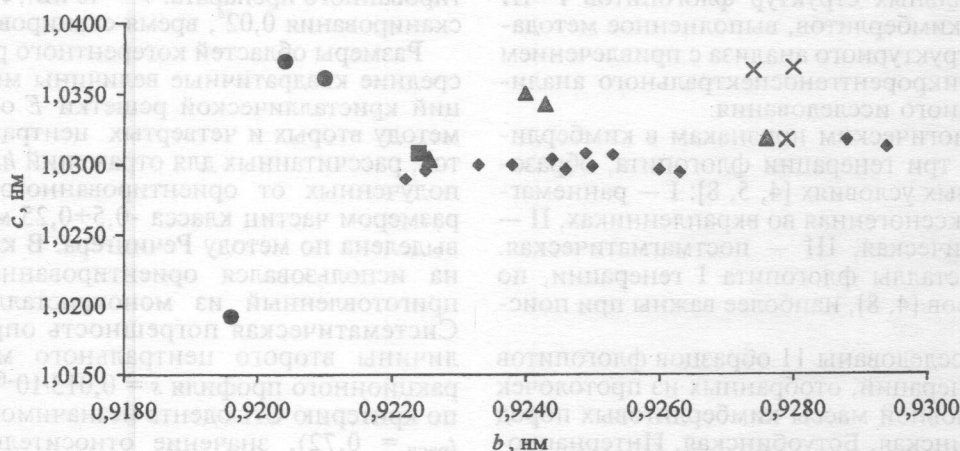


Рис. 1. Параметры элементарных ячеек b и c : 1 — тетраферрифлогопитов по [11] и флогопитов из кимберлитов Якутии; 2 — I, 3 — II, 4 — III (желто- и коричнево-бурые), 5 — III, (оливково-зеленые и белесые) генераций

В связи с этим можно считать, что изученные флогопиты I—III генераций, окрашенные в желто- и коричнево-бурые цвета, являются тетраферрифлогопитам, которые, как правило, связаны с ультраосновными породами, карбонатитами, щелочными метасоматитами, лампроитами [2, 6], а также кимберлитами [13, 16, 17]. Выполненные измерения показали, что каждой генерации флогопитов из кимберлитов соответствует диапазон изменения параметра b (рис. 1). В соответствии с этим по мере увеличения содержания Fe^{3+} в тетраэдрической позиции флогопиты расположены в следующем порядке: оливково-зеленые III генерации, I генерации, II генерации, желто- и коричнево-бурые III генерации.

Изменение параметра c у большинства флогопитов из кимберлитов лежит в диапазоне 1,0302—1,0370 нм, что в большинстве случаев превышает не только эталонные, но и характерные для тетраферрифлогопитов значения. Это не может быть объяснено только влиянием катиона Fe^{3+} , что подтверждается отсутствием у изученных флогопитов типичной для тетраферрифлогопитов зависимости величины параметра c от содержания Fe^{3+} , в то время как для параметра b она установлена и выражена уравнением регрессии $b = 0,0105x + 0,9206$, близким к [11] (табл. 2, рис. 2).

Вероятно, флогопитам из кимберлитов присущи такие межслоевые катионные замещения, при

Таблица 2

Химический состав флогопитов из кимберлитов
(данные микрорентгеноспектрального анализа)

Компонент	Место отбора					
	Трубка Богубинская шахта, Наджда, 136 м	дайка Сербеан	Трубка Интернациональная, 11/5, 45 м	Трубка Богубинская, 24/7, 221 м	Трубка Богубинская, 24/5, 300 м (желто-бурая слода)	Трубка Богубинская, 24/5, 300 м (оливково-зеленая слода)
SiO ₂	35,580	37,750	40,761	40,305	33,668	36,331
TiO ₂	2,400	3,770	0,161	0,275	1,192	2,906
Al ₂ O ₃	15,800	14,810	11,110	12,811	12,709	16,385
Cr ₂ O ₃	0,079	0,176	0,289	0,274	н.о	0,146
FeO	17,384	6,856	4,873	6,054	17,366	7,116
MgO	12,877	20,122	25,301	24,210	20,055	20,187
CaO	н.о	0,024	0,067	н.о	0,066	0,006
K ₂ O	9,147	9,152	9,559	9,955	2,577	9,123
F	1,745	0,382	1,096	н.о	н.о	н.о
Cl	0,432	н.о	0,043	0,059	н.о	н.о
Сумма	95,440	93,060	93,260	93,940	87,640	92,230
Кристаллохимические коэффициенты						
Si ⁴⁺	3,10	3,10	3,20	3,16	2,73	3,02
Al ³⁺	0,81	0,71	0,51	0,59	0,60	0,80
Fe ³⁺	0,09	0,19	0,29	0,25	0,67	0,18
Σ tet	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ti ³⁺	0,16	0,23	0,012	0,016	0,07	0,18
Cr ³⁺	0,003	0,006	0,009	0,008	—	0,005
Fe ²⁺	1,17	0,28	0,03	0,15	0,50	0,31
Mg ²⁺	1,66	2,46	2,95	2,83	2,42	2,50
Σ oct	2,99	2,98	3,00	3,00	2,99	3,00
K ⁺	1,01	0,96	0,95	0,99	0,23	0,97
Ca ²⁺	—	0,002	0,006	—	0,005	—
Σ межсл.	1,01	0,962	0,956	0,99	0,235	0,97
F	0,45	0,08	0,27	—	—	—
Cl	0,06	0,01	0,01	0,01	—	—

Примечание. ¹ Аналитик А.С. Иванов, ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА»; кристаллохимические коэффициенты рассчитаны по количеству катионов; Σ tet, Σ oct, Σ межсл. — сумма кристаллохимических коэффициентов катионов в тетраэдрической, октаэдрической и межслоевой позициях соответственно, прочерк — нет данных.

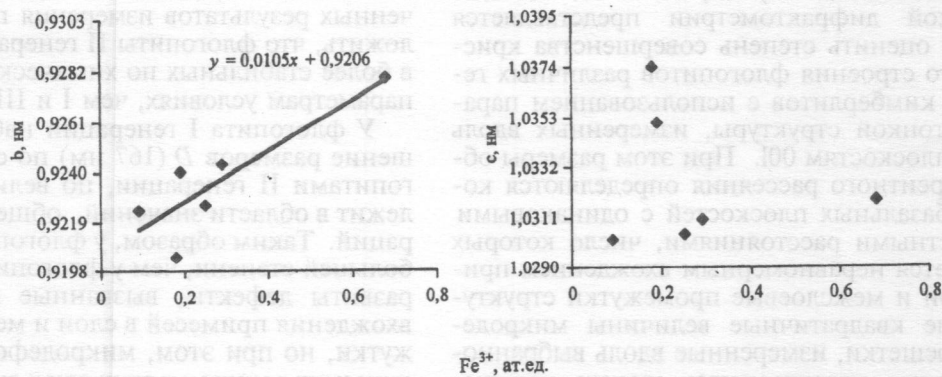


Рис. 2. Изменение параметров элементарных ячеек b и c в зависимости от содержания Fe^{3+} в тетраэдрической позиции у флогопитов из кимберлитов Якутии (по данным микрорентгеноспектрального анализа)

которых существенно увеличиваются параметры c и толщины слоев d_{001} (табл. 1), что может быть обусловлено как вхождением в межслоевые промежутки катионов Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ [7, 10], так и молекул кристаллогидратной H_2O . Повышение ее относительного количества может вызывать рост параметра c , как установлено при исследовании флогопитов из ультрамафитов и мафитов Кольской сверхглубокой скважины [3]. Наиболее близкие к эталону параметры элементарной ячейки зафиксированы только у оливково-зеленого флогопита III генерации, отобранного из кимберлитовых брекчий трубки Нюрбинская (скважина 16/138, глубина 462 м). Для объяснения причины увеличения параметра c элементарных ячеек большинства флогопитов из кимберлитов требуются дополнительные исследования.

[12, 14, 15]. Особенности параметров тонкой структуры, измеренные в выбранном кристаллографическом направлении, позволяют предположить, что размеры областей когерентного рассеяния в большей степени отражают стабильность минералообразования слюд по химическим (концентрация и состав компонентов), а средние квадратичные величины микродеформаций решетки — по физическим (температура, давление) параметрам условий кристаллизации слюд [9, 12].

В результате исследования установлено, что каждой генерации флогопитов из кимберлитов свойственны области изменения параметров тонкой структуры (рис. 3). Вместе с тем внутри каждой из генераций фиксируется разнообразие комбинаций таких параметров, особенно выраженное у флогопитов III генерации. Это, вероятно, явля-

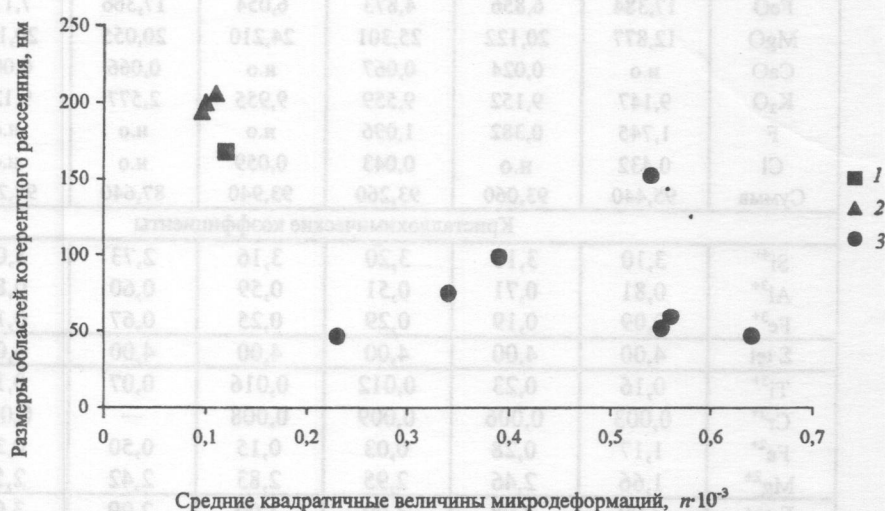


Рис. 3. Параметры тонкой структуры флогопитов из кимберлитов Якутии: 1—3 — генерации: 1 — I, 2 — II, 3 — III

В разной степени проявленные рефлексы $11l$ и $02l$ в слюдах из кимберлитовых пород позволяют характеризовать их как упорядоченные и частично упорядоченные структуры политипной модификации 1M. В белесых флогопитах III генерации из скважины 16/138 трубки Нюрбинская фиксируются слабые рефлексы, характерные для политипной модификации 2M₁.

В связи с трудностями получения информативных рефлексов слюд $11l$, $02l$, $20l$ и $13l$ методом рентгеновской дифрактометрии представляется возможным оценить степень совершенства кристаллического строения флогопитов различных генераций из кимберлитов с использованием параметров их тонкой структуры, измеренных вдоль нормали к плоскостям 001. При этом размеры областей когерентного рассеяния определяются количеством базальных плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями, число которых ограничивается неравномерным вхождением примесей в слой и межслоевые промежутки структуры. Средние квадратичные величины микродеформаций решетки, измеренные вдоль выбранного направления, характеризуют степень нарушения строгой параллельности слоев 001, которые вызываются краевыми и винтовыми дислокациями, заканчивающимися на грани 001 кристалла

следствием как различий в условиях минералообразования флогопитов I—III генераций, так и их разнообразия внутри каждой из генераций.

Среди слюд изученных генераций наименьшее количество нарушений параллельности слоев и однородности строения вдоль кристаллографической оси c имеют флогопиты II генерации, что следует из полученных диапазонов изменения параметров их тонкой структуры — D от 194 нм до 206 нм и E от $0,096 \cdot 10^{-3}$ до $0,11 \cdot 10^{-3}$. Анализ полученных результатов измерения позволяет предположить, что флогопиты II генерации образовались в более стабильных по химическим и физическим параметрам условиях, чем I и III генераций.

У флогопита I генерации наблюдается уменьшение размеров D (167 нм) по сравнению с флогопитами II генерации, но величина $E=0,12 \cdot 10^{-3}$ лежит в области значений, общей для обеих генераций. Таким образом, у флогопита I генерации в большей степени, чем у флогопитов II генерации, развиты дефекты, вызванные неоднородностью вхождения примесей в слой и межслоевые промежутки, но при этом, микродеформации кристаллических решеток у этих слюд существенно не отличаются. Вероятно, кристаллы флогопита I генерации формировались в менее стабильной по химическим условиям среде, чем II генерации.

Физические условия роста слюд этих генераций скорее всего были близки и существенно не менялись в процессе кристаллизации.

Наиболее дефектные структуры у флогопитов III генерации (D изменяется от 46 нм до 152 нм, E — от $0,23 \cdot 10^{-3}$ до $0,64 \cdot 10^{-3}$). Значительный разброс параметров тонкой структуры флогопитов III генерации свидетельствует о разнообразии физико-химических условий образования и колебаниях параметров больших, чем у флогопитов II генерации. Кроме того, белесые флогопиты III генерации из скважины 16/138 трубки Нюрбинская имеют трехмерные дефекты, вызванные включением полимера $2M_1$, что говорит о гидротермальном происхождении [12].

Необходимо отметить, что для разориентированных препаратов большинства флогопитов отмечаются дополнительные линии, лежащие в областях межплоскостных расстояний 0,4161–0,4207 нм и 0,3741–0,3788 нм, причина возникновения которых не установлена.

Выводы

1. Флогопиты I, II генераций, желто- и коричнево-бурые флогопиты III генерации являются тетраферрифлогопитами. В целом все изученные слюды по мере увеличения содержания Fe^{3+} в тетраэдрических позициях располагаются в следующем порядке: оливково-зеленые флогопиты III генерации, флогопит I генерации, флогопиты II генерации, желто- и коричнево-бурые флогопиты III генерации.

2. Значительно увеличенные параметры с элементарной ячейки и толщина слоев d_{001} у флогопитов из кимберлитов свидетельствуют о характерных особенностях заполнения межслоевых промежутков либо катионами Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , либо молекулами кристаллогидратной H_2O .

3. Флогопиты I–III генераций характеризуются упорядоченностью и частичной упорядоченностью наложения слоев. В соответствии с параметрами тонкой структуры, измеренными в направлении нормали к плоскостям 001, флогопиты имеют разную степень развития дефектов, проявляющихся в нарушениях параллельности плоскостей 001 и однородности строения вдоль кристаллографической оси c , что отражает разнообразие физико-химических условий кристаллизации слюд из кимберлитов: а) у флогопитов II генерации наименьшее количество таких нарушений, т. е. они формировались в более стабильных физико-химических условиях, чем флогопиты I и III генераций; б) у флогопита I генерации наблюдается увеличение степени дефектности структуры по сравнению с флогопитами II генерации, обусловленное неравномерным распределением примесей в слоях и межслоевых промежутках структуры вдоль оси c ; это позволяет предположить, что кристаллы флогопита I генерации формировались в менее стабильной по химическим условиям среде, чем флогопиты II генерации, физические же условия роста слюд этих генераций, скорее всего, были подобными и существенно не изменялись в процессе их кристаллизации; в) флогопиты III генерации имеют наиболее дефектную структуру; большой разброс значений параметров тонкой структуры внутри генерации свидетельствует о разнообразии физико-химических условий образования этих слюд и значительных колебаниях параметров среды кристаллизации, происходящих в процессе роста отдельных кристаллов.

Установленные особенности реальной структуры флогопитов различных генераций из кимберлитов можно использовать в качестве индикаторных для выявления кимберлитовых тел Якутии и их процессов становления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкина С.А. Флогопит как минерал-спутник алмаза // Геологическая служба и минерально-сырьевая база России на пороге XXI века. Тез. докл. всерос. съезда геологов и научно-практической геологической конф., 3–7 октября, 2000 г. Т. 2. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2000. С. 236–238.
2. Бабушкина М.С., Никитина Л.П., Овчинников А.Н., Савва Е.В., Лукьянова Л.И., Геншафт Ю.С. Состав и особенности структуры флогопитов из лампроитов Костомукши // Зап. ВМО. 1997. №2. С. 71–84.
3. Гойло Э.А. Дефектные структуры слюд из ультрамафитов и мафитов Кольской сверхглубокой скважины // Зап. ВМО. 2002. №3. С. 23–43.
4. Зинчук Н.Н. Постмагматические минералы кимберлитов. М.: Недра-Бизнес-центр, 2000. 538 с.
5. Милашев В.А. Физико-химические условия образования кимберлитов. Л.: Недра, 1972. 175 с.
6. Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Семенова Т.Ф., Старова Г.Л. Слюды с железом в четверной координации // Зап. ВМО. 1978. Ч.107. № 2. С. 165–180.
7. Повилайтис М.М., Органова Н.И. К вопросу о составе и свойствах слюд // Минералы СССР. М.: АН СССР, 1963. 200 с.
8. Подвысоцкий В.Т., Клименко С.И. Типоморфные особенности серпентина, флогопита и ферримагнитных минералов из кимберлитов Якутии и использование их при поисках алмазов в закрытых районах // Геология и минералогия алмазоносных районов тунгусской синеклизы. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1985. С. 72–86.
9. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.
10. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.
11. Семенова Т.Ф., Старова Г.Л., Франк-Каменецкий В.А. Структурные особенности и диагностика минералов изоморфного ряда тетраферрифлогопитов // Зап. ВМО. 1978. Ч.107. № 2. С. 213–219.
12. Смит Д.Х., Йодер Х.С. Экспериментальные и теоретические исследования полиморфизма слюд // Вопросы геологии и минералогии слюд. М.: Мир, 1965. С. 156–187.
13. Соболева С.В., Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Котельников Д.Д. Особенности флогопита мантийного происхождения // Зап. ВМО. 1979. Ч. 108. В. 6. С. 678–685.
14. Уиттекер Э. Кристаллография / Под ред. Ю.А. Пятенко. М.: Мир, 1983. 268 с.
15. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Растиоргуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
16. Харьков А.Д., Квасница В.Н., Сафонов А.Ф., Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмаза и его спутников из кимберлитов. Киев: Наук. думка, 1989. 184 с.
17. Sala S.P.A., Taylor L.A. Plogopite a petrogenetic indicator during kimberlite magmatism // 14th Gen. Meet Int. Miner. Assoc., Stanford. Calif., 13–18 Luly. Abstr. Program. Washington, 1986. P. 198–220.

ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА»
Рецензент — Н.Г. Барсук