

Структурное состояние амфиболов из пород архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины и их гомологов на поверхности

Л.П. Никитина¹, М.С. Бабушкина¹, О.Г. Чернова³, Н.О. Овчинников¹,
А.К. Яковлева², Ю.Н. Яковлев², Э.А. Гойло³

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия, Санкт-Петербург

² Научно-производственный центр "Кольская сверхглубокая", Заполярный

³ Геологический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург

Аннотация. Исследованы актинолиты и роговые обманки из пород архейского комплекса СГ-3 и из вскрытых на поверхности пород архейского комплекса Аллареченского блока, который рассматривался как поверхностный аналог архейского комплекса СГ-3. Структура минералов, характер и степень ее дефектности исследованы методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной и Мессбауэровской спектроскопии. Химический состав определен методом мокрой химии и микрозондовым методом. В результате комплексного исследования установлены стехиометричность состава глубинных и поверхностных амфиболов. Вакансии присутствуют лишь в редких образцах и в незначительном количестве. Для большинства исследованных амфиболов характерна высокая степень деформации элементарной ячейки, удлинение ее по оси *c*. В обеих группах образцов наблюдается высокая и приблизительно одинаковая степень дальней упорядоченности Fe²⁺ и других катионов. Схемы заселения позиций катионами Fe²⁺ при этом несколько различаются: Fe(M3)>Fe(M2)≥Fe(M1) – для глубинных образцов и Fe(M3)>Fe(M1)>Fe(M2) – для поверхностных. Установлена одинаковая степень окисленности железа (от 5 до 20 %) как для поверхностных, так и для глубинных образцов. Актинолиты и низкоглиноземистые роговые обманки не имеют каких-либо отчетливых различий в их структурном состоянии на глубинах 7900-11350 м и на поверхности.

Abstract. Actinolites and hornblendes from the SG-3 Archaean rocks and from the surface Archaean complex (Allarechka block) have been studied. The Allarechka block used to be considered a surface analogue of the SG-3 Archaean complex. 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 was determined by the wet chemistry and microprobe methods. The comprehensive investigations resulted in establishing composition stoichiometry of deep and surface amphiboles. Vacancies are present only in rare samples and in minor amounts. The majority of the studied amphiboles had a high degree of the unit cell deformation and its elongation along the *c* axis. A high and about the same degree of Fe²⁺ and other cations was observed in both groups of specimens. At the same time the patterns of the site occupation by Fe²⁺ are slightly different: Fe(M3)>Fe(M2)≥Fe(M1) – for deep samples and Fe(M3)>Fe(M1)>Fe(M2) – for surface ones. The degree of iron oxidation is established to be similar (from 5 to for 20 %) for both surface and deep samples. Actinolite and low-alumina hornblende have no marked difference in their structural state at a depth of 7900-11350 m and at the surface. The data on the crystalline substance state at the crust deep zones may be useful for reliable interpretation of geophysical measurements, development of correct models of the crust structure and for choosing the proper sites for disposal of radioactive wastes. The structural state of amphibole (actinolite, low-alumina hornblende) from amphibolite and crystalline schist of the SG-3 Archaean complex and their surface homologues has been studied. The aim was to elucidate whether the structural state of those amphiboles differs and whether the amphiboles from the SG-3 Archaean rocks preserve any information about the physical state of the crystalline substance at great depths during their extraction to the surface. We have studied the composition, degree of iron oxidation, nature and degree of structural defects and the availability of various forms of water in the structure of amphiboles from the SG-3 Archaean rocks (7930-11330 m) and their surface homologues from the Allarechka block (southern framing of the Pechenga structure). According to the modern nomenclature (Leake, 1997), the actinolite and hornblende pertain to the calcic amphibole group.

1. Введение

Данные о состоянии кристаллического вещества в глубоких зонах земной коры могут быть полезными для надежной интерпретации геофизических измерений, для создания корректных моделей строения земной коры и, наконец, для выбора мест захоронения радиоактивных отходов.

Проведено исследование структурного состояния амфиболов (актинолитов, низкоглиноземистых роговых обманок) из амфиболитов и кристаллических сланцев архейского комплекса в разрезе Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) и их поверхностных гомологов с целью выяснения, различается ли структурное состояние этих амфиболов и сохраняют ли амфиболы из пород архейского комплекса СГ-3 при выводе их на поверхность какую-либо информацию о физическом состоянии кристаллического вещества на больших глубинах. Исходя из этого, изучался состав, степень окисленности железа, характер и степень структурных дефектов, а также наличие различных форм вхождения воды в структурах амфиболов, извлеченных из архейских пород СГ-3 с глубин 7930-11330 м, и их поверхностных гомологов из архейского комплекса Аллареченского блока в южном обрамлении Печенгской структуры. В соответствии с современной номенклатурой (Leake, 1997), исследованные актинолиты и роговые обманки относятся к группе кальциевых амфиболов.

В табл. 1 перечислены исследованные образцы амфиболов.

Таблица 1. Геологическая позиция образцов

№ п/п	Номер образца	Минерал	Порода	Глубина, м
<i>Архейский комплекс в разрезе СГ-3</i>				
1	26524	Актинолит	Флогопит-актинолитовый амфиболит	7896.8
2	26633	То же	Флогопит-антофиллит-актинолитовый сланец	7926.0
3	35967-4	>>	То же	9675.2
4	35899-2	>>	>>	9670.0
5	37483	>>	Биотитовый амфиболит	10100.3
6	43452	>>	Гранат-клинопироксеновый амфиболит	11334.2
7	27053	>>	Куммингтонит-роговообманковый амфиболит	7964.7
<i>Архейский комплекс Аллареченского блока</i>				
8	275	Актинолит	Метаперидотит	128,5
9	513	То же	Оруденелый метаперидотит	617,2
10	1176	Mg роговая обманка	То же	52,5
11	240	То же	Амфиболовая экзоконтактовая порода	232,7
12	321	Fe роговая обманка	Полевошпатовый амфиболит из контакта ультраосновной породы	54,5
13	934	Роговая обманка	Амфиболит	19,0
14	1257	То же	Биотит-актинолитовая порода	81.1
15	410	Актинолит	Амфиболит	225,0
16	493	Роговая обманка	То же	22,6
17	1034	То же	>>	32,7

2. Методы исследования

Химический состав амфиболов 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 2-5 мкм.

Для изучения структуры минералов, характера и степени ее дефектности применяли методы порошковой рентгеновской дифрактометрии, Мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии.

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии измеряли параметры элементарной ячейки. Рентгенограммы порошковых образцов амфиболов получали на дифрактометре ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором в $Co_{K\alpha}$ -излучении. В качестве внутреннего стандарта применялся кварц. Расчет параметров элементарной ячейки амфиболов осуществлялся методом наименьших квадратов по массиву отражений: 220, 040, $\bar{3}30$, 331, $\bar{3}50$, 351, 261, 510, 480, 1 11 0 в пространственной группе симметрии C2/m.5.

Методом Мессбауэровской спектроскопии определяли соотношение разновалентных форм железа (Fe^{3+}/Fe^{2+}) и их распределение в структуре амфиболов. 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 гамма-излучения служил ^{57}Co в матрице Сг активностью 30 мКи. Съемка производилась при комнатной температуре в интервале скоростей от -5 до +5 мм/с. Для калибровки спектрометра применяли металлическое железо. Нерастертые образцы смешивали с полиэтиленом и прессовали 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 амфибола. Плотность по природному железу была равна 5 мг/см^2 .

Аппроксимация спектров проводилась совокупностью линий формы Лоренца. Качество разложения оценивалось величиной χ^2 . Математическое ожидание критерия достоверности χ^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 χ^2 , деленная на значение математического ожидания, должна приближаться к 1.0. При разложении спектров накладывалось условие равенства полуширин (Γ) и интегральных интенсивностей (I) линий в каждом из дублетов квадрупольного расщепления (КР).

Соотнесение дублетов КР в спектрах кальциевых амфиболов проведено по той же схеме, что и в более ранней работе (Христофоров и др., 1973). В большинстве спектров амфиболов наблюдается четыре дублета. Дублет 4-4' отнесен к Fe^{3+} в октаэдрических позициях на основании величин ХС и КР, характерных для октаэдрически координированного окисного железа в кислородных соединениях (0,91-1,02 и 0,17-0,40 мм/с, соответственно), а также на основании зависимости между отношением $(I_4 + I_4') / \sum I_i - I_i'$; ($i = 1, \dots, 4$) и определенной химическим методом долей окисного железа ($\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$) в структуре амфибола. Дублет 4-4' соотнесен с атомами трехвалентного железа, находящегося в октаэдрических позициях М1, М2 и М3. Дублеты 1-1', 2-2', 3-3', характеризующиеся величиной ХС в пределах 1,21-1,30 мм/с, соотнесены с Fe^{2+} в октаэдрической координации. Соотнесение дублетов с определенными октаэдрическими позициями в рассматриваемой структуре базируется на сравнении данных о заселенности позиций в структурах кальциевых амфиболов, полученных рентгеновским методом (Papike et al., 1969), и данных о зависимости величины КР дублетов от степени отклонения локальной симметрии полиэдров М1, М2 и М3 от октаэдрической. Согласно рентгеноструктурным данным, в тремолите позиции М1 и М3 имеют форму правильных октаэдров с четырьмя атомами кислорода (позиции O_1 и O_2) и двумя гидроксильными группами (позиция O_3) в вершинах. Координационный полиэдр М2, в вершинах которого находятся только атомы кислорода (O_1 , O_2 и O_3), является нарушенным: его симметрия отклоняется от октаэдрической. В структуре обыкновенной роговой обманки полиэдр М3 также является правильным октаэдром, тогда как М1 заметно искажается, однако степень отклонения симметрии этой позиции от октаэдрической остается все же меньшей, чем позиции М2 (Papike et al., 1969). Согласно правилу Банкрофта, для октаэдрически координированного железа величины ХС и особенно КР уменьшаются с увеличением искажения координационного полиэдра. На этом основании дублет с наименьшим КР (3-3') в спектрах кальциевых амфиболов соотнесен с Fe^{2+} в наиболее нарушенной позиции М2, а дублет с наибольшим КР (1-1') – с Fe^{2+} в наименее нарушенной позиции М3. Справедливость такого отнесения подтверждается тем фактом, что для образцов, содержащих Fe^{2+} более 3.0 а.е., количество закисного железа, приходящегося на позицию М3, меньше 1.0. В то же время при соотнесении дублета 2-2' с Fe^{2+} в позиции М3, как это сделано в работе (Ernst et al., 1970), содержание закисного железа в этой позиции оказывается значительно больше 1.0, что невозможно.

В настоящей работе исследование распределения катионов в амфиболах проводилось также и инфракрасным методом. Согласование мессбауровских и ИК данных являлось одним из критериев при выборе вариантов соотнесения дублетов КР. Согласно литературным данным (Skogby, Annersten, 1985; Skogby, Farrow, 1989), в мессбауровских спектрах низкожелезистых кальциевых амфиболов (FeO до 6 мас.%) дублет 1-1' соответствует катионам Fe^{2+} в позициях (2М1+М3), дублеты 2-2' и 3-3' соотнесены с катионами Fe^{2+} в позициях М2 и М4. При таком соотнесении в спектрах исследованных амфиболов хотя и возможно согласование данных МС и ИК методов о заселенности позиций 2М1 + М3, но величины $\Delta\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+}(\text{МС}) - \text{Fe}^{2+}(\text{ИК})$ и $\Delta\text{R}^{3+} = \text{R}^{3+}(\text{ХА}) - \text{R}^{3+}(\text{ИК})$ оказываются значительно больше, чем в варианте соотнесения, принятом нами. Кроме того, в этом варианте соотнесения для большинства исследованных образцов заселенность позиции М2 неполная (вакансии в М2 составляют до 0.5 а.е.), и содержание катионов в позиции А для некоторых образцов превышает 1.0 а.е., что маловероятно. При проведенном нами пятидублетном разложении спектров и соотнесении дублетов 1-1', 2-2', 3-3', 4-4' с Fe^{2+} соответственно в позициях М3, М1, М2, М4, и дублета 5-5' с Fe^{3+} в октаэдрической координации, хотя данные Мессбауровского и инфракрасного методов о заселенности позиций 2М1+М3 и согласуются, но значения ΔFe^{2+} и ΔR^{3+} существенно возрастают. При этом также наблюдается неполная заселенность позиции М2 (вакансии в М2 до 0.5 а.е.), а содержание катионов в позиции А превышает 1.0 а.е.

Относительное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} и заселенность ими неэквивалентных позиций определялись по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дублетов. При этом предполагалось, что вероятность эффекта Мессбауэра одинакова для ионов железа разной валентности и в различных позициях. Погрешность определения долей Fe^{2+} в неэквивалентных позициях составляет $\pm 1\%$. Параметры спектров: квадрупольное расщепление дублетов (КР), химический сдвиг (ХС) и ширина линий (Γ) определены с погрешностью $\pm 0.009 \text{ мм/с}$.

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии использован для исследования форм воды в структуре минералов, наличия вакансий и ближнего распределения катионов в октаэдрических позициях. Спектры образцов регистрировались на модернизированном двухлучевом решеточном спектрофотометре "Specord M80" в области $3800-3000\text{ см}^{-1}$ (область валентных колебаний ионов OH^- , ν_{OH^-} , и молекул H_2O , $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) и $1750-1400\text{ см}^{-1}$ (область деформационных колебаний H_2O , $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$). Для исключения поглощения парами атмосферной воды спектрофотометр продували сухим воздухом. Разрешающая способность прибора в изучаемых областях спектра составляла $\pm 0.5\text{ см}^{-1}$. Тонкодисперсные пробы (размер зерен 3-10 мкм) были получены путем растирания образцов, помещенных в специальную агатовую капсулу с ацетоном, в вибромельнице. Для удаления гигроскопической воды растертую пробу в откачанных до 10^{-4} мм рт. ст. и запаянных кварцевых ампулах выдерживали при температуре 300°C в течение 3 ч., затем ампулы с образцами закаливались при температуре жидкого азота. Далее 20 мг образца смешивались с 500 мг прозрачного в инфракрасной области кристаллического KBr , предварительно растертого и прокаленного в течение 3 ч. при 500°C , и прессовались в виде таблетки в специальной пресс-форме при вакууме 10^{-1} мм рт. ст. и температуре 100°C . Аппроксимация спектров проводилась совокупностью линий, профиль которых мог варьировать от чисто лоренцовского до близкого к гауссовому. Введение варьируемого коэффициента профиля линии позволяет получить наилучшее совпадение экспериментальной и теоретической огибающих спектра и наиболее точно отражает дефектность структуры реального кристалла, которая вызывает уширение линий экспериментального спектра. Кроме коэффициента профиля линии, варьируемыми параметрами являлись положение, полуширина и площадь каждой компоненты спектра. Критериями качества разложения служили величина невязок и степень согласованности данных о содержании катионов, полученных по значениям интегральных интенсивностей компонент ИК-спектра, с данными мессбауэровского анализа и данными по содержанию элементов в структуре амфиболов (химический, микронзондовый анализы).

В амфиболов ионы гидроксилы координированы тремя катионами (Me), заселяющими три октаэдрические позиции (одна позиция M3 и две позиции M1), и образуют группировку OH-3Me с псевдотригональной симметрией. В вершинах M2 октаэдров находятся только ионы кислорода, поэтому катионы в этой позиции не входят в координационную сферу OH^- . В октаэдрических позициях (2M1+M3) актинолитов и роговых обманок, содержащих трехвалентные катионы R (Al, Fe^{3+} , Cr, Ti), наряду с тройными группировками двухвалентных катионов (3Mg, 2MgFe, Mg₂Fe, 3Fe), которым в спектре соответствуют N-полосы, присутствуют группировки двух- и трехвалентных катионов (2MgR, MgFeR, 2FeR), а также группировки катионов и вакансий (2MgV, MgFeV, 2FeV, MgRV, FeRV). Соответственно, в спектрах ν_{OH^-} появляются полосы поглощения, соответствующие этим группировкам, обозначаемые как I и V.

При соотношении полос в ИК спектрах в области ν_{OH^-} за основу принята модель Стренса (Strens, 1974) и Лapidеса (Lapidesc, Валетов, 1986). Однако при этом соотношении наблюдаются существенные расхождения с данными Мессбауэровской спектроскопии и химического анализа при определении содержания катионов в позициях (2M1+M3). Поэтому мы провели уточнение соотношения полос, с учетом влияния замещения Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах, образующих шестичленные кольца, на симметрию катион-гидроксильных группировок, и возможность существования вакансий в октаэдрах M3 и M1. Эти структурные факторы могут вызвать появление дополнительных полос поглощения ν_{OH^-} в ИК спектрах кальциевых амфиболов. Кроме этих факторов, на частоту валентных колебаний иона гидроксила влияет изменение в заселении позиций M2, M4 и A. Принятое нами соотношение полос поглощения валентных колебаний иона гидроксила показано в табл. 2.

Поскольку в структуре амфиболов катионы только двух (M1 и M3) из трех октаэдрических позиций координированы ионами OH^- , то по соотношению интегральных интенсивностей полос валентных колебаний иона гидроксила можно определить содержание катионов только в этих двух позициях (2M1+M3). При известном общем содержании октаэдрических катионов возможно определение заселенности и позиции M2, не координированной ионами OH^- . При определении долей тройных группировок на основе интегральных интенсивностей полос N, I и V в спектрах амфиболов, так же, как и для слюд (Rousseaux et al., 1972; Пономарев, Лapidesc, 1990), введены коэффициенты $h_N : h_I : h_V = 1 : 0.56 : 0.1$ (Никитина и др., 2000), учитывающие влияние ориентации вектора OH^- на интегральную интенсивность полос валентных колебаний ионов OH^- , координированных тройными группировками, содержащими трехвалентные катионы и вакансии. Заселенность позиций (2M1+M3) магнием, закисным железом и трехвалентными катионами определяется с помощью формул:

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

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

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

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

Таблица 2. Соотнесение полос валентных колебаний иона гидроксила в ИК спектрах актинолитов и роговых обманок

Катионная группировка (обозначение)	513	410	35899-2	35967-4	26633	275	26524	1176	1257	1034	37483	27053	43452	240	493	934	321
MgMgMg (N_A^1)	3691	3716				3711	3717		3706	3702		3692		3694	3693	3693	
MgMgMg (N_A^2)	3674	3699	3673	3676	3673	3674	3675	3690	3674		3672		3672		3683		3688
MgMgMg (N_A^3)	3669	3673				3669		3670	3669	3673		3669		3672	3672	3673	
MgMgFe ²⁺ (N_B)	3660	3662	3661	3660	3659	3659	3661	3658	3660	3659	3657	3655	3658	3658	3657	3659	3655
MgFe ²⁺ Fe ²⁺ (N_C)								3642	3654	3640	3644		3644	3642	3642	3653	3637
Fe ²⁺ Fe ²⁺ Fe ²⁺ (N_D)									3642			3640		3632	3633	3643	3619
MgMgR ³⁺ (I_A^1)			3631 (Al,Fe ³⁺)	3640 (Al,Fe ³⁺)	3643		3645		3633	3624 (Al)	3639 (Al)	3628 (Al)	3639 (Al)	3612 (Al)	3617 (Al)		
MgMgR ³⁺ (I_A^2)		3648 (Ti,Fe ³⁺ ,Cr)				3645 (Ti,Fe ³⁺)		3626 (Ti,Fe ³⁺ ,Cr)			3628 (Ti)	3616 (Ti)		3557 (Ti,Cr)	3598 (Ti)		
MgFe ²⁺ R ³⁺ (I_B^1)	3656	3620 (Al)				3620 (Al)	3626	3604 (Al)			3608 (Al)	3603 (Al)				3623 (Al)	3600 (Al)
MgFe ²⁺ R ³⁺ (I_B^2)																3599 (Ti)	
MgFe ²⁺ R ³⁺ (I_B^3)				3520 (Al,Fe ³⁺)						3572 (Fe ³⁺)			3630 (Fe ³⁺)				
Fe ²⁺ Fe ²⁺ R ³⁺ (I_C)											3570 (Al)		3618 (Al)		3578 (Al)	3571 (Al)	
MgMgV (V_A)	3636																
MgFe ²⁺ V (V_B)												3566					
Fe ²⁺ R ³⁺ V (V_E)															3558 (Al)		3565 (Al)
H ₂ O (W_1)	3564	3536			3513		3535	3512	3514			3479	3524	3470		3495	3484
H ₂ O (W_2)		3426	3457					3442			3493	3417	3435			3446	3407
H ₂ O (W_3)				3392													3333
H ₂ O (W_4)																	3274

Примечание: в скобках под значением ν_{OH^-} приведены трехвалентные катионы, входящие в тройную катионную группировку.

Если в скобках указаны несколько элементов, следовательно, индивидуальные полосы, соответствующие конкретному катиону в спектре не разрешены.

где $N_A, N_B, N_C, N_D, I_A, I_B, I_C, V_A, V_B, V_C, V_D, V_E$ – доли группировок $3Mg, 2MgFe, Mg_2Fe, 3Fe, 2MgR, MgFeR, 2FeR, 2MgV, MgFeV, 2FeV, MgRV$ и $FeRV$, соответственно. Введение дополнительных полос и указанных коэффициентов позволило согласовать между собой данные Мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии о заселенности закисным железом позиций $2M1+M3$ в структуре амфиболов и уточнить содержание трехвалентных катионов и их распределение по октаэдрическим позициям с погрешностью не более ± 0.05 а.е. Правомочность введения уточняющих коэффициентов для интегральных интенсивностей полос в ИК спектрах подтверждена для всех исследованных амфиболов.

3. Результаты исследования

Химический состав и железистость fm исследованных минералов приведены в табл. 3 и 4, параметры элементарной ячейки актинолитов и роговых обманок – в табл. 5. Зависимость линейных параметров a, b, c и объема элементарной ячейки V от железистости $fm = Fe/(Fe + Mg)$ показана на рис. 1. На диаграммах $a-fm$ и $b-fm$ фигуративные точки амфиболов глубинных и поверхностных ложатся ниже прямой, соединяющей крайние члены ряда тремолит-ферротремолит, в то же время на диаграмме $c-fm$ точки значительно отклоняются от этой прямой в положительную область. Это свидетельствует о деформированности элементарной ячейки и удлинении ее вдоль оси c .

Таблица 3. Химический состав актинолитов и роговых обманок из пород архейского комплекса СГ-3, мас.%, %

Компоненты	26524	26633	35899-2	35967-4	37483	43452	27053
SiO ₂	54.36	56.57	55.02	54.31	51.07	49.96	47.56
TiO ₂	0.08	0.03	0.00	0.12	0.56	1.07	0.43
Al ₂ O ₃	2.56	0.56	2.84	4.24	5.92	5.49	11.77
Fe ₂ O ₃	0.85	0.32	0.31	0.92	1.89	1.25	2.25
FeO	6.86	6.04	5.51	5.63	9.92	11.22	10.97
MnO	0.23	0.24	0.25	0.14	0.18	0.26	0.16
MgO	18.94	20.35	20.01	19.93	15.66	14.91	11.72
CaO	12.11	12.29	11.26	11.10	10.61	11.78	11.72
Na ₂ O	0.42	0.25	0.87	0.62	0.92	0.72	1.25
K ₂ O	0.15	0.17	0.28	0.19	0.11	0.13	0.11
Cr ₂ O ₃	0.14	0.18	0.39	0.36	0.15	0.20	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.10	0.09	0.14	0.00	0.08	0.04	0.00
H ₂ O	2.89	3.03	2.61	1.98	1.98	2.13	-
Сумма	99.69	100.00	99.50	99.54	99.05	99.04	97.94
fm	0.184	0.149	0.140	0.154	0.294	0.317	0.384

Примечание: химический анализ образца 27053 выполнен микронзондовым методом.

Таблица 4. Химический состав актинолитов и роговых обманок из архейских пород Аллареченского блока, мас.%, %

Компоненты	934	321	240	1034	1176	410	493	513	275	1257
SiO ₂	45.91	42.51	49.58	51.39	47.31	54.82	42.87	55.00	54.18	52.95
TiO ₂	0.95	1.42	0.83	0.55	0.34	0.04	1.70	0.28	0.11	0.49
Al ₂ O ₃	8.93	11.96	6.02	4.83	8.32	2.14	12.23	2.87	3.57	3.47
Fe ₂ O ₃	2.18	3.84	1.58	0.86	1.02	0.35	1.83	0.73	0.84	1.73
FeO	12.33	14.43	11.60	9.88	7.45	5.42	12.24	4.31	6.82	9.29
MnO	0.14	0.32	0.23	0.16	0.18	0.17	0.12	0.15	0.23	0.20
MgO	12.56	8.82	14.85	16.93	18.63	21.17	11.30	21.71	20.11	17.88
CaO	11.79	11.60	10.80	12.04	10.75	11.71	12.17	12.06	11.50	10.58
Na ₂ O	1.09	1.38	1.28	1.81	1.79	1.44	1.88	0.28	0.38	1.50
K ₂ O	0.75	1.14	0.25	0.15	0.38	0.04	0.72	0.11	0.09	0.10
Cr ₂ O ₃	0.22	0.00	0.18	0.35	0.27	0.61	0.17	0.00	0.00	0.18
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.05	0.00	0.10	0.15	0.09	0.15	0.00	0.00	0.00	0.10
H ₂ O	1.64	1.83	1.42	-	2.00	-	-	2.27	1.44	1.49
Сумма	98.54	99.25	98.72	99.10	98.53	98.06	97.23	99.77	99.27	99.96
fm	0.390	0.532	0.330	0.261	0.201	0.132	0.400	0.114	0.174	0.254

Примечание: химический анализ образцов 1034, 410, 493 выполнен микронзондовым методом.

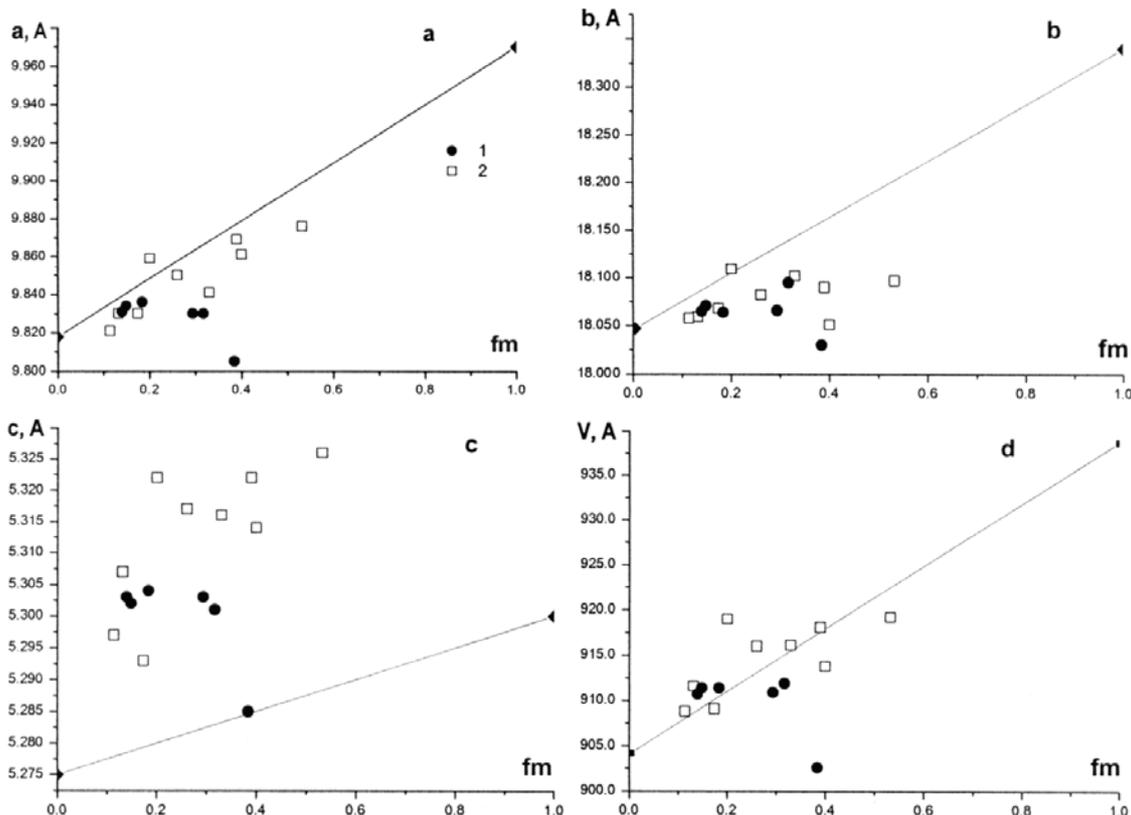


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки актинолитов и роговых обманок из амфиболов и кристаллических сланцев архейского комплекса СГ-3 (1), архейского комплекса Аллареченского блока (2) и синтетических (♦) тремолита (Ernst, 1966) и ферротремолита (Papike et al., 1969) от их железистости fm.

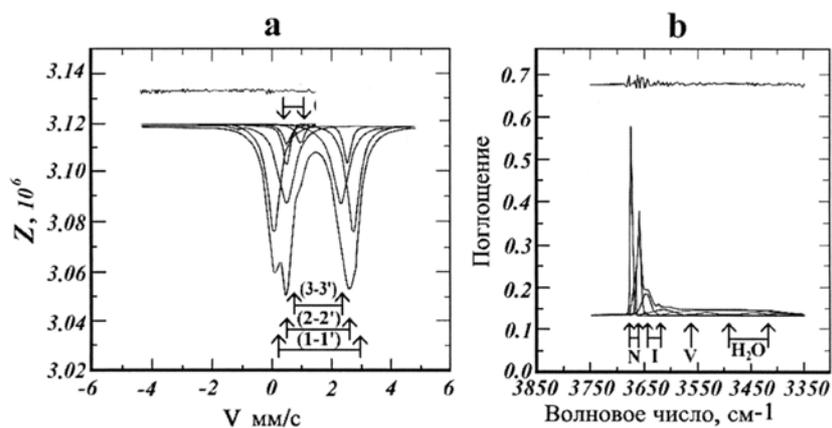


Рис. 2. Типичные мессбауэровский (а) и инфракрасный (б) спектры актинолита.

На диаграмме V-fm фигуративные точки амфиболов обоих комплексов располагаются вблизи прямой, соединяющей крайние члены, за исключением обр. 27503. Разделения точек глубинных и поверхностных амфиболов не наблюдается.

Распределение железа. Типичный мессбауэровский спектр актинолитов показан на рис. 2а. Параметры дублетов КР, их соотношение с закисным и окисным железом в неэквивалентных позициях M1, M2 и M3 и доля катионов Fe²⁺ и Fe³⁺ в структуре актинолитов и роговых обманок из пород архейского комплекса СГ-3 и Аллареченского блока по мессбауэровским данным приведены в табл. 6.

Распределение Fe²⁺ по неэквивалентным позициям (далее упорядочение) в структуре актинолитов и роговых обманок по данным МС показано в табл. 7 и на рис. 3. В глубинных амфиболов распределение Fe²⁺ упорядочено по схеме Fe(M3) > Fe(M2) ≥ Fe(M1). Эта схема отличается для образца 43452, в структуре которого позиция M1 более предпочтительна для катионов железа, чем M2, и для

образца 35967-4, в котором Fe^{2+} упорядочено по схеме $\text{Fe}(\text{M}2) > \text{Fe}(\text{M}3) > \text{Fe}(\text{M}1)$. Для большинства поверхностных образцов схема заселения позиций имеет вид $\text{Fe}(\text{M}3) > \text{Fe}(\text{M}1) > \text{Fe}(\text{M}2)$, а для образцов 410 и 513 – $\text{Fe}(\text{M}3) > \text{Fe}(\text{M}2) > \text{Fe}(\text{M}1)$. Степень дальнего упорядочения катионов закисного железа приблизительно одинакова для глубинных и поверхностных образцов, но схема заселения позиций несколько различается.

Заселенность позиций $2\text{M}1 + \text{M}3$ катионами R^{3+} была определена по данным ИК спектроскопии. Типичный ИК-спектр актинолита показан на рис 2б. Для большинства образцов установлено присутствие в этих позициях катиона Fe^{3+} , о чем свидетельствует наличие в спектрах полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям иона OH , координированного тройными группировками, в которые входят катионы Fe^{3+} . Следовательно, и дублет КР 4-4' в мессбауэровских спектрах этих образцов должен соответствовать Fe^{3+} в позициях $2\text{M}1+\text{M}3$. Для этой группы образцов $\text{Al}_{\text{VI}^{3+}}/\text{R}_{\text{VI}^{3+}} < 0.44$ или $\text{Al}_{\text{VI}^{3+}}/\text{R}_{\text{VI}^{3+}} > 0.56$, а содержание $\text{Fe}^{3+} < 0.15$ а.е. В ИК спектрах ряда образцов (321, 934, 240, 493, 37483, 27053) отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям иона OH , координированного тройными группировками, в которые входят катионы Fe^{3+} . Мы предполагаем, что в этом случае катион Fe^{3+} заселяет предпочтительно позицию $\text{M}2$, и дублет КР 4-4' соотносим с окисным железом в $\text{M}2$ позиции. В этих образцах отношение $\text{Al}_{\text{VI}^{3+}}/\text{R}_{\text{VI}^{3+}}$ равно 0.44-0.56 и содержание $\text{Fe}^{3+} > 0.15$ а.е.

В ИК спектрах образцов 27053, 513, 493, 321 выделяются полосы, связанные с присутствием незначительного количества вакансий в октаэдрических позициях $2\text{M}1+\text{M}3$, которое рассчитывали по формуле (4) на основе интегральных интенсивностей соответствующих полос в ИК-спектре амфиболов. Эти значения приведены в табл. 8. В спектрах большинства образцов присутствуют слабые полосы валентных колебаний H_2O ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$). Только в спектрах образцов 321 и 27053 интенсивность этой полосы велика и сравнима с интенсивностью аналогичных полос в спектрах глубинных слюдов (Никитина и др., 2002). На основе имеющихся данных трудно установить, соответствуют ли эти полосы кристаллогидратной или молекулярной H_2O или имеют иную природу. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Результаты определения заселенности изоморфными катионами кристаллографических позиций в структуре актинолитов и роговых обманок, полученные на основе совокупности мессбауэровских и инфракрасных данных (см. табл. 8), показывают, что для всех исследованных амфиболов, как глубинных, так и поверхностных, характерно следующее:

- катионы двухвалентного железа заселяют только позиции октаэдрической координации;
- трехвалентные катионы (Fe, Al, Ti, Cr) присутствуют в позициях ($2\text{M}1+\text{M}3$) во всех изученных образцах. В образцах с суммарным содержанием $\text{R}_{\text{VI}^{3+}} > 0.27$ трехвалентные катионы входят и в позицию $\text{M}2$. Если отношение $\text{Al}_{\text{VI}^{3+}}/\text{R}_{\text{VI}^{3+}} = 0.44-0.56$ и содержание $\text{Fe}^{3+} > 0.15$ а.е., то катионы Fe^{3+} заселяют позицию $\text{M}2$. Если $\text{Al}_{\text{VI}^{3+}}/\text{R}_{\text{VI}^{3+}} < 0.44$ или $\text{Al}_{\text{VI}^{3+}}/\text{R}_{\text{VI}^{3+}} > 0.56$, а содержание $\text{Fe}^{3+} < 0.15$ а.е., катионы Fe^{3+} находятся в позиции $2\text{M}1 + \text{M}3$;
- вакансии в позициях $2\text{M}1 + \text{M}3$ не характерны и наблюдаются в незначительном количестве только в трех образцах;
- позиции $\text{M}4$, не занятые катионами Ca и Na, заселяются катионами Mg, Mn и Ni;
- позиции А заселены частично, при этом в поверхностных образцах несколько в большей степени, чем в глубинных.

Таким образом, результаты исследования показывают, что актинолиты и низкоглиноземистые роговые обманки, в отличие от железомagneзиальных слюдов (Никитина и др., 2002; Ovchinnikov et al., 2002), не имеют каких-либо существенных различий в их структурном состоянии на глубинах 7900-11350 м и на поверхности.

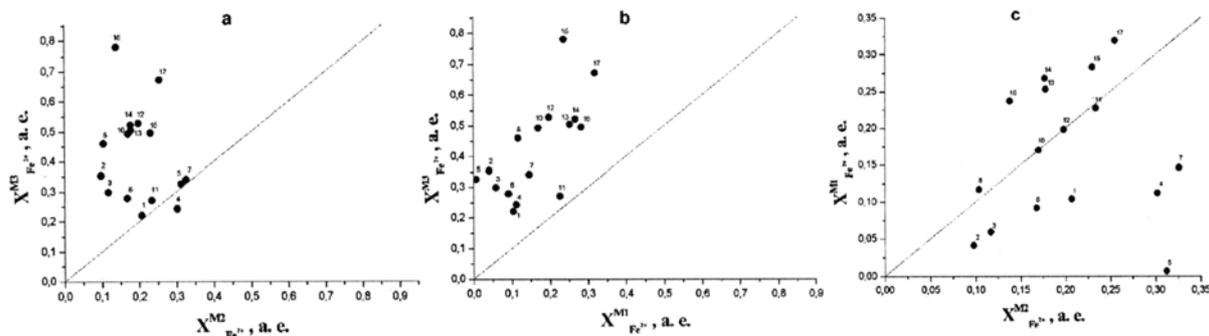


Рис. 3. Распределение Fe^{2+} между октаэдрическими позициями $\text{M}2$ и $\text{M}3$ (а), $\text{M}1$ и $\text{M}3$ (б), $\text{M}2$ и $\text{M}1$ (с) в структуре актинолитов и роговых обманок из амфиболов и кристаллических сланцев архейского комплекса СГ-3 и архейских пород Аллареченского блока. Цифры на рисунке – порядковые номера образцов (см. табл. 1).

Таблица 5. Параметры элементарной ячейки актинолитов и роговых обманок из архейских пород СГ-3 и поверхностных гомологов

Образец	СГ-3						Поверхностные гомологи								
	26524	26633	35899-2	37483	27053	43452	410	275	1034	1176	321	513	934	493	240
a, Å	9.836(3)	9.834(3)	9.831(3)	9.830(2)	9.805(4)	9.830(4)	9.830(3)	9.830(3)	9.850(3)	9.859(3)	9.876(3)	9.821(3)	9.869(3)	9.861(3)	9.841(3)
b, Å	18.064(2)	18.071(2)	18.065(2)	18.066(2)	18.030(2)	18.095(3)	18.059(2)	18.068(2)	18.082(2)	18.109(2)	18.097(2)	18.058(2)	18.090(2)	18.051(2)	18.102(2)
c, Å	5.304(2)	5.302(2)	5.303(2)	5.303(2)	5.285(2)	5.301(3)	5.307(2)	5.293(2)	5.317(2)	5.322(2)	5.326(2)	5.297(2)	5.322(2)	5.314(2)	5.316(2)
β°	104.7(1)	104.7(1)	104.8(1)	104.7(1)	104.94(5)	104.8(1)	104.63(3)	104.74(4)	104.67(4)	104.70(4)	105.02(4)	104.67(4)	104.91(4)	104.96(3)	104.68(4)
V, Å ³	911.4(6)	911.4(6)	910.7(5)	910.9(4)	902.6(6)	911.9(7)	911.6(5)	909.1(6)	916.0(6)	919.0(6)	919.2(6)	908.8(6)	918.1(6)	913.8(5)	916.1(6)

Примечание: в скобках приведены погрешности определения параметров.

Таблица 6. Параметры МС (мм/с), доля (%) закисного железа в октаэдрических позициях и доля (%) окисного железа по данным МС и химического анализа (х.а.) в структуре актинолитов и роговых обманок из пород архейского комплекса СГ-3 и их поверхностных гомологов

	(1-1')-Fe ²⁺ (M3)				(2-2')-Fe ²⁺ (2M1)				(3-3')-Fe ²⁺ (2M2)				(4-4')-Fe ³⁺			Fe ₂ O ₃ /(FeO + Fe ₂ O ₃)	
	КР	ХС	Г	Доля	КР	ХС	Г	Доля	КР	ХС	Г	Доля	КР	ХС	Г	МС	х.а.
26524	2.917	1.233	0.312	42	2.622	1.206	0.340	18	1.914	1.236	0.465	40	0.737	0.398	0.557	11	14
26633	2.694	1.213	0.494	46	2.084	1.298	0.272	10	1.825	1.211	0.549	44	0.402	0.569	0.283	5	8
35899-2	2.892	1.236	0.323	46	2.124	1.279	0.414	18	1.786	1.213	0.310	36	0.871	0.411	0.272	5	8
35967-4	2.878	1.222	0.321	37	2.520	1.208	0.290	17	1.799	1.209	0.359	46	0.580	0.441	0.627	14	8
37483	3.025	1.236	0.334	23	2.651	1.223	0.327	38	1.828	1.233	0.449	39	0.722	0.466	0.410	16	21
27053	2.847	1.246	0.354	40	2.456	1.222	0.370	30	1.705	1.223	0.424	30	0.663	0.499	0.433	17	-
43452	2.863	1.239	0.271	37	2.354	1.283	0.486	37	1.802	1.222	0.436	26	0.904	0.364	0.306	10	21
410	2.921	1.237	0.346	56	2.091	1.194	0.257	13	1.761	1.232	0.263	31	0.764	0.390	0.309	6	-
1176	2.841	1.240	0.303	51	2.443	1.234	0.342	26	1.922	1.173	0.376	23	0.456	0.590	0.313	12	21
1034	2.910	1.238	0.274	42	2.568	1.226	0.350	29	1.958	1.130	0.362	29	0.413	0.614	0.303	8	-
240	2.894	1.245	0.296	37	2.580	1.229	0.415	38	1.925	1.181	0.368	25	0.460	0.598	0.341	12	13
934	2.833	1.237	0.337	51	2.438	1.212	0.344	31	1.983	1.158	0.356	18	0.466	0.599	0.386	15	18
321	2.831	1.236	0.291	37	2.512	1.223	0.334	35	1.860	1.269	0.542	28	0.710	0.483	0.339	21	24
275	2.945	1.245	0.260	35	2.635	1.237	0.326	23	1.804	1.219	0.328	42	0.557	0.526	0.471	11	18
493	2.846	1.235	0.282	33	2.541	1.232	0.341	37	2.015	1.180	0.471	30	0.471	0.596	0.384	12	-
513	2.832	1.232	0.320	42	2.371	1.216	0.739	20	1.833	1.214	0.320	39	0.500	0.735	0.371	8	14

Примечание: химические анализы образцов 27053, 410, 1034, 493 выполнены микронзондовым методом.

Таблица 7. Распределение Fe²⁺ по неэквивалентным позициям в структуре актинолитов и роговых обманок по данным МС

Образец	СГ-3							Поверхностные гомологи								
	35899-2	43452	26633	27053	37483	26524	35967-4	410	1176	1034	240	934	321	275	493	513
X _{Fe2+} ^{M3}	0.298	0.505	0.326	0.528	0.271	0.341	0.243	0.354	0.460	0.493	0.522	0.780	0.673	0.279	0.496	0.221
X _{Fe2+} ^{M1}	0.059	0.253	0.007	0.198	0.227	0.146	0.112	0.041	0.117	0.170	0.268	0.237	0.319	0.092	0.283	0.104
X _{Fe2+} ^{M2}	0.117	0.178	0.312	0.198	0.234	0.326	0.302	0.098	0.104	0.170	0.177	0.138	0.255	0.168	0.230	0.207
Fe ³⁺	0.033	0.136	0.002	0.041	0.032	0.090	0.096	0.002	0.013	0.007	0.021	0.243	0.435	0.088	0.025	0.042

Таблица 8. Распределение изоморфных катионов (в ат. ед.) в структуре актинолитов и роговых обманок по данным мессбауэровской и ИК-спектроскопии

Катион	Образец																
	26524	26633	27053	35899-2	35967-4	37483	43452	513	410	275	1176	1257 ¹	1034	240	493	934	321
2M1+M3																	
Fe ²⁺	0.487	0.333	0.924	0.415	0.355	0.725	1.010	0.276	0.436	0.473	0.694	0.807	0.833	1.058	1.062	1.254	1.310
Mg	2.262	2.580	1.782	2.353	2.277	1.928	1.647	2.488	2.453	2.258	1.918	2.030	1.966	1.732	1.776	1.415	1.488
Fe ³⁺	0.090	0.034	0.000	0.033	0.096	0.000	0.136	0.042	0.037	0.088	0.111	0.000	0.092	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.136	0.030	0.203	0.199	0.272	0.286	0.207	0.114	0.003	0.169	0.209	0.163	0.109	0.098	0.119	0.318	0.120
Ti	0.009	0.003	0.047	0.000	0.000	0.061	0.000	0.029	0.004	0.012	0.037	0.000	0.000	0.091	0.037	0.013	0.000
Cr	0.016	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.067	0.000	0.031	0.000	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000
Σ _{кат}	3.000	3.000	2.954	3.000	3.000	3.000	3.000	2.949	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	2.918
Vac	0.000	0.000	0.044	0.000	0.000	0.000	0.000	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.082
2M2																	
Fe ²⁺	0.326	0.312	0.396	0.233	0.302	0.468	0.355	0.255	0.196	0.325	0.207	0.293	0.341	0.353	0.460	0.275	0.509
Mg	1.674	1.675	0.716	1.724	1.645	1.248	1.505	1.745	1.804	1.675	1.741	1.451	1.561	1.329	0.728	1.312	0.484
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.244	0.000	0.000	0.205	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.184	0.000	0.173	0.205	0.243	0.435
Al	0.000	0.000	0.644	0.000	0.000	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000	0.052	0.000	0.000	0.145	0.399	0.050	0.411
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.117	0.000	0.000	0.000	0.000	0.052	0.059	0.000	0.154	0.094	0.161
Cr	0.000	0.000	0.000	0.043	0.040	0.017	0.023	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.039	0.000	0.021	0.026	0.000
Mn	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ _{кат}	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.982	2.000	2.000
2M4																	
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.066	0.000	0.016	0.187	0.221	0.180	0.080	0.261	0.146	0.260	0.356	0.291	0.057	0.158	0.000	0.048	0.009
Mn	0.028	0.016	0.019	0.030	0.017	0.022	0.032	0.018	0.020	0.027	0.022	0.024	0.019	0.028	0.000	0.018	0.041
Ni	0.012	0.010	0.000	0.016	0.000	0.009	0.050	0.000	0.000	0.000	0.010	0.011	0.000	0.012	0.000	0.006	0.000
Ca	1.840	1.848	1.808	1.695	1.659	1.635	1.836	1.721	1.751	1.713	1.612	1.605	1.833	1.683	1.938	1.873	1.873
Na	0.054	0.068	0.157	0.072	0.103	0.154	0.002	0.000	0.083	0.000	0.000	0.069	0.091	0.119	0.062	0.055	0.077
K	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ _{кат}	2.000	1.972	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
A																	
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.075	0.000	0.011	0.054	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.061	0.000	0.193	0.165	0.065	0.103	0.201	0.075	0.307	0.103	0.502	0.343	0.408	0.242	0.480	0.258	0.326
K	0.027	0.000	0.019	0.050	0.034	0.020	0.024	0.020	0.007	0.016	0.070	0.018	0.027	0.046	0.136	0.142	0.219
Σ _{кат}	0.088	0.000	0.212	0.215	0.099	0.123	0.225	0.170	0.314	0.130	0.626	0.361	0.435	0.288	0.616	0.400	0.545

Примечание: заселенность позиций определена методом ИК-спектроскопии.

4. Выводы

1) Установлена стехиометричность состава глубинных и поверхностных амфиболов. Катионные вакансии в октаэдрических позициях присутствуют лишь в редких образцах и в незначительном количестве. Наличие кристаллогидратной воды в структурах амфиболов на данном этапе исследований не подтверждено.

2) В структуре большинства исследованных амфиболов наблюдается высокая степень деформации элементарной ячейки, удлинение ее по оси "с".

3) В структуре как глубинных, так и поверхностных образцов установлена высокая и приблизительно одинаковая степень дальней упорядоченности Fe^{2+} и других катионов. При этом схемы заселения октаэдрических позиций M1, M2 и M3 несколько различаются: $Fe(M3) > Fe(M2) \geq Fe(M1)$ – для глубинных образцов и $Fe(M3) > Fe(M1) > Fe(M2)$ – для поверхностных.

4) Мессбауэровские данные свидетельствуют, что в структуре как глубинных, так и поверхностных образцов степень окисленности железа варьирует от 5 до 20 %.

5) Актинолиты и низкоглиноземистые роговые обманки не имеют каких-либо отчетливых различий в их структурном состоянии на глубинах 7900-11350 м и на поверхности.

Литература

- Ernst W.G. Synthesis and stability relations of ferrotremolite. *Amer. J. Sci.*, v.264, p.37-65, 1966.
- Leake B.E. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the commission on new minerals and mineral names of the international mineralogical association. *Proc. RMS.*, N 6, 1997.
- 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. *Mineralog. Mag.*, v.66(4), p.491-512, 2002.
- Papike J.J., Malcolm Ross, Joan R. Clark. Crystal-chemical characterization of clino-amphiboles based on five new structure refinements. *Mineralogical Society of America Special Publication*, N 2, 1969.
- 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., Division de Ciencias CSIC, Madrid*, p.89-98, 1972.
- Skogby H., Annersten H. Temperature dependent Mg-Fe-cation distribution in actinolite-tremolite. *N.Jb. Miner. Mh.*, N 5, p.193-203, 1985.
- Skogby H., Ferrow E. Iron distribution and structural order in syntetic calcic amphiboles studied by Mössbauer spectroscopy and HRTEM. *Amer. Mineralogist.*, v.74, p.360-366, 1989.
- Strens R.G.J. The common chain, ribbon and ring silicates. In: *"The Infrared Spectra of Minerals"*. London, p.305-330, 1974.
- Лapidес И.Л., Валетов Т.А. Упорядоченность катионов в амфиболах. М., Наука, 124 с., 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 апоультрамафитов и мафитов архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины и их гомологов на поверхности. *ЗВМО*, № 3, с.23-44, 2002.
- Никитина Л.П., Яковлева А.К., Яковлев Ю.Н., Овчинников Н.О., Бабушкина М.С., Чернова О.Г., Гойло Э.А. Реальные структуры куммингтонитов и актинолитов из амфиболитов архейского комплекса Кольской сверхглубокой. *Сб. Результаты изучения глубинного вещества и физических процессов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины до глубины 12261 м. Апатиты, КНЦ РАН*, 2000.
- Пономарев Б.Г., Лapidес И.Л. ИК-спектры гидроксила в слоистых силикатах: вакансии в биотитах. *Минерал. журн.*, № 1, с.78-82, 1990.
- Христофоров К.К., Никитина Л.П., Крижанский Л.М. Распределение железа в структурах кальциевых амфиболов по данным мессбауэровской спектроскопии. *Докл. АН СССР*, т.210, № 4, с.931-934, 1973.