

И. И. КУПРИЯНОВА, Т. И. ГЕТМАНСКАЯ, А. П. ЖУХЛИСТОВ,
Л. С. СОЛНЦЕВА, А. В. ПОЛОСИН

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СЛЮД РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В грейзеновых месторождениях бериллия, олова и вольфрама наблюдается большое разнообразие слюд. Изучение зависимости их состава и структурных особенностей от условий генезиса может выявить дополнительные поисково-оценочные критерии редкометальных месторождений. Основой исследования послужило сопоставление генетических, химических и структурных данных. Последние были получены в результате анализа электронограмм от текстур, снятых на высоковольтном электронографе ИГЕМ АН СССР, которые больше всего подходят для идентификации политипных модификаций, оценки совершенства структур и выявления их тонких различий.

Широкие вариации химического состава слюд указанных месторождений послужили предпосылками для выяснения некоторых вопросов изоморфизма в группе слюд. Были проведены также исследования слюд ИК-методами Мессбауэра и ИК-спектроскопии для получения данных о степени ди- и триоктаэдричности слюд и характере распределения изоморфных катионов по разным структурным позициям.

Химический состав слюд и его зависимость от условий генезиса. В грейзеновых месторождениях бериллия, олова и вольфрама широко распространены мусковиты, протолитиониты и биотит-флогопиты.

Составы изученных слюд детально представлены в табл. 1, 2 и нанесены на треугольные диаграммы по соотношению атомных процентов кремния, суммы трехвалентных ионов (R^{3+}), суммы двухвалентных ионов и лития ($R^{2+} + Li$) и соотношению лития, двух- и трехвалентных катионов (рис 1). Примечательной особенностью исследованного материала является наличие, помимо типичных мусковитов, своеобразных слюд, которые с большим или меньшим правом можно условно обозначить как Fe-, Mg- или Li-мусковиты. Они характеризуются примерно такими же пределами замещения Si на Al в тетраэдрах, как в мусковитах, и частичным замещением Al в октаэдрах переменными количествами Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Li, так что сумма октаэдрических катионов (Y) несколько превышает число 2, в связи с чем отрицательный заряд октаэдрической сетки (g_0) существенно меньше, чем у фенгитов. Эти образцы в свою очередь можно подразделить на две-три группы (см. табл. 2), различающиеся относительными количествами Fe, Mg, Li.

Для тех образцов, которые отличаются более высоким содержанием октаэдрического Al, применение термина «мусковит» (с соответствующей добавкой Fe-, Mg-, Li-) представляется вполне правомерным, так как понятие «мусковит» ассоциируется с Al в качестве преобладающего октаэдрического катиона в условиях малого заряда октаэдрической сетки и преобладания калия среди межслоевых катионов. В противоположность этому образцы со значительно более низким (порядка 1,0) содержанием октаэдрических катионов Al и более высоким содержанием Fe (0,7—1,0) при общем количестве октаэдрических катионов заметно выше двух (обр. КТ-16, Сар-43) по своему составу и структурно-минералогическим особенностям выходят за рамки существующих классификационных схем

Таблица 1. Химический состав слюд * (вес.%)

Оксид	Мусковиты						Fe-Mg-мусковиты						Фенгиты		Ди-три-слоуды		
	C-273	Боев.	Cr-33-48	C-294	МА-206	Д-240	C-527	34-63	ВВ-5	КВ-СЗ-3	КО-13	Ш-568	34-556	Ш-703	427	КТ-16	Сар-43
SiO ₂	46,20	45,72	43,96	43,38	46,60	45,54	44,78	47,12	46,26	44,78	46,38	44,80	46,94	47,00	53,52	41,24	44,48
Al ₂ O ₃	36,19	35,09	35,79	34,94	33,16	32,91	29,61	28,31	30,74	30,60	27,81	28,00	27,37	24,30	22,18	21,43	22,19
TiO ₂	0,08	0,03	0,02	0,01	0,30	0,21	0,13	0,19	0,38	0,29	0,22	0,054	0,11	—	0,16	0,05	0,16
Fe ₂ O ₃	0,95	1,14	0,35	1,70	0,88	0,88	2,29	0,62	1,20	1,87	0,67	1,90	0,01	2,72	2,22	3,26	4,85
FeO	0,54	—	—	1,23	1,52	3,22	4,62	1,48	1,64	2,06	6,16	6,08	2,73	4,22	0,46	12,32	7,98
MgO	0,07	1,12	0,25	0,21	1,12	0,62	0,24	4,88	2,64	2,05	0,34	0,23	6,06	0,89	3,52	0,95	0,68
CaO	0,10	0,09	—	0,48	0,39	0,16	0,83	0,10	0,11	0,10	0,96	0,42	0,31	1,64	—	2,19	1,58
MnO	0,27	—	0,70	0,21	0,09	0,32	0,25	0,096	0,12	0,20	1,49	0,60	0,10	0,40	0,34	0,46	0,75
Mn ₂ O	0,30	0,40	0,40	0,27	0,50	0,50	0,35	0,83	0,83	0,50	0,90	0,20	0,73	—	0,34	0,45	0,09
K ₂ O	10,20	9,74	12,00	10,58	10,50	10,00	10,00	9,33	9,83	10,00	10,31	10,00	9,96	11,20	11,27	9,67	9,79
Li ₂ O	0,064	0,017	0,31	0,048	0,10	0,30	0,24	0,65	0,40	0,50	0,40	0,73	0,73	0,57	0,096	0,60	0,68
Rb ₂ O	0,20	—	—	0,16	0,14	0,26	0,19	0,39	0,28	0,41	—	0,38	0,33	—	0,30	0,60	0,41
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0,0195	0,0095	0,0105	—	—	0,018	—	0,02	0,03	0,02
H ₂ O ⁻	0,02	—	—	0,52	0,34	0,24	0,98	0,34	0,73	0,20	—	0,60	0,75	—	—	—	0,10
H ₂ O ⁺	5,08	4,79	4,00	4,26	4,20	4,18	5,02	3,54	4,84	5,04	3,18	3,28	2,50	4,80	4,82	5,70	3,93
F	0,56	0,74	0,70	0,89	0,56	1,35	2,59	3,11	1,92	2,22	2,50	3,77	1,40	2,60	0,89	2,08	3,40
Σ	100,82	98,88	98,48	98,89	100,40	100,69	102,12	100,91	101,93	100,73	101,32	101,04	100,05	100,34	100,14	101,03	101,09
O=F ₂	-0,23	-0,31	-0,29	-0,37	-0,24	-0,57	-1,09	-1,31	-0,81	-0,93	-1,05	-1,58	-0,26	-1,09	-0,37	-0,87	1,43
Σ	100,59	98,57	98,19	98,52	100,16	100,12	101,03	99,60	101,12	99,80	100,27	99,46	99,79	99,25	99,77	100,16	99,66
Автор	Сырицо Л. Ф., 1966	Шацкая В. Т. (Нови- кова, Шац- кая, 1967)	Аюлдинов В. Н., 1968 г.	Гетманская Т. И. (Вруб- левская и др., 1974)	»	»	»	Куприянова И. И.	»	»	Борилсва, 1964	Гетманская Т. И.	»	»	»	Кузнецова И. И.	Гетманская Т. И.
Аналитик				Студнева Л. П., Черепнина В. И.	Студнева Л. П., Колмаши- кова А. И.	»	»	Студнева Л. П., Черепнина В. И.	Беласина В., Шурыгина И. И.	»	»	Студнева Л. П., Колмаши- кова А. И.	Кузнецова И. И.	Столяркова Т. И.	Шурсова С. П.	Колотни- нова А. А.	

* Цифры, отмеченные двумя звездочками, относятся к месторождению Урала.

Таблица 1 (окончание)

Окислы	Протолитиониты					Флогопиты							Биотиты			
	Ш-694	186	У20-20	Ш-497	Ш-454	34-116	ВВ-4	34-47а	34-6	34-38	105-11	Зшт-15	70 **	710 **	У-1447	
SiO ₂	41,38	43,30	40,67	40,34	37,79	41,74	41,56	42,05	45,12	40,56	39,50	40,80	34,40	36,00	35,34	
Al ₂ O ₃	24,63	21,20	22,46	22,50	20,90	12,20	14,24	15,54	10,56	14,72	16,41	15,80	12,80	12,90	15,67	
TiO ₂	0,19	0,98	0,37	—	0,50	0,12	0,60	0,44	0,047	0,93	1,75	0,80	10,20	5,40	1,18	
Fe ₂ O ₃	0,70	2,32	Не обн.	2,93	0,96	0,57	1,11	Не обн.	0,58	1,86	3,35	2,14	4,81	4,50	4,52	
FeO	13,20	11,14	13,82	12,40	17,36	4,54	5,34	7,62	6,64	6,25	9,49	11,68	11,15	13,23	26,25	
MgO	0,22	0,33	2,08	2,79	0,42	22,95	18,94	16,59	21,86	18,44	17,35	16,08	9,44	11,85	1,30	
CaO	0,31	0,14	0,98	0,80	—	0,30	0,11	0,30	1,56	0,39	0,71	Не обн.	4,60	2,42	0,57	
MnO	1,40	2,21	1,48	0,20	1,63	0,12	0,34	0,39	0,225	0,25	0,18	0,27	1,28	1,28	0,14	
Mn ₂ O	0,20	0,58	0,19	0,69	0,45	0,95	0,38	0,38	0,49	0,38	0,16	0,27	0,53	0,63	0,15	
K ₂ O	10,0	9,74	9,89	10,74	9,68	9,43	9,50	9,82	7,84	9,00	7,21	8,12	5,57	6,55	9,44	
Li ₂ O	1,85	2,46	2,20	1,97	1,82	0,49	0,95	1,10	0,62	0,90	0,39	0,26	0,15	0,226	0,26	
Rb ₂ O	0,51	0,60	—	—	0,56	—	0,31	0,50	0,039	0,35	0,22	0,33	0,058	0,084	0,47	
Cs ₂ O	—	0,067	—	—	0,015	—	0,024	0,047	0,007	0,058	0,05	0,063	0,0026	0,0026	—	
H ₂ O ⁻	0,30	—	—	—	0,45	—	1,20	0,13	—	0,15	—	—	—	—	0,24	
H ₂ O ⁺	2,39	1,02	4,44 **	0,63	5,26	3,33 **	1,98	2,59	1,18 **	2,40	2,24 **	0,96 **	2,69	2,91	4,10 **	
F	4,50	4,87	3,39	6,50	4,01	3,25	6,24	4,58	6,80	5,93	1,96	3,46	2,44	2,09	0,60	
Σ	101,78	100,96	101,37	102,49	101,81	99,99	102,82	102,08	103,58	102,57	100,97	101,03	100,12	100,07	100,23	
O=F ₂	-1,89	-2,04	-1,43	-2,73	-1,69	-1,36	-2,63	-1,92	-3,86	-2,50	-0,82	-1,46	-1,02	-0,87	-0,25	
Σ	99,88	98,92	99,94	99,76	100,12	98,63	100,19	100,16	99,62	100,07	100,15	99,57	100,10	99,20	99,98	
Автор	»	Симонова Л. И.	Курлянова И. И.	Гегманская Т. И.	»	Курлянова И. И.	»	»	»	»	»	»	Симонова Л. И.	»	Беспалько Н. А. 1970 г.	
Аналитик	Студнева Л. П., Коломни- цова А. И.	Наклинас Е. А.	Дорофеева К. А.	Столярова Т. И.	Пурусова С.	Алфеева Г. И., Яшина Р. П., Коломни- цова А. И.	Беласина В. Р., Шургина И. И.	Паньча Л. М., Коломни- цова А. И.	ХАЛ ВНИИСИМС	Беласина В. Р., Шургина И. И.	ХАЛ ВНИИСИМС	ХАЛ ВНИИСИМС	Наклинас Е. М.	Наклинас Е. М.		

Таблица 2

Формульные количества и структурная характеристика слюды

Образец	Номер образца	Si	Al _T	Ti	Al _o	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	Li	Y	K	
Мусковит	C-273	3,07	0,93	—	1,90	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	2,03	0,87	
	Боев	3,08	0,92	0,001	1,86	0,06	—	—	0,12	0,004	2,04	0,84	
	Ст-33-4	3,00	1,00	0,001	1,88	0,02	—	0,04	0,02	0,08	2,04	1,04	
	C-294	2,99	1,01	—	1,83	0,09	0,07	0,01	0,02	0,01	2,03	0,93	
	МА-206	3,16	0,84	0,02	1,73	0,04	0,09	0,01	0,11	0,03	2,03	0,91	
	Д-240	3,09	0,91	0,01	1,72	0,04	0,18	0,02	0,06	0,08	2,11	0,87	
Fe-мусковит	C-527	3,15	0,85	0,01	1,60	0,12	0,27	0,01	0,02	0,07	2,10	0,90	
	Mg-	34-63	3,20	0,80	0,01	1,46	0,03	0,08	0,01	0,49	0,18	2,26	0,81
	Mg-Fe-	ВВ-5	3,14	0,86	0,02	1,60	0,06	0,09	0,01	0,27	0,11	2,16	0,85
	Mg-Fe-	Кв-СЗ-3	3,10	0,90	0,01	1,59	0,10	0,12	0,01	0,21	0,14	2,18	0,88
	Fe-	КО-13	3,20	0,80	0,01	1,46	0,04	0,36	0,08	0,04	0,11	2,10	0,90
	08	И-Fe-	Ш-568	3,16	0,84	—	1,49	0,10	0,36	0,04	0,02	0,21	2,22
Li-Mg-		34-556	3,18	0,82	—	1,36	—	0,15	0,01	0,61	0,20	2,33	0,86
Li-фенгит		Ш-703	3,33	0,67	—	1,36	0,15	0,25	0,02	0,09	0,16	2,03	1,01
Фенгит		427	3,61	0,39	0,01	1,38	0,11	0,03	0,02	0,36	0,03	1,94	0,97
Ди-три-слюды		Сар-43	3,22	0,78	0,01	1,12	0,26	0,48	0,04	0,08	0,20	2,19	0,90
КТ-16		3,10	0,90	0,02	0,99	0,18	0,78	0,03	0,10	0,18	2,28	0,92	
Протолигионит	Ш-694	3,01	0,99	0,01	1,12	0,04	0,80	0,09	0,02	0,54	2,62	0,93	
	186	3,11	0,89	0,11	0,90	0,12	0,66	0,14	0,07	0,71	2,67	0,89	
	У-20-20	3,01	0,91	0,02	0,94	—	0,85	0,01	0,23	0,65	2,76	0,93	
	Ш-497	2,94	1,06	—	0,88	0,16	0,76	0,11	0,30	0,58	2,69	1,00	
	Ш-454	2,94	1,06	0,03	0,86	0,06	1,13	0,01	0,05	0,57	2,81	0,96	
	34-116	3,02	0,98	—	0,06	0,03	0,28	0,02	2,34	0,07	2,79	0,89	
Флогопит	ВВ-4	3,00	1,00	0,07	0,21	0,06	0,32	0,02	2,04	0,28	3,00	0,87	
	34-47а	3,03	0,97	0,02	0,34	—	0,46	0,02	1,78	0,32	2,94	0,90	
	34-6	3,20	0,80	—	0,09	0,03	0,40	0,02	2,32	0,18	3,03	0,71	
	34-38	2,94	1,06	0,05	0,20	0,10	0,38	0,02	1,99	0,26	3,00	0,83	
	105-11	2,80	1,20	0,09	0,18	0,18	0,56	0,01	1,84	0,11	2,97	0,66	
	Зшт-15	2,94	1,06	0,04	0,29	0,12	0,64	0,02	1,73	0,08	2,92	0,75	
Биотит	701	2,68	1,32	0,24	0,04	0,33	0,84	0,10	1,27	0,06	2,88	0,64	
	710	2,76	1,24	0,12	0,02	0,28	0,92	0,09	1,46	0,08	2,97	0,70	
	Сидерофиллит	У-1447	2,84	1,16	0,07	0,33	0,28	1,76	0,01	0,16	0,08	2,69	0,97

Таблица 2 (окончание)

Образец	Номер образца	Na	Ca	X	OH	F	$-q_T$	$-q_0$	Политип	$b_{расч.}$ Å	$b_{электр.}$ $b_{эксп.}$ Å	$b_{рент.}$ $b_{эксп.}$ Å	$b_{примес.}$ Å
Мусковит	C-273	0,04	0,01	0,93	1,88	0,12	0,93	0,02	$2M_1$	9,01	9,00		
	Боев	0,06	—	0,90	1,84	0,16	0,92	0,09	$2M_1$	9,01	8,99		
	Cr-33-4	0,05	—	1,09	1,85	0,15	1,00	0,09	$2M_1$	9,03	8,96	8,96	9,16
	C-294	0,04	0,03	1,00	1,76	0,24	1,01	0,05	$2M_1$	9,03	8,96		
	МА-206	0,07	0,03	1,01	1,88	0,12	0,84	0,18	$2M_1$	9,03	9,02		
	Д-240	0,07	0,01	0,95	1,71	0,29	0,91	0,08	$2M_1$	9,03	8,99		9,21
Fe-мусковит	C-527	0,05	0,04	0,99	1,46	0,54	0,85	0,23	$2M_1$	9,05	9,02		
	Mg-	34-63	0,11	—	0,92	1,34	0,67	0,80	$2M_1$	9,04	9,00	9,04	
Mg-Fe-	ВВ-5	0,11	0,01	0,97	1,69	0,41	0,86	0,09	$2M_1$	9,04	9,03		
Mg-Fe-	Кв-СЗ-3	0,07	—	0,95	1,52	0,48	0,90	0,07	$2M_1$	9,04	9,03		
Fe-	КО-13	0,12	0,07	1,09	1,46	0,54	0,80	0,39	$2M_1$	9,05	9,04		
Li-Fe-	Ш-568	0,03	0,03	0,96	1,16	0,84	0,84	0,42	$2M_1 \approx 3T$	9,06	9,05		
Li-Mg-	34-556	0,10	—	0,96	1,12	0,58	0,82	0,18	$2M_1$	9,06	9,04	9,06	
Li-фенгит	Ш-703	—	0,12	1,13	1,42	0,58	0,67	0,59	$2M_1$	9,05	9,04		
Фенгит	427	0,05	—	1,02	1,81	0,19	0,39	0,64	$2M_1 > 2M_2$	9,01	8,97 ($2M_1$) 5,18 ($2M_2$)		
Ди-три-слюды	Сар-43	0,01	0,12	1,03	1,23	0,77	0,78	0,42	$1M$	9,08	9,10		9,00
	КТ-16	0,06	0,18	1,16	1,50	0,50	0,90	0,31	$1M$	9,12	9,11		8,97
	Ш-694	0,03	0,02	0,98	0,97	1,03	0,99	0,12	$1M (3T) > 2M_1$	9,13	9,17		8,94; 9,00; 9,07
Протолитионит	186	0,08	0,02	0,99	0,88	1,12	0,89	0,13	$1M$	9,13	9,14		
	У-20-20	0,03	0,08	1,04	1,21	0,79	0,99	0,15	$3T$	9,15	9,13	9,156	
	Ш-497	0,10	0,06	1,16	0,63	1,37	1,06	0,16	$1M (3T)$	9,16	9,19		8,04; 9,00
	Ш-454	0,06	—	1,02	1,01	0,99	1,06	-0,03	$2M_1 > 1M (3T)$	9,105	8,99		
Флогопит	34-116	0,14	0,01	1,04	0,80	0,91	0,98	0,40	$1M (3T)$	9,19	9,14	9,186	
	ВВ-4	0,05	—	0,92	0,68	1,42	1,00	-0,13	$1M (3T)$	9,20	9,14		
	34-47a	0,06	0,02	0,98	0,96	1,04	0,97	0,04	$2M_1$	9,19	9,16	9,162	
	34-6	0,07	—	0,78	0,22	1,78	0,80	0,00	$1M (3T)$	9,175	9,15	9,174	
	34-38	0,05	0,02	0,90	0,64	1,36	1,06	-0,14	$1M (3T)$	9,20	9,18		
	105-11	0,02	0,05	0,73	0,53	0,44	1,20	-0,34	$1M (3T)$	9,21	9,21		
	Зшт-15	0,04	—	0,79	0,23	0,79	1,06	-0,24	$1M (3T)$	9,20	9,20		
Биотит	701	0,09	—	0,73	—	0,70	1,32	-0,60	$1M (3T)$	9,25	9,22		
	710	0,10	—	0,80	—	0,54	1,24	-0,42	$1M (3T)$	9,25	9,21		
Сидерофиллит	У-1447	0,02	0,05	1,04	1,84	0,16	1,16	0,03	$1M$	9,27	9,23		

* $b_{расч} = 8,845 + 0,099K + 0,062Mg + 0,107Fe^{2+} + 0,077Fe^{3+} + 0,166Ti + 0,08Al_T + 0,036Li$.

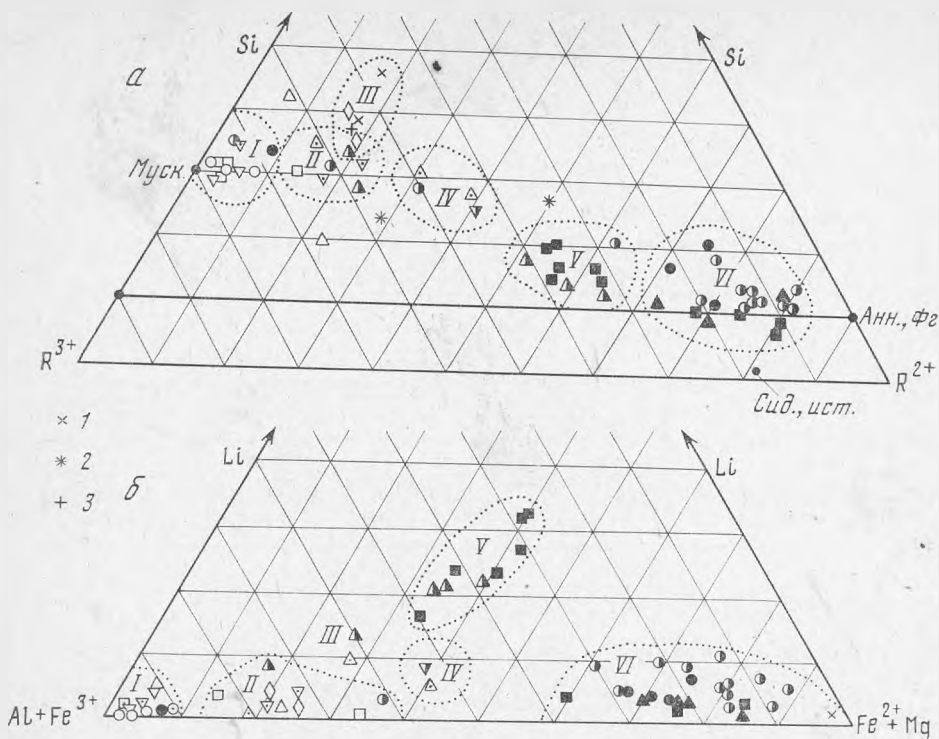


Рис. 1. Треугольные диаграммы состава слюд по соотношению атомных процентов кремния (Si): суммы трехвалентных ионов (Fe^{3+}) и суммы двухвалентных ионов лития (R^{2+}) (а) и по соотношению атомных процентов лития, трехвалентных и двухвалентных катионов (б)

I — мусковиты; II — Fe-Mg-мусковиты и фенгиты; III — Li-фенгиты; IV — ди-три-слюды; V — протолитиониты; VI — биотиты и флогопиты. Разные знаки обозначают слюды различных месторождений

и, по-видимому, заслуживает отдельного названия. В настоящей работе для них принято условное обозначение «малолитиевых ди-три-слюд». Е. П. Соколова, Л. Ф. Сырицо, М. Л. Зорина (1974) характеризуют подобные слюды как промежуточные.

Л. П. Ермилова (1964) ранее описала аналогичную слюду и отнесла ее к сидерофиллиту. Однако вряд ли это справедливо, так как сидерофиллит (Дир, Хауи, Зусман, 1966) характеризуется типично триоктаэдрическими слоями и повышенным числом ($>1,0$) ионов Al, замещающих Si в тетраэдрах.

Как видно из табл. 2, рассматриваемые ди-три-слюды имеют следующие отличительные особенности: а) малое содержание Al (по сравнению с мусковитами); б) избыточное содержание октаэдрических катионов (величина $y \geq 2,2$); в) количество Al, близкое к 1,0; г) значительный отрицательный заряд октаэдрической сетки; д) относительно низкое содержание Li ($\sim 0,2$) по сравнению с широко известными литиевыми ди-три-октаэдрическими слюдами.

В исследованных месторождениях встречаются также образцы, которые с достаточным основанием можно отнести к фенгиту (обр. 427, Ш-703), так как они характеризуются пониженным количеством Al, высоким отрицательным зарядом октаэдрической сетки ($> 0,4$), но пониженным ($< 0,8$) — для тетраэдрической сетки. В отличие от литиевых фенгитов (Коваленко и др., 1971) и упомянутых ди-три-слюд, они являются практически диоктаэдрическими ($Y \approx 2$).

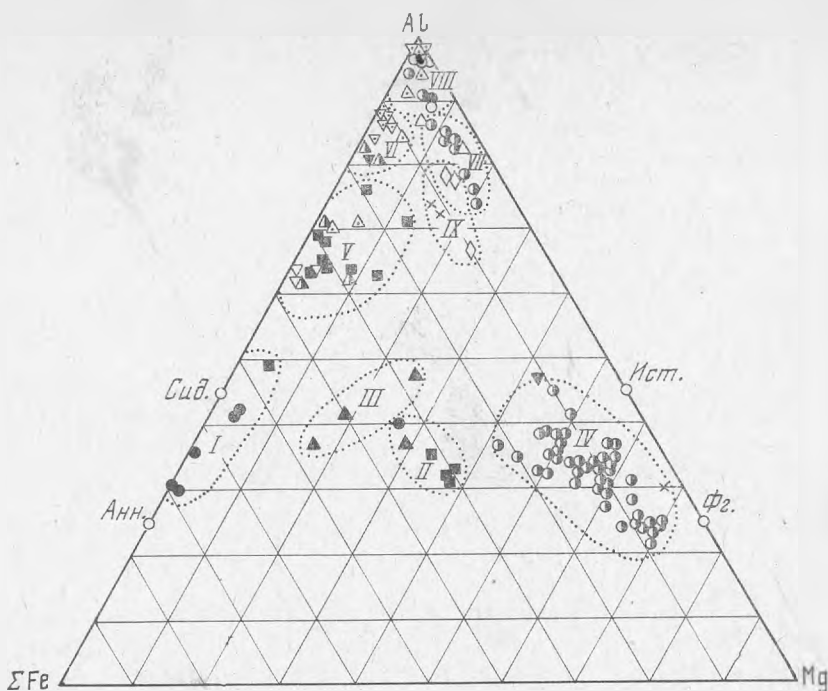


Рис. 2. Треугольная диаграмма состава слюд по соотношению атомных процентов алюминия, суммарного железа и магния

I — сидерофиллиты и лепидомеланы из месторождений формации щелочных метасоматитов; II — биотиты из гранитов и гранодиоритов; III — биотиты из месторождений ранней стадии отложения среди гранодиоритов; IV — флогопиты из месторождений ранней стадии отложения среди ультраосновных и основных пород; V — протолитиониты и ди-три-слюды; VI — мусковиты из месторождений ранней стадии отложения и кислотного выщелачивания (ранние генерации); VII — мусковиты из месторождения ранней стадии выщелачивания среди ультраосновных пород; VIII — мусковиты из месторождений поздней стадии отложения и кислотного выщелачивания (поздние генерации); IX — фенгиты и сколиты

Распределение катионов по структурным позициям согласно табл. 2 показывает, что изоморфные замещения в ди- и ди-триоктаэдрических слюдах представляют собой комбинацию двух схем: 1) R^{3+} на R^{2+} , с одновременным уменьшением степени замещения Si^{4+} на Al_T и 2) $2R^{3+}$ на $3R^{2+}$, без изменения состава тетраэдрической сетки. Первая схема преобладает в фенгитах, вторая — в ди-три-слюдах.

Образцы слюд, представленные в нижней части табл. 2, по своим структурно-химическим особенностям находятся по другую сторону пробела, разделяющего ди- и триоктаэдрические слюды. Для протолитионитов величина Y лежит в интервале $2,6 < Y \leq 2,8$. Пониженным значениям Y характеризуется и сидерофиллит, в связи с чем его октаэдрический заряд близок к нулю. Для нескольких образцов флогопита и биотита получены аномальные значения зарядов сеток, однако это может быть следствием наличия примесей и отдельных погрешностей химического анализа.

Состав слюд закономерно зависит от типа месторождений. На диаграмме $Al - \Sigma Fe - Mg$, построенной с учетом литературных данных (рис. 2), можно выделить несколько групп слюд, имеющих свою специфику по составу и генезису.

I. Наиболее железистые слюды ряда сидерофиллит-аннит характерны для бериллиевых месторождений формации щелочных метасоматитов. В составе этих слюд соотношение между железом и алюминием определяется положением породы в метасоматической колонке. В породах внешних зон наблюдается аннит. По мере развития метасоматического (рудного)

процесса слюды обогащаются алюминием вплоть до сидерофиллита, слагающего сидерофиллитовые грейзены во внутренних зонах.

II. Биотиты из гранитных магматических пород содержат приблизительно одинаковое количество железа и магния, промежуточное положение они занимают и по содержанию алюминия.

Состав триоктаэдрических слюд из грейзенов ранней стадии отложения (группы III—V) определяется тремя факторами: влиянием вмещающих пород, расстоянием от материнского массива и петрохимическим типом интрузива. В грейзенах, залегающих за пределами гранитных массивов, слюды представлены биотитом и флогопитом.

III. Биотиты из грейзенов ранней стадии отложения, развивающихся в гранодиоритах, обогащены алюминием по сравнению с магматическими биотитами.

IV. Слюды из грейзенов ранней стадии отложения по ультраосновным породам варьируют от флогопита до истонита. При сопоставлении слюд из разных зон метасоматической колонки устанавливается их обогащение в процессе грейзенизации глиноземом, железом, кремнием, литием и обеднение магнием.

Таким образом, состав слюд в треугольнике биотит — истонит — флогопит колеблется в зависимости от соотношения железа, магния и глинозема во вмещающих породах.

V. Протолитиониты распространены на месторождениях, связанных с литий-фтористыми гранитами, залегающими в породах гранитного состава или в экзоконтактной зоне среди известняков и скарнов. Для месторождений, связанных с обычными лейкократовыми гранитами, протолитиониты не характерны. По мере перехода от ранних стадий к более поздним стадиям минералообразования на месторождениях этого типа протолитионит сменяется Li = Fe-мусковитом, а затем литийсодержащим мусковитом, т. е. постепенно слюды обедняются железом и литием и обогащаются алюминием.

Ди-три-слюды, в отличие от протолитионита, характерны для кварцевых и полевошпат-кварцевых жил на месторождениях, формирование которых сопряжено со стадией кислотного выщелачивания, в связи с лейкократовыми гранитами без ярко выраженной литий-фтористой специализации.

Мусковит является обычным минералом на месторождениях всех трех стадий грейзенового процесса. В высокотемпературных грейзеновых месторождениях ранней стадии отложения, где метасоматические породы сложены биотит-флогопитовыми слюдами, в составе жил и прожилков встречаются Fe = Mg -мусковиты. Наиболее обогащены магнием мусковиты из месторождений, залегающих среди ультраосновных пород, т. е. содержание этого элемента в значительной степени определяется влиянием вмещающих пород. В месторождениях стадии кислотного выщелачивания мусковит наряду с протолитионитом и ди-три-слюдами встречается как в метасоматических породах, так и в жильном выполнении. Для этих месторождений весьма характерна эволюция состава мусковитов: от ранних генераций мусковитов к поздним отчетливо проявляется «очищение» их состава с приближением к теоретической формуле за счет уменьшения количества железа, магния, лития и фтора (от группы VI к группе VIII, рис. 2).

Наиболее широко мусковиты развиты в грейзеновых месторождениях поздней стадии отложения, где они имеют состав, наиболее близкий к теоретическому для мусковита. И в этом случае некоторое влияние также оказывает состав вмещающих пород. Так, на флюорит-берилловом месторождении мусковиты из кварцевых жил, залегающих среди амфиболитов, несколько больше обогащены железом, чем мусковиты из прожилков и грейзенов среди известняков.

В гидротермальных месторождениях, более низкотемпературных, чем грейзеновые, диоктаэдрические слюды представлены фенгитом (Врублев-

ская и др., 1974) и сколитом (Новикова, Солнцева, 1975), т. е. наиболее высококремнистыми разновидностями диоктаэдрических слюд с повышенным содержанием Fe и Mg. Таким образом, при сопоставлении мусковитов от наиболее высокотемпературных до низкотемпературных отмечается волнообразное изменение их состава по содержанию железа, магния, кремния, алюминия, при минимальном содержании примесей в мусковитах стадии позднего отложения.

Электроннографическое исследование слюд. Основными структурными характеристиками слюд, которые целесообразно сопоставлять с особенностями химического состава и генезиса, являются политипная модификация и период в решетке. Эти величины, установленные по электронограммам от текстур, приведены в табл. 2. Для отдельных образцов даны также значения по рентгеновским данным, полученным в рентгеновской лаборатории ВИМС.

Как видно из табл. 2, в исследованном материале представлены разные политипные модификации.

Абсолютное большинство диоктаэдрических слюд относится к наиболее устойчивой для них модификации $2M_1$, что вполне естественно для высокотемпературного гидротермального процесса их образования. Не исключено, что возникновение модификации $3T$ в образце Ш-568 связано с его кристаллизацией в условиях высокой концентрации фтора в гидротермальном растворе. Как эффективный минерализатор фтор мог способствовать проявлению дальнедействующих сил структурного контроля, реализующих структуру $3T$. Сочетание модификаций $2M_1$ и $2M_2$ в фенгите 427, как отмечалось ранее (Врублевская и др., 1974), явилось следствием специфических приповерхностных условий образования. Параметры элементарных ячеек этих слюд меняются в значительных пределах (8,96—9,06 Å) в явном соответствии с вариациями химического состава.

Описанные выше ди-триоктаэдрические слюды электроннографически выделяются ярко выраженным своеобразием. Прежде всего обращают на себя внимание значения α , слишком большие для диоктаэдрических и слишком малые для триоктаэдрических слюд. Они относятся к политипной модификации $1M$ и характеризуются значительным отклонением угла $\beta = 101^\circ 15'$ от идеального значения ($-\cos \beta/a = 0,380$ вместо $1/3$).

Эти слюды характеризуются распределением интенсивностей рефлексов первого эллипса, являющимся характерным для диоктаэдрических слюд, тогда как соотношение интенсивностей шестого и седьмого эллипсов указывает на промежуточное положение этих слюд между ди- и триоктаэдрическими. Важно отметить, что подобные слюды, вероятно, представляют большую редкость, во всяком случае в практике электронографии они встретились впервые.

Их образование характерно для высокотемпературных стадий грейзенового процесса, сопряженного с массивами лейкократовых гранитов без литий-фтористой специализации.

Из выделенных по химическим данным пяти образцов протолитионита лишь два образца оказались мономинеральными, один (186) модификации $1M$, а другой (У-20-20) модификации $3T$ (возможно в сочетании с $1M$). Первый входит в состав лейкократового гранита, и есть основания считать его продуктом кристаллизации из расплава. Второй образовался в кварц-полевошпатовых жилах из высокотемпературного постмагматического раствора, богатого фтором и литием. Остальные три образца представляют собой смеси слюд разного состава. Протолитионит $3T(1M)$ представлен в образце Ш-497 с примесью еще двух диоктаэдрических слюд и в образце Ш-694, содержащем четыре слюды, с преобладанием протолитионита. Политипная модификация $3T$, по всей вероятности, относится к протолитиониту, а $2M_1$ — к диоктаэдрической слюде. В образце Ш-454 диоктаэдрическая слюда $2M_1$ преобладает над протолитионитом $3T$. Параметры протолитионита падают в пределах 9,13—9,19 Å.

Образцы флогопит-биотитов в основном относятся к модификации $1M$ (или $3T$, поскольку в электронограмме от текстур для триоктаэдрических слюд эти модификации не различаются). Единственное, но в то же время весьма интересное исключение составляет слюда 34-47а модификации $2M_1$, очень редкой для триоктаэдрических слюд. Этот флогопит отличается максимальным содержанием Al и Li, он образовался во внутренних зонах метасоматической колонки в парагенетической ассоциации с фукситом $2M_1$ (обр. 34—556), в условиях наиболее интенсивного воздействия Al-, Li-, F-содержащих растворов. При таком составе и условиях образования могла сыграть свою роль энергетическая предпочтительность политипа модификации $2M_1$, которая наиболее четко выступает в случае диоктаэдрических слюд. Параметры b этих слюд изменяются в интервале 9,14—9,22Å.

Изолированное положение в таблице занимает образец У-1447, который в некотором приближении можно считать сидерофиллитом, так как, хотя он и содержит значительное для триоктаэдрических слюд количество трехвалентных октаэдрических катионов, в нем не хватает двухвалентных катионов, не все октаэдры заселены и меньше степень замещения Si на Al в тетраэдрах. В структурном отношении это выразилось в искажении идеального моноклинного угла, снявшем неопределенность в диагностике политипной модификации $1M$ или $3T$ в пользу $1M$. Этот образец характеризуется максимальным для всех изученных слюд значением $b = 9,23\text{Å}$. Упомянутые отличия данной слюды от обычного сидерофиллита, вероятно, связаны со спецификой ее образования в условиях относительно высокой активности кремнезема, в парагенетической ассоциации с кварцем, в своеобразном процессе кислотного выщелачивания.

При сопоставлении значений b с особенностями химического состава изученных слюд обращает внимание наличие некоторого несогласия между экспериментальными и вычисленными по регрессионной формуле В. А. Дрица (1971) значениями для ряда образцов. В значительной мере такие расхождения объясняются присутствием примесей других слоистых силикатов и микроворстков акцессорных минералов.

В других случаях может сказываться несовпадение химического состава всего образца и попавшей из суспензии в электронографический препарат фракции, не только более тонкой, но и, возможно, более легкой, так как при отсутствии примесей $b_{\text{эсп.}} \leq b_{\text{расч.}}$.

Исследование слюд методом ИК-спектроскопии. В данном исследовании ИК-спектры образцов слюд были получены на спектрофотометре ИР-20 (К. Цейсс, ГДР) из препаратов, приготовленных как эмульсия порошка слюды в вазелиновом масле.

По особенностям ИК-спектров (Стубичан, Рой, 1964_а) исследованные слюды отчетливо подразделились на три группы: триоктаэдрические (биотиты, флогопиты), промежуточные (ди-три-слюды, протолиитониты) и диоктаэдрические (мусковиты, фенгиты) (рис. 3).

Сопоставление спектров слюд трех различных групп дает основание для следующих выводов.

Главная полоса Si, Al_т — O-колебаний позволяет проводить четко различие между триоктаэдрическими слюдами ($1005\text{—}1020\text{ см}^{-1}$), с одной стороны, и ди- и ди-триоктаэдрическими ($1025\text{—}1035\text{ см}^{-1}$), с другой. Таким образом, на положение этой полосы в спектрах калиевых слюд, в первую очередь оказывает влияние катионный состав октаэдрической сетки. В то же время для каждой из этих групп наблюдается явная зависимость (обратная) частоты поглощения от содержания Al_т (Лион, Тудденгам, 1965).

По степени проявления полосы при 980 см^{-1} изученные слюды также разбиваются на две группы, но по-другому: для триоктаэдрических и ди-триоктаэдрических такая дополнительная полоса наблюдается, а у мусковитов и фенгитов ее нет. В случае биотитов и флогопитов указанная форма основной полосы сопровождается появлением полос 815 и 775 см^{-1} ,

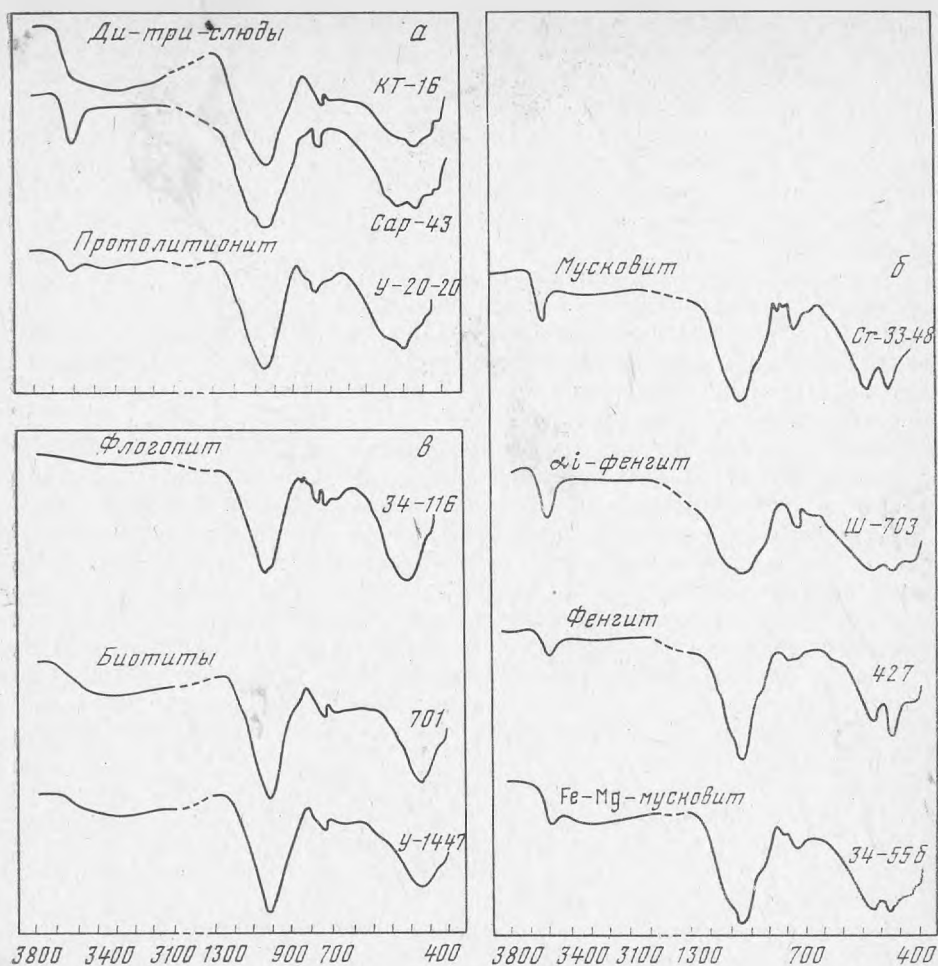


Рис. 3. ИК-спектры слюд

а в случае ди-триоктаэдрических слюд — появлением 790 и 770 см^{-1} , а также двух полос в области ОН колебаний (~ 3600 и $3650\text{—}3670$ см^{-1}).

Такое расщепление полос (и появление новых) можно рассматривать как признак распределения изоморфных катионов по микроблокам, где оно возникает: а) за счет взаимодействия расположенных в тетраэдрической сетке зон Si^{4+} и Al^{3+} (для образцов с полосами поглощения $815\text{—}790$, $770\text{—}775$ см^{-1}) с октаэдрическими ионами; б) за счет взаимодействия зон концентрации Fe^{2+} и Al^{3+} , размещенных в октаэдрах с тетраэдрическими катионами.

Выявляется слабо выраженная обратная зависимость между количеством тетраэдрического алюминия и частотой полосы $725\text{—}760$ см^{-1} . На частоту полосы $460\text{—}480$ см^{-1} оказывают влияние разные катионы как в октаэдрической (Архипенко, 1962; Архипенко, 1963), так и в тетраэдрической (Пластинина и др., 1969) координации. В нашем случае для диоктаэдрических и ди-триоктаэдрических слюд эта полоса находится в интервале $475\text{—}478$ см^{-1} , причем намечается, хотя и слабо выраженное, ее смещение в сторону более высокой частоты при увеличении количества Al_T . Для триоктаэдрических слюд ее колебания лежат в более низкочастотной области ($465\text{—}478$ см^{-1}) с обратной связью частоты поглощения и количества железа, что соответствует тенденции, выявленной Г. Б. Бокием и А. К. Архипенко, 1962 г. В литературе (Стубичан, Рой, 1964) указывается на за-

зависимость положения и интенсивности полосы 535 см^{-1} от содержания в диоктаэдрических слоистых силикатах (глинах и мусковитах) магния. На примере исследованных мусковитов и протолитионитов выявилась более четкая зависимость этой полосы от Al_0 , так как магний вместе с другими октаэдрическими катионами (Fe , Li , Mn и др.) играет в них подчиненную роль. Из-за сложности состава природных слюд выявленные для синтетических слюд линейные зависимости между вариациями состава и положениями полос поглощения, приобретают менее четкий статистический характер.

Для всех слюд интенсивность полос 3400 и $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, определяемых содержанием межслоевой воды, оказалась в зависимости от химического состава октаэдрических ионов. Согласно ИКС в присутствии ионов только одного или двух видов, например Al^{3+} и Fe^{2+} , содержание воды наименьшее, а при наличии ионов трех—четырёх видов в сопоставляемых количествах содержание воды наибольшее.

Можно полагать, что в Mg-Fe-мусковитах (KO-13 , $34\text{-}556$, $34\text{-}63$) и биотитах (701 , 710) нет концентрации октаэдрических ионов по микроблокам, а в Fe-мусковите ($\text{C-}527$), флогопитах и сидерофиллите есть.

В спектре ди-триоктаэдрических слюд по сравнению с триоктаэдрическим числом полос в каждой характеристической для октаэдрической сетки области ($520\pm 5\text{ см}^{-1}$, 435 см^{-1} , $3580\text{--}3665\text{ см}^{-1}$) увеличивается в 2—3 раза. При этом смещение полос соответствует изменению химического состава. По аналогии с трактовкой ИК-спектров полевых шпатов и других соединений (Лазарев, 1968) подобное расщепление можно трактовать как свидетельство неравномерного распределения катионов октаэдрической сетки и их концентрации по ди- и триоктаэдрическим микроблокам.

Наиболее отчетливо характер размещения октаэдрических ионов можно определять по количеству полос поглощения в области колебаний OH ($3700\text{--}3550\text{ см}^{-1}$); если присутствуют одновременно несколько полос (например, $\text{OH} - \text{Al}$ и $\text{OH} - e^{2+}$), то это характеризует их распределение по микроблокам в октаэдрическом слое.

Исследование слюд методом ядерного гамма-резонанса (эффект Мессбауэра). Мессбауэровские исследования проведены на резонансном изотопе Fe^{57} , т. е. в слюдах ЯГР методом были исследованы кристаллохимические позиции ионов железа. Работа велась на мессбауэровском спектрометре типа ЯГРС-3. Измерения производили в геометрии пропускания (измерялся эффект резонансного поглощения). Пробы для измерения готовились прессованием, в виде тонких дисков из смеси порошка исследуемого минерала (навески от 180 до 500 мг, размельчение 200 меш.) с парафином.

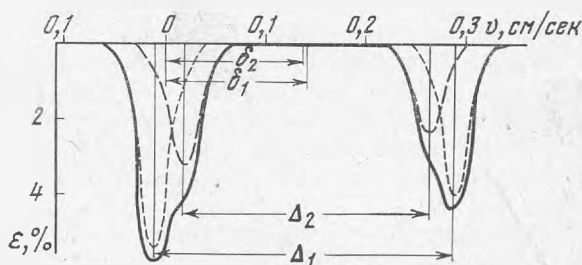
Калибровка шкалы доплеровских скоростей ЯГР-спектрометра проводилась по резонансным линиям химически чистой α -оксида железа. Нулевые значения скорости на графиках ЯГР-спектров даны относительно источника резонансных γ -квантов в матрице из нержавеющей стали. ЯГР-спектры измерялись при комнатной температуре. Часть проб, имеющих в своем составе трехвалентное железо (по данным ЯГР-спектрометрии), была исследована также при температуре жидкого азота с целью выявления самостоятельной минеральной фазы окисного железа в суперпарамагнитной форме (суперпарамагнитная фаза окислов и гидроксидов железа, проявляющаяся на ЯГР-спектрах в виде дублета линий при комнатной температуре, при температуре жидкого азота характеризуется шестилинейчатый спектр). В исследованных пробах не обнаружено окисного железа в виде обособленных минеральных форм.

Измеренные ЯГР-спектры могут быть описаны с помощью двух так называемых мессбауэровских параметров: изомерного сдвига ρ и квадратурного расщепления Δ . Изомерный сдвиг, определяемый как расстояние по шкале скоростей от нулевой точки до центра тяжести спектра, харак-

теризует валентность иона железа и степень ковалентности связи. Типичные величины δ для двухвалентных ионов 0,12—0,13 см/с. Для трехвалентных ионов — около 0,05 см/с. Для трехвалентных ионов железа в тетраэдрическом окружении характер связи отличается от чисто ионной и величина δ снижается до 0,04 см/с и менее.

Квадрупольное расщепление Δ определяется как расстояние по шкале скоростей между резонансными линиями и отражает взаимодействие квадратупольного электрического момента ядра железа с градиентом электрического поля на ядре. Квадрупольное расщепление сложным образом зависит от валентного состояния иона резонансного атома, геометрии и ионного состава координационных полиэдров. Типичные значения δ для двухвалентных ионов в октаэдрах от 0,20 до 0,30 см/с, для трехвалентных ионов в октаэдрическом окружении — от 0,04 до 0,10 см/с и для трехвалентных ионов в тетраэдрах — несколько более 0,05 см/с.

Рис. 4. Схема типичного ЯГР-спектра, состоящего из двух дублетов резонансных линий. Внешний дублет имеет параметры δ_1 и Δ_1 , внутренний — δ_2 и Δ_2 ; $\Delta_1 > \Delta_2$ и $\delta_1 > \delta_2$



Параметры δ и Δ показаны на рис. 4, на котором представлено схематическое изображение типичного ЯГР-спектра, состоящего из двух дублетов резонансных линий.

На приведенных ниже графиках ЯГР-спектров слюд по горизонтальной оси отложены величины доплеровских скоростей перемещения (v) источника излучения относительно пробы — поглотителя, а по вертикальной оси — величина резонансного поглощения (ϵ) в относительных единицах. Все измеренные спектры резко асимметричны: высокоскоростные резонансные пики менее интенсивны. Асимметрия спектров объясняется тем, что при прессовании пробы зерна минерала занимают ориентированные положения, при этом так же, как и в монокристаллах слюд, сказывается влияние анизотропии резонансного эффекта.

В настоящее время имеется значительное количество работ, посвященных различным аспектам мессбауэровских исследований слюд. Одной из наиболее обстоятельных работ является исследование, проведенное Каливиченко с соавторами (1973). В этой же работе приводится обширный список литературы. В приводимом ниже описании ЯГР-спектров исследованных образцов используются основные представления о связи между мессбауэровскими параметрами и структурно-химическими особенностями слюд, сформулированные в упомянутой работе.

ЯГР-спектры флогопитов (обр. 109-34, 34-47а, 34-127, 34-6, 34-116, Кв-1, Чр-26).

ЯГР-спектры исследованных образцов флогопитов очень мало отличаются друг от друга и являются весьма типичными для этой группы слюд (рис. 5).

Спектры состоят из двух плохо разрешенных дублетов линий, имеющих параметры Δ , равные 0,26 см/с и 0,24 см/с, и параметры δ , равные соответственно 0,13 см/с и 0,12 см/с. Значения параметров Δ и δ весьма характерны для ионов двухвалентного железа, занимающих соответственно *цис*- и *транс*-октаэдры во флогопитах.

Ширина неразрешенных высокоскоростных пиков составляет около 0,045 см/с (ширина одиночной линии — 0,026—0,030 см/с). Наблюдается небольшая асимметрия каждого из неразрешенных пиков, являющаяся

следствием большей интенсивности линий внешнего дублета по сравнению с резонансными линиями внутреннего дублета. Это говорит о том, что *цис*-октаэдры флогопитов заселены ионами железа в несколько большей степени, чем *транс*-октаэдры.

Судя по ЯГР-спектрам, заметных количеств трехвалентного железа в структуре исследованных флогопитов не имеется.

ЯГР-спектры протолитионитов обр. У-20-20, Ш-694). Спектры проб У-20-20 и Ш-694 близки по своим параметрам. Характер спектров идентичен спектрам флогопитов (рис. 6). Так же как и спектры флогопитов, спектры проб У-20-20 и Ш-694 имеют в своем составе два слабо разрешенных дублета резонансных линий двухвалентного железа, ионы которого занимают *цис*- и *транс*-октаэдры. Ширина неразрешенного высокоскоростного пика спектров $0,045$ см/с. Линии внешнего дублета ($\Delta = 0,27$ см/с, $\delta = 0,13$ см/с) более интенсивны, чем линии внутреннего дублета ($\Delta = 215$ см/с, $\delta = 0,13$ см/с), т. е. в *цис*-октаэдрах количество ионов железа больше, чем в *транс*-октаэдрах.

Заметное резонансное поглощение, наблюдающееся на спектрах этих проб в области скоростей $+0,07 - +0,09$ см/с, вызвано ионами трехвалентного железа. Несколько большие по сравнению с ЯГР-спектрами флогопитов величины квадрупольных расщеплений дублетов двухвалентного железа можно отнести за счет большего искажения октаэдров в протолитионитах.

ЯГР-спектры мусковитов (обр. МА-206; Д-240; ТЧ-8; 34-55; С-527; 34-127) и ди-три-слюды (обр. КТ-16) (рис. 7). Сложившиеся представления о поведении ионов железа в мусковитах сводятся к тому, что двухвалентные ионы занимают *цис*-октаэдры, а *транс*-октаэдры остаются незаселенными. Вследствие резкого сокращения размеров *цис*-октаэдров по сравнению с *транс*-октаэдрами в мусковитах градиенты их электрических полей сильно различаются, что при заселенности ионами железа части *транс*-октаэдров в свою очередь приводит к существенному различию в величинах квадрупольных расщеплений существующих дублетов линий ЯГР-спектров. Таким образом, резонансные линии Fe^{2+} ионов в *цис*- и *транс*-позициях мусковитов должны быть разрешены значительно лучше, чем аналогичные линии ЯГР-спектров флогопитов.

ЯГР-спектры проб МА-206 и Д-240 могут служить великолепным подтверждением сказанного. На спектрах этих проб четко выделяется дублет линий (ионы Fe^{2+} в *цис*-октаэдрах) с параметрами $\Delta = 0,30$ см/с и $\delta = 0,13$ см/сек. Ширина высокоскоростного пика спектра примерно $0,03$ см/сек, что говорит о принадлежности этого дублета линиям ионов железа, занимающим только одну структурную позицию. Линии ионов железа в *транс*-позициях выражены очень слабо (приблизительные значения Δ и δ составляют соответственно $0,22$ см/с и $0,13$ см/с). Спектры, кроме того, осложнены небольшими резонансными эффектами, обусловленными дублетом линий ионов трехвалентного железа (в области скоростей $+0,02$ см/с и $+0,08$ см/с).

ЯГР-спектры других проб этой серии, в том числе и пробы ди-три-слюды КТ-16, схожи между собой, но весьма существенно отличаются от только что описанных классических спектров мусковитов.

Спектры характеризуются очень широкими линиями (ширина высокоскоростных пиков составляет $0,06$ см/с и более). В спектрах выделяется дублет линий двухвалентного железа с типичным для мусковитов квадрупольным расщеплением ($\Delta \approx 0,30$ см/с). Судя по резко выраженной асимметрии формы каждого из резонансных пиков ЯГР-спектров описываемых проб, преобладающий вклад в регистрируемый резонансный эффект вносит именно этот дублет. Это свидетельствует о том, что в данных образцах наибольшая заселенность ионами железа наблюдается для типичных мусковитовых *цис*-октаэдров. Однако, помимо этого характерного для мусковитов дублета резонансных линий, в ЯГР-спектрах проб Т4-8,

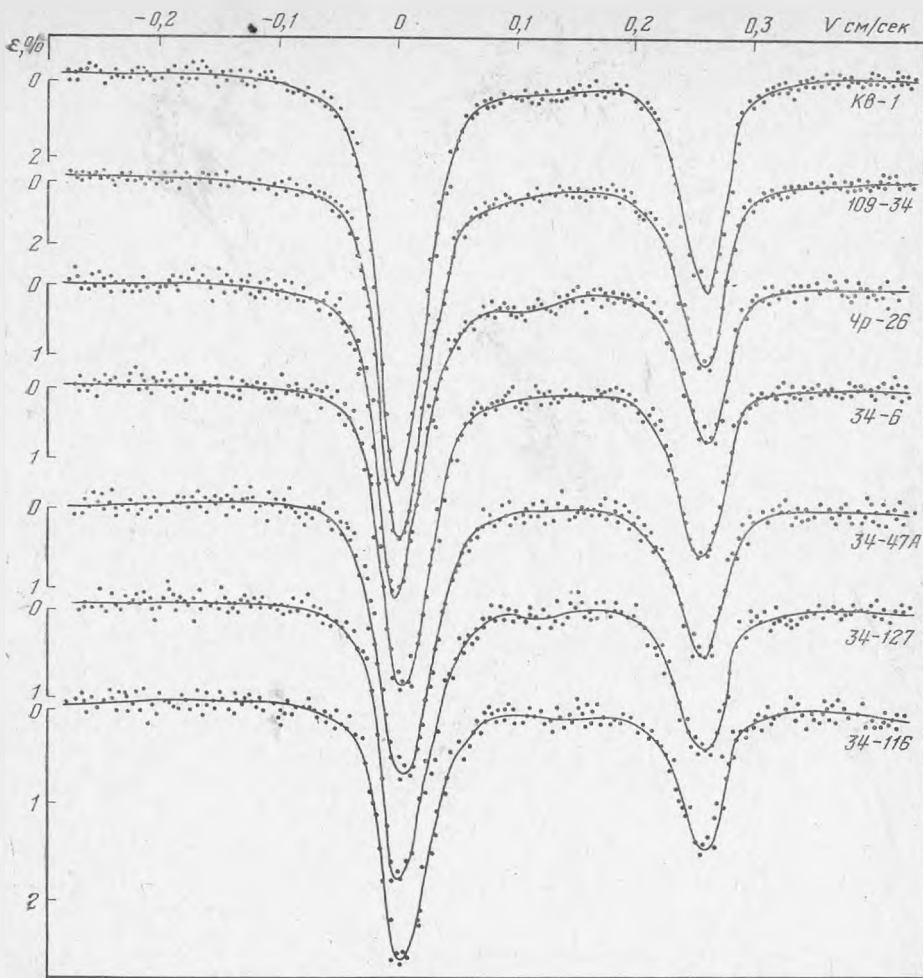


Рис. 5. ЯГР-спектры флогопитов

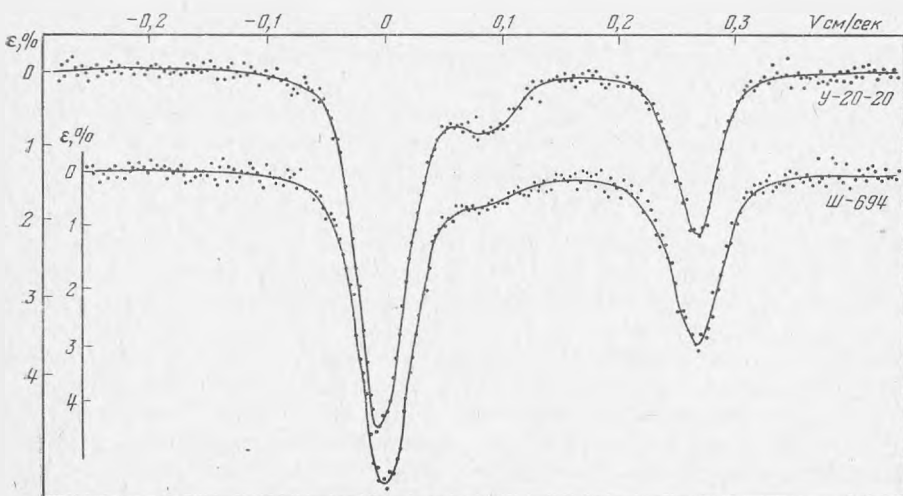


Рис. 6. ЯГР-спектры протолитионитов

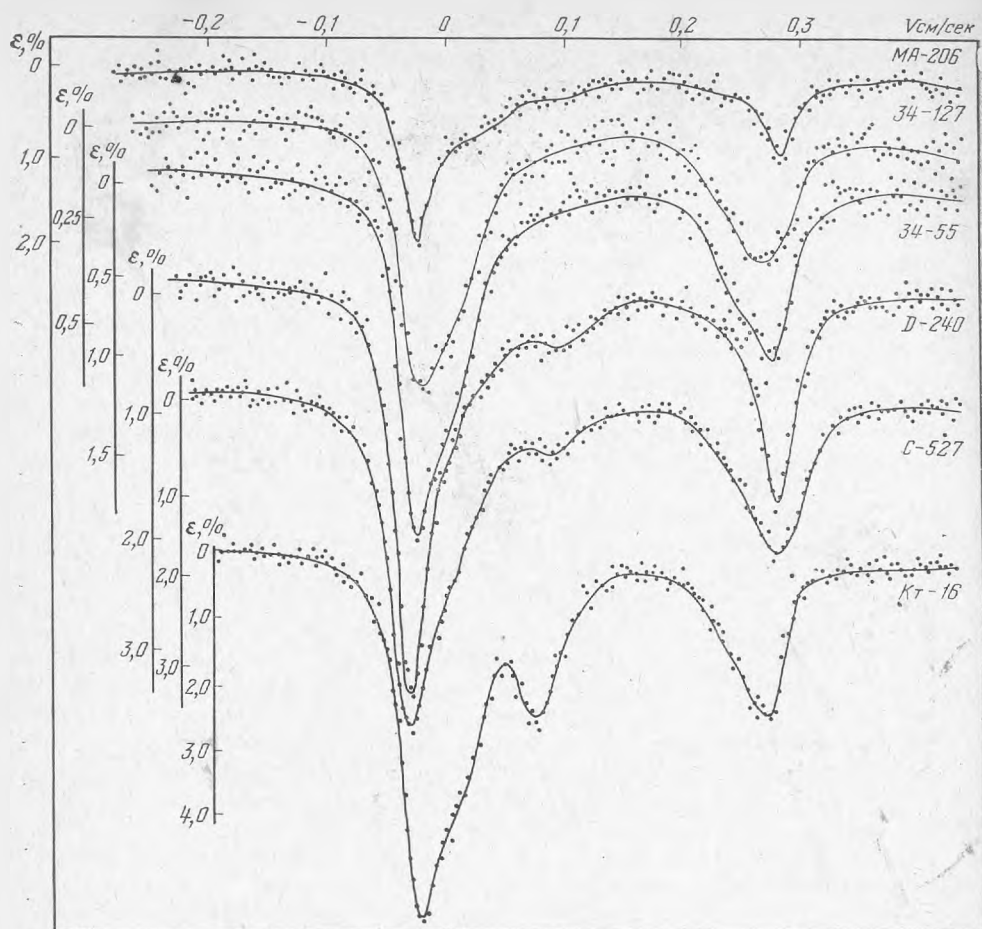


Рис. 7. ЯГР-спектры мусковитов и сидерофиллита

34-55, С-527, 34-127, КТ-16 для объяснения большой ширины линий необходимо предположить также наличие резонансных пиков двухвалентного железа, типичных для триоктаэдрических слюд. Заселенность этих добавочных позиций ионами железа уменьшается по мере перехода от позиций, характеризующихся дублетами резонансных линий с большими значениями Δ к позициям, которым соответствуют дублеты линий с меньшими значениями Δ .

В спектрах проб КТ-16, С-527 и Т4-8 в области положительных скоростей 0,08–0,09 см/сек отмечаются различные по интенсивности резонансные возмущения, вызванные трехвалентными ионами железа.

* * *

В результате комплексного исследования методами химического анализа, электронографии, ИКС и ЯГР слюд грейзеновых месторождений бериллия и вольфрама выявлена серия образцов со значительными вариациями состава и структуры.

Сам факт существования слюд с набором структурных формул, представленных в табл. 2, имеет важное структурно-минералогическое значение. Он демонстрирует реализацию в природе мусковитов с замещением в различных пределах октаэдрических катионов Al на катионы Fe, Mg и др. Выявлены разновидности фенгита, структурно-химические вариации протолитионитов, флогопитов и биотитов. Особого внимания заслуживают весьма своеобразные разновидности слюд, условно обозначенные как ди-три-слюды и сидерофиллит.

Значительный интерес представляют обнаруженные вариации степени заселения октаэдров, в том числе характеризуемые значениями $y \leq 2$, $y > 2$ (дефицит и избыток до значения $y = 2,3$ октаэдрических катионов по сравнению с диоктаэдрическим случаем), $y < 3$ (дефицит до значения $y = 2,7$ по сравнению с триоктаэдрическим случаем). Таким образом, серия исследованных образцов характеризуется разрывом непрерывного изменения степени заселения октаэдрических позиций в интервале значений y от 2,3 до 2,7, выражающим разрыв между ди- и триоктаэдрическими разновидностями слюд, представленных в табл. 2. Примечательны другие особенности химической конституции, сопровождающие вариации состава октаэдрических катионов, величины и соотношения тетраэдрического и октаэдрического заряда, состав межслоевых катионов.

При наличии подобного набора образцов слюд особенно важно и интересно получить и сопоставить их структурные характеристики, даваемые методом электронографии в сочетании с методами ИКС и ЯГР.

Были установлены вариации значений периодов e , сопровождающие различия химической конституции слюд, определены политипные модификации, находящиеся в закономерном соответствии с особенностями состава и гелезиса. Среди последних особенно примечательны модификации $1M$, $2M_2$, $3T$, представленные самостоятельно или в сочетании с модификацией $2M_1$.

Следует отметить показания спектральных методов на возможную группировку изоморфных замещений катионов по микроблокам и избирательное заселение *цис*- и *транс*-октаэдров в зависимости от количества и вида катионов.

Задачей дальнейших исследований является уточнение структурных особенностей слюд промежуточных составов и раскрытие структурного смысла наблюдаемых эффектов спектров ИК и ЯГР.

ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К. Некоторые особенности инфракрасных спектров мусковитов.— Геология и геофизика, 1962, № 3.
- Архипенко Д. К. Применение инфракрасной спектроскопии к изучению изоморфизма в биотитах.— Журн. структ. химии, 1963, 4, № 2.
- Врублевская Э. В., Гегманская Т. И., Звягин В. Б. Политипные модификации фенгитов флюорит-бертраддит-фенакитового месторождения Сибири.— Изв. АН СССР, серия геол., 1974, № 8.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы, т. 3. Листовые силикаты. «Мир», 1966.
- Дриц В. А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд.— В кн. Эпигенез и его минеральные индикаторы, Труды ГИН АН СССР, вып. 221, 1971.
- Ермилова Л. П. Минералы молибденово-вольфрамового месторождения Караоба в Казахстане. «Наука», 1964.
- Калиниченко А. И., Литовченко А. С., Маташ И. В., Польшин Э. В., Ивануцкий В. П. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев, «Наукова Думка», 1973.
- Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Владыкин Н. В. Химический состав минералов из редкометалльных гранитов МНР.— В кн.: Редкометалльные гранитотды Монголии. «Наука», 1971.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968.
- Новикова М. И., Солнцева Л. С. Сколит из флюорит-редкометалльных месторождений Сибири.— В кн.: Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических горных пород. Л., «Наука», 1975.
- Новикова М. И., Шацкая В. Т. Некоторые особенности минералогии мусковит-флюорит-берилловых и биотит-флюорит-берилловых месторождений.— В кн.: Слюдисто-флюорит-берилловые месторождения — важный тип бериллевого сырья.— Геол. месторождений ред. эл., вып. 33, 1967.
- Платинина М. А., Ткаченко В. Д., Куковский Е. Г. Влияние изоморфных замещений в синтетических слюдах на их инфракрасные спектры поглощения.— Минерал сб. Львовск. Гос. ун-та, 1969, вып. 4, № 23.
- Соколова Е. П., Сырицо Л. Ф., Зорина М. Л. О смешности в изоморфном ряду мусковита-биотита.— В кн.: Материалы VI Всесоюз. междувед. совещ. по рентгенографии минерального сырья (тезисы докл.). Алма-Ата, «Наука», 1974.
- Стубичан В., Рой Р. Изоморфные замещения и инфракрасные спектры слоистых силикатов.— В кн.: Физика минералов. «Мир», 1964.
- Стубичан В., Рой Р. Новая интерпретация полос инфракрасного поглощения в слоистых силикатах.— В кн.: Физика минералов. «Мир», 1964.