

УДК 549.623.54 (477)

М.М. Таран, С.Г. Кривдік, Н.Г. Павлова

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: m_taran@hotmail.com

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ МАГНЕЗІАЛЬНО-ЗАЛІЗИСТИХ СЛЮД ІЗ КАРБОНАТИВІВ І УЛЬТРАОСНОВНИХ ПОРІД ЧЕРНІГІВСЬКОГО КОМПЛЕКСУ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я

Аналіз поляризованих оптичних спектрів поглинання магnezіально-залізистих слюд переважно флогопіт-анітового складу із ультраосновних порід і карбонатитів чернігівського комплексу в Північно-Західному Приазов'ї свідчить про те, що основний елемент, який бере участь в утворенні центрів забарвлення (поглинання) — залізо, входить до структури у дво- (Fe^{2+}) і тривалентній (Fe^{3+}) формах. При цьому Fe^{2+} займає тільки октаедричні, а Fe^{3+} як окта-, так і тетраедричні структурні позиції. Для біотитів із сьовітів і кімберлітових карбонатитів характерним є входження Fe^{2+} і Fe^{3+} виключно в октаедричні позиції, тоді як для флогопітів із альвікітів і глімеритів — як в Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричні позиції, так і значної частини Fe^{3+} в тетраедри. Остання обставина зумовлює появу в деяких зразках з таких порід так званої оберненої схеми абсорбції, яка, згідно з літературними даними, є характерною особливістю слюд і з інших карбонатитових масивів. Найбільш прості спектри — короткохвильовий край поглинання зі слабо вираженими смугами електронних дозволених за спіном dd -переходів іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і, можливо, заборонених за спіном переходів у цих же іонах — встановлено в блідо-забарвлених оранжево-червоних біотитах із найбільш поширених карбонатитових порід комплексу — бефорситів. Для біотитів із фенітизованих порід, розкритих двома свердловинами на східному і західному борти зони розломів, характерним є переважне входження Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричні позиції структури і пряма схема абсорбції $E \perp c \gg E \parallel c$.

Вступ. Слюди є однією з основних силікатних фаз у породах різноманітного генезису. Серед них біотити — магnezіально-залізисті слюди проміжного складу між флогопітом ($\text{KMg}_3 \times \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) і анітом ($\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) — є найбільш поширеними шаруватими силікатами земної кори. Як основний мінерал багатьох магматичних, метаморфічних і метасоматичних порід, що має до того ж велику ізоморфну ємність, біотит є інформативним об'єктом для дослідження за допомогою сучасних спектроскопічних методів*. Так, магnezіально-залізисті слюди біотитового складу є наскрізним мінералом різноманітних порід Чернігівського карбонатитового масиву в Північно-Західному Приазов'ї: практично всі магматичні і метасоматичні (феніти) породи Чер-

нігівського карбонатитового масиву мають у своєму складі слюди флогопіт-анітового ряду [1]. При цьому в силікатних породах (піроксенітах, нефелінових і лужних сієнітах, фенітах), а також у сьовітах (кальцитових карбонатитах з біотитом, піроксеном, амфіболом) слюди мають магnezіально-залізистий склад: біотити ($F = 36\text{—}56\%$) з прямою схемою абсорбції, тоді як в олівінвмісних карбонатитах (бефорсити, альвікіти, кімберлітові карбонатити) слюди більш магnezіальні — флогопіти (F — до 35%). Серед останніх порівняно рідко трапляються флогопіти з оберненою схемою абсорбції — тетраферифлогопіти. Вони наявні переважно в альвікітах, іноді в бефорситах і

* Далі ми всі вивчені тут слюди будемо називати біотитами, флогопітами і тетраферифлогопітами, так, як це зазначено в [1].

кумулятивних перидотитах (нодулі в карбонатах) і майже завжди асоціюють з магнетитом. Проте, порівняно з іншими карбонатитовими комплексами, в Чернігівському масиві тетраферифлогопіт є досить рідкісним мінералом. Це пояснюють значним ерозійним зрізом масиву і, відповідно, пониженою фугітивністю кисню під час його формування [1].

Незважаючи на значне поширення триоктаедричних слюд у породах Чернігівського карбонатитового масиву, їх оптико-спектроскопічні характеристики до цього часу мало вивчені (з цього приводу нам відома лише робота [6], де наведені спектри декількох тетраферифлогопітів із карбонатитів Приазов'я) на відміну, наприклад, від породоутворювальних біотитів із гранітоїдних комплексів північного заходу Українського щита (УЩ) [напр. 2, 4, 11, 12]. Дана робота є спробою заповнити цю прогалину в мінералогії лужних і карбонатних порід Приазов'я. Зазначимо, що в ній ми не ставимо перед собою завдання дослідити природу смуг поглинання в спектрах біотиту, оскільки цьому питанню вже було посвячено чималу кількість робіт [напр. див. огляд 21]. **Наша мета** — виявити спільні та відмінні риси оптичних спектрів біотитів із різних порід чернігівського карбонатитового комплексу і спробувати, по можливості, пояснити причину їх виникнення.

Зразки і параметри експерименту. Поляризовані оптичні спектри поглинання слюд із порід чернігівського карбонатитового комплексу були вивчені в петрографічних шліфах, частина з яких, що представляє породи різного типу, була детально описана в монографії [1]. Інша частина була виготовлена нами із порід, відібраних із кернів двох свердловин — № 968 і 741*. Окремі зерна біотиту в розрізах, за візуальною оцінкою перпендикулярних до базальної площини (001), а також достатньо великих за розмірами (не менш 0,1 мм в поперечнику), були визначені шляхом перегляду шліфів під мікроскопом у режимі "на просвіт". Остаточою для оптико-спектроскопічних досліджень були вибрані зерна, які відхилялись від бажаної орієнтації (розріз \parallel [001]) не більше ніж на 5° .

Як відомо, спектри поглинання магnezіально-залізистих слюд зумовлені переважно присутністю різновалентних іонів заліза в ок-

та- і тетраедричних позиціях структури і в поляризаціях $E \parallel Ng$ ($\approx a$) і $E \parallel Nm$ (b) є практично однаковими, але суттєво відрізняються від спектрів в $E \parallel Np$ -поляризації ($\approx c$). Це зумовлює надзвичайно сильний плеохроїзм (посуті, дихроїзм) більшості біотитів з прямою схемою абсорбції: $Np \ll Nm \approx Ng$. Подібна ситуація має місце і в слюдах з оберненою схемою абсорбції, де також $E \parallel Ng \approx E \parallel Nm$, але схема абсорбції вже має обернений вигляд — $Np \gg Nm \approx Ng$. Оскільки в обох випадках $E \parallel Ng \approx E \parallel Nm$ або $E \parallel a \approx E \parallel b$, оптичні спектри поглинання таких слюд зазвичай вимірюють лише в двох поляризаціях, $E \perp c$ і $E \parallel c$. Поляризовані спектри поглинання біотитів чернігівського карбонатитового комплексу вимірювали за звичайних умов (за кімнатних значень температури і тиску) саме в таких орієнтаціях, $E \perp c$ і $E \parallel c$, у діапазоні значень довжини хвиль 350—1800 нм (~ 28570 — 5556 cm^{-1}) за допомогою оригінального однопроменевого мікроспектрофотометра, конструкція якого, так само як і процедура вимірювання спектрів за однопроменевою схемою, детально описані, наприклад у роботі [25]. Для кожного зразка референтний промінь вимірювали в частині шліфа, вільній від матеріалу породи. Ми *a priori* вважаємо, що товщина всіх досліджених петрографічних шліфів є однаковою**, а значить результати вимірювань можна порівнювати безпосередньо, без врахування товщини зразка.

Результати та їх обговорення. Як свідчить аналіз отриманих результатів, поляризовані оптичні спектри біотитів із досліджуваних порід Чернігівського карбонатитового масиву суттєво різняться між собою як за набором характерних смуг поглинання, так і за їх інтенсивністю. Загалом, серед них можна виокремити два найбільш контрастно відмінних типи спектрів.

Біотити зі сьовітів. Спектр першого типу (рис. 1, для прикладу наведений спектр біотиту 103/291 із сьовіту [1], де в чисельнику — номер зразка, а в знаменнику — номер свердловини) є типовим для більшості біотитів з так званою прямою схемою абсорбції $E \perp c \gg \gg E \parallel c$. У петрографічних шліфах забарвлен-

**Товщина петрографічних шліфів контролюється в процесі їх виготовлення за інтерференційним забарвленням зерен породоутворювальних мінералів і є близькою до 30 мкм або 0,03 мм.

* Колекція люб'язно надана С.Є. Шнюковим.

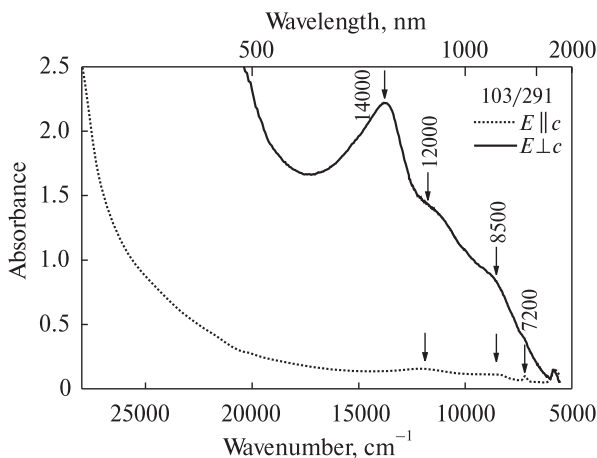


Рис. 1. Поляризований оптичний спектр поглинання біотиту 103/291 із сьовіту. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (у формульних одиницях (ф. о.)) $1,2 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{2+}$ і $0,15 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{3+}$

Fig. 1. Polarized optical absorption spectrum of 103/291 biotite from sövite. By wet chemical analysis it contains (in f. u. (formula unit)) $1.2 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{2+}$ and $0.15 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{3+}$

ня таких біотитів змінюється від сірувато-жовтого за $E \parallel c$ до темно-зеленувато-сірого, інколи майже чорного, в поляризації $E \perp c$. Це пов'язано з тим, що за $E \parallel c$ у спектрі спостерігається лише край короткохвильового поглинання, який відтинає (поглинає) деяку частку випромінювання в ультрафіолетовій (УФ) і короткохвильовій частині видимої області та на який накладені дві відносно слабкі смуги поглинання з максимумами в ближній інфрачервоній (ІЧ) області 12000 і 8500 cm^{-1} . Оскільки під час проходження через зразок білого світла (суміші променів всіх кольорів) поглинаються переважно короткохвильові (фіолетова, синя, частково зелена) компоненти видимого діапазону ($380\text{--}775 \text{ nm}$) без скільки-небудь суттєвого ослаблення довгохвильової частини (жовтого, оранжевого, червоного), то зразок у поляризації $E \parallel c$ набуває сумарного відносно слабкого жовтуватого забарвлення.

Зовсім інша ситуація має місце за $E \perp c$. У цьому випадку, як видно із рис. 1, має місце дуже інтенсивний* короткохвильовий край поглинання, що відтинає значну частину ко-

* Значення 1, наприклад, на шкалі ординат (рис. 1) відповідає величині пропускання 10^{-1} або 10 % пропускання від загальної інтенсивності випромінювання даної довжини хвилі, що падає на зразок, а $2\text{--}10^{-2}$ або лише 1 % пропускання світла даної довжини хвилі.

роткохвильового видимого випромінювання. Дві широкі смуги поглинання з максимумами в області ~ 14000 і $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$, накладені на край УФ-поглинання, майже повністю закривають залишок видимого діапазону спектра, формуючи разом з краєм поглинання лише неглибоке "вікно" пропускання з мінімумом близько 580 nm . Це і зумовлює темні зеленувато-сірі, часто, в залежності від сумарної інтенсивності поглинання, майже чорні, інколи зі слабким зеленкуватим відтінком кольори таких біотитів у поляризації $E \perp c$.

Інтенсивний короткохвильовий край поглинання в оптичних спектрах практично всіх мінералів, що містять іони перехідних металів групи заліза, цілком обґрунтовано пов'язують з дозволеними за парністю електронними переходами з переносом заряду ліганд—метал [2]. Максимуми надзвичайно інтенсивних смуг поглинання, зумовлених такими переходами, знаходяться в УФ-області, а в оптичних спектрах у вигляді короткохвильового краю поглинання зазвичай реєструються тільки їхні крила. Через високу молярну інтенсивність, що робить їх практично недоступними для спектроскопічних досліджень навіть у найтонших зразках, такий тип оптичного поглинання в мінералах вивчений досить фрагментарно [26, 8]. Вважається однак, що з іонів перехідних металів найбільший внесок у короткохвильовий край поглинання дають смуги, зумовлені домішкою Fe^{3+} (електронний перехід з переносом заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

У цілому, інтенсивність краю короткохвильового поглинання в спектрах вивчених біотитів корелює з вмістом у них заліза. Достатньо суттєвий вплив має і домішка титану. Однак деякі дослідники пов'язують це не з впливом УФ-смуги переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, а з накладеною на край поглинання широкою $E \perp c$ -поляризованою смугою переносу заряду типу метал—метал, а саме $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$, в області $\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ між іонами титану і заліза, що займають сусідні октаедричні позиції структури триоктаедричних слюд [2]. При цьому вважають, що через високу інтенсивність краю поглинання ця смуга індивідуально в спектрах зазвичай не проявляється, а лише підсилює край поглинання в цій поляризації і, як наслідок, підсилює "прямую" схему абсорбції таких збагачених титаном зразків ($E \perp c \gg E \parallel c$). Зазначимо, що, згідно з результатами хімічних аналізів біотитів із

Чернігівського карбонатитового масиву [1], переважна частина титану входить у тетраедричні позиції структури (разом з іонами Si^{4+} , Al^{3+} і частиною Fe^{3+}) і якщо так, то в більшості своїй бере участь в електронних переходах з переносом заряду типу ліганд—метал, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{IVTi}^{4+}$. Електронні переходи з переносом заряду $\text{VI}^{\text{Fe}^{2+}} \rightarrow \text{IVTi}^{4+}$ є малоймовірними через те, що ці дві структурні позиції не мають спільних ребер, а об'єднані лише спільним атомом кисню [14]. Зауважимо при цьому, що схема входження титану в структуру біотиту все ще є дискусійною. Спочатку була запропонована модель, згідно з якою титан у вигляді Ti^{4+} дійсно заміщує іони Si^{4+} у тетраедрах структури [19], оскільки, як і в [1], хімічний склад деяких збагачених титаном біотитів, де $\Sigma(\text{Si} + \text{Al}) < 4$, цілком відповідає такій схемі ізоморфізму. Пізніше, коли у процесі дослідження хімічного складу слюд фіксували такий Si — Al -дефіцит, було запропоновано заповнювати брак у тетраедричних позиціях як іонами Ti^{4+} , так і іонами Fe^{3+} . Вважали, що титан займає тетраедричні позиції лише в тих біотитах, для яких $\Sigma(\text{Si} + \text{Al} + \text{Ti}) < 4$ і яким властива обернена схема абсорбції [16]. Фармер і Бьотчер [17], однак, дійшли висновку, що титан може входити в тетраедри і в біотитах з прямою схемою абсорбції, якщо має місце співвідношення $\Sigma(\text{Si} + \text{Al}) < 4$.

Відносно описаних у цій роботі слюд, які кристалізувалися за лужних умов, було висловлено припущення, що в процесі заповнення тетраедричних позицій титан має перевагу над Fe^{3+} [1] (див. також таблицю). Такий же висновок зроблений і в роботі [6]: у магнезіально-залізистих слюдах із лужних порід і карбонатитів пріоритетність ізоморфних заміщень в тетраедричному шарі виглядає так: $\text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Fe}^{3+}$. Частково це узгоджується і з експериментальними даними [5]. Варто, втім, зауважити, що зараз переважна більшість дослідників вважає, що титан у вигляді Ti^{4+} входить в октаедричні позиції структури (переважно в $M2$ [23]), а зарядовий баланс підтримується або за рахунок заміщення $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ у тетраедричному шарі, або через заміщення гідроксилу іоном O^{2-} , або шляхом утворення вакансій в октаедричному шарі структури [16].

Дві широкі смуги поглинання ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ см}^{-1}$ в $E \parallel c$ -поляризації зумовлені електронними дозволеними за спіном dd -переходами іонів $\text{VI}^{\text{Fe}^{2+}}$, що входять, за даними [15], переважно в октаедричні *цис*-позиції $M2$ структури триоктаедричних слюд. У наближенні октаедричного кристалічного поля це — електронний перехід ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, а поява двох смуг поглинання зумовлена пониженням локальної симетрії $\text{Fe}^{2+}(M2)\text{O}_4(\text{OH})_2$ -октаедра

Хімічний склад в перерахунку на кристалохімічну формулу деяких вивчених зразків згідно [1]

Chemical composition on conversion to crystal chemistry formula of some studied samples according to [1]

Номер зразка	Мінерал	Порода	Кристалохімічна формула
103/291	Біотит	Сьовіт	$(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,08}\text{Ca}_{0,06})_{0,95}(\text{Mg}_{1,55}\text{Fe}^{2+}_{1,27}\text{Mn}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{0,02}\text{Al}_{0,07})_{3,07}[\text{Si}_{2,87}\text{Al}_{1,19}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,24}\text{OH}_{1,53}\text{F}_{0,23})_2$
729/298	Флогопіт	Кімберлітовий карбонатит	$(\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,17}\text{Ca}_{0,02})_{0,99}(\text{Mg}_{2,57}\text{Fe}^{2+}_{0,29}\text{Fe}^{3+}_{0,12})_{2,98}[\text{Si}_{2,86}\text{Al}_{1,11}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{10}](\text{OH}_{1,62}\text{F}_{0,38})_2$
1024/969	"	"	$(\text{K}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{Ca}_{0,01})_{1,01}(\text{Mg}_{2,50}\text{Fe}^{2+}_{0,39}\text{Fe}^{3+}_{0,09})_{2,98}[\text{Si}_{2,91}\text{Al}_{1,11}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,01}\text{OH}_{1,43}\text{F}_{0,56})_2$
1058/270	Тетраферифлогопіт	Альвікіт	$(\text{K}_{0,83}\text{Na}_{0,08}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_{0,07})_{0,95}(\text{Mg}_{2,55}\text{Fe}^{2+}_{0,52}\text{Fe}^{3+}_{0,07})_{3,08}[\text{Si}_{2,89}\text{Al}_{0,98}\text{Ti}_{0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,05}\text{OH}_{1,34}\text{F}_{0,61})_2$
797/299	"	"	$(\text{K}_{0,85}\text{Na}_{0,12})_{0,97}(\text{Mg}_{2,77}\text{Fe}^{2+}_{0,26})_{3,03}[\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{0,96}\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}^{3+}_{0,05}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,05}\text{OH}_{1,56}\text{F}_{0,39})_2$
1003/969	"	"	$(\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,05})_{0,92}(\text{Mg}_{2,91}\text{Fe}^{2+}_{0,12})_{3,03}[\text{Si}_{2,969}\text{Al}_{0,90}\text{Ti}_{0,02}\text{Fe}^{3+}_{0,77}\text{O}_{9,84}\text{OH}_{0,16}](\text{OH}_{1,93}\text{F}_{0,07})_2$
805/299	Флогопіт	"	$(\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,14})_{1,02}(\text{Mg}_{2,60}\text{Fe}^{2+}_{0,33}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_{2,95}[\text{Si}_{2,93}\text{Al}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,07}\text{O}_{9,95}\text{OH}_{0,05}](\text{OH}_{1,72}\text{F}_{0,28})_2$
809/299	"	"	$(\text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,12}\text{Ca}_{0,20})_{1,03}(\text{Mg}_{2,25}\text{Fe}^{2+}_{0,49}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{0,03})_{2,92}[\text{Si}_{2,90}\text{Al}_{1,00}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{10}](\text{OH}_{1,72}\text{F}_{0,28})_2$
865/971	"	"	$(\text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,13}\text{Ca}_{0,07})_{1,03}(\text{Mg}_{1,99}\text{Fe}^{2+}_{0,83}\text{Fe}^{3+}_{0,77}\text{Ti}_{0,09})_{3,02}[\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{1,02}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,35}\text{OH}_{1,25}\text{F}_{0,40})_2$
954/271	Тетраферифлогопіт	Глімерит	$(\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,02})_{0,97}(\text{Mg}_{2,57}\text{Fe}^{2+}_{0,40}\text{Mn}_{0,01})_{2,98}[\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{0,92}\text{Ti}_{0,04}\text{Fe}^{3+}_{0,12}\text{O}_{9,97}\text{OH}_{0,03}](\text{OH}_{1,70}\text{F}_{0,30})_2$
137/290	Флогопіт	Бефорсит	$(\text{K}_{0,93}\text{Na}_{0,06}\text{Ba}_{0,01})_{1,00}(\text{Mg}_{2,60}\text{Fe}^{2+}_{0,31}\text{Mn}_{0,01})_{2,92}[\text{Si}_{2,88}\text{Al}_{1,06}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{O}_{9,24}\text{OH}_{0,26}](\text{OH}_{1,68}\text{F}_{0,32})_2$
33/571	Тетраферифлогопіт	Фоскорит	$(\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,07}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_{0,01})_{0,96}(\text{Mg}_{2,60}\text{Fe}^{2+}_{0,46}\text{Mn}_{0,01})_{3,07}[\text{Si}_{2,94}\text{Al}_{0,92}\text{Ti}_{0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,13}\text{O}_{10}](\text{OH}_{1,40}\text{F}_{0,60})_2$

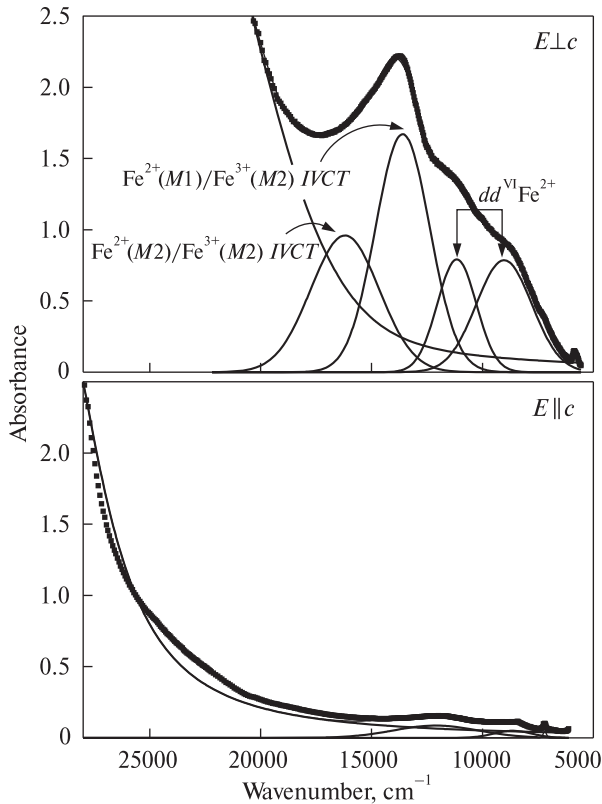


Рис. 2. Результати розкладення поляризованих спектрів біотиту 103/291 на компонентні криві. $dd^6 Fe^{2+}$ — смуги дозволених за спіном електронних переходів у іонах ${}^VI Fe^{2+}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} IVCT — смуги електронних переходів з переносом заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричному шарі структури

Fig. 2. The results of the curve fitting procedure of polarized spectra of 103/291 biotite to the component curves. $dd^6 Fe^{2+}$ are the bands of the spin-allowed electronic transitions in ${}^VI Fe^{2+}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} IVCT are intervalence charge-transfer bands $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ between Fe^{2+} and Fe^{3+} in the octahedral layer of the structure

до C_{2v} і, як результат, розщепленням збудженого електронного рівня 5E_g на два підрівня. Подібна картина, вочевидь, має місце і для дозволених за спіном dd -переходів іонів Fe^{2+} в *транс*-позиції $M1$, однак через центросиметричний характер кристалічного поля $Fe^{2+}(M1)$ смуги поглинання в цьому випадку мають значно нижчу інтенсивність і тому в спектрах слюд практично не проявлені.

Як видно із рис. 1 і, особливо, 2, на якому наведені результати розкладення поляризованих спектрів біотиту 103/291 на компонентні криві, в $E \perp c$ -поляризації зазначені вище дві смуги дозволених за спіном dd -переходів іонів Fe^{2+} за ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} суттєво підсилені (більше ніж на порядок) так зва-

ною обмінною взаємодією з іонами Fe^{3+} , що входять до сусідніх октаедричних позицій структури [22]. Це, зокрема, зумовлює сильну залежність інтенсивності таких смуг від температури та тиску, на відміну від смуг, зумовлених аналогічними електронними переходами в "ізовольованих" іонах Fe^{2+} [24]. Оскільки в слюді така обмінно-зв'язана взаємодія має місце між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , що входять в октаедричний шар структури, який лежить в площині (001), означена вище інтенсифікація смуг поглинання має місце лише за умов коливання E — вектора поляризації світла — паралельно базальній площині, тобто в поляризації $E \perp c$ (рис. 1). Вважається, що інтенсивність смуг поглинання такого типу є пропорційною добутку концентрацій $Fe^{2+} \times Fe^{3+}$ [22]. Тому співвідношення інтенсивностей смуг поглинання ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} в $E \perp c$ - і $E \parallel c$ -поляризаціях, в принципі, може слугувати для спектроскопічної оцінки відносної концентрації іонів Fe^{3+} в октаедричному шарі ($M1$ - і $M2$ -позиціях) структури біотиту.

Іншу природу має широка смуга поглинання в області 14000 cm^{-1} в $E \perp c$ -поляризації. Її появу пояснюють електронними переходами з переносом заряду типу метал—метал, в даному випадку — $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$, де перенос заряду (осциляція валентності) знову має місце в октаедричному шарі структури між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , які займають сусідні позиції $M1$ і $M2$, що з'єднані спільними ребрами $O-O$ [20–22]. Оскільки переходи такого типу дозволені за умови коливання вектора електричного поля випромінювання вздовж зв'язку $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, ця смуга поглинання строго поляризована і проявляється лише в поляризації $E \perp c$. Явна асиметрія цієї смуги поглинання в спектрі дослідженого біотиту (рис. 1) найбільш ймовірно пов'язана з тим, що іони Fe^{2+} і Fe^{3+} утворюють два структурно нееквівалентних типи пар $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, а значить у спектрах можуть проявлятися принаймні два види електронних переходів з переносом заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$, що мають дещо різну енергію й інтенсивність [20, 9]. Останнє узгоджується з результатами розкладання $E \perp c$ -поляризованого спектра на компоненти, де асиметрична смуга переносу заряду розкладається на дві смуги різної ширини з максимумами близько 13570 і 16190 cm^{-1} (рис. 2, а).

Додамо, що вузька $E \parallel c$ -поляризована лінія поглинання з максимумом близько 7200 cm^{-1} , що проявляється в спектрах всіх вивчених зразків біотиту незалежно від їх складу і належності до тієї чи іншої породи, є, вочевидь, першим обертоном фундаментального деформаційного коливання ОН-груп у структурі слюди. А більш широка і практично неполяризована лінія поглинання $\sim 5840 \text{ cm}^{-1}$, інтенсивність якої, навпаки, суттєво змінюється від зразка до зразка, — поглинанням канадського бальзаму, який використовували в процесі виготовлення шліфів.

Біотити зі всіх вивчених зразків, які в роботі [1] були віднесені до сьовітів, мають спектри поглинання, подібні до наведеного на рис. 1, відрізняючись між собою, особливо в $E \perp c$ -поляризації, за інтенсивністю смуг поглинання dd -переходів іонів Fe^{2+} ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$, смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ в області $\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ і короткохвильового краю поглинання. У деяких випадках інтенсивність цих спектроскопічних особливостей є настільки високою, що у видимому діапазоні зразок стає повністю непрозорим і під мікроскопом в $E \perp c$ -поляризації має зеленкувато-чорне забарвлення, залишаючись частково прозорим лише в ближній ІЧ-області спектра, де проявляються накладені на інтенсивний край поглинання смуги dd -переходів VIFe^{2+} (порівняно з рис. 1). Таким чином, для біотитів із сьовітів характерною ознакою можна вважати те, що всі їхні оптико-спектроскопічні особливості пов'язані з іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури $M1$ і $M2$. Жодних ознак того, що хоча би незначна частка іонів Fe^{3+} входить у тетраедри структури, не встановлено.

Біотити із кімберлітових карбонатитів. Аналогічна ситуація має місце і в спектрах вивчених біотитів із кімберлітових карбонатитів (зр. 729/298 і 1024/969), де подібно біотитам зі сьовітів також проявляються лише смуги поглинання, пов'язані з домішками різновалентних іонів заліза в октаедричному шарі структури. Тобто на основі спектроскопічних даних можна зробити висновок, що подібно до біотитів зі сьовітів, для біотитів із кімберлітових карбонатитів характерним є входження іонів закисного і окисного заліза виключно в октаедричний шар структури, оскільки жодних слідів смуг поглинання іонів IVFe^{3+} в

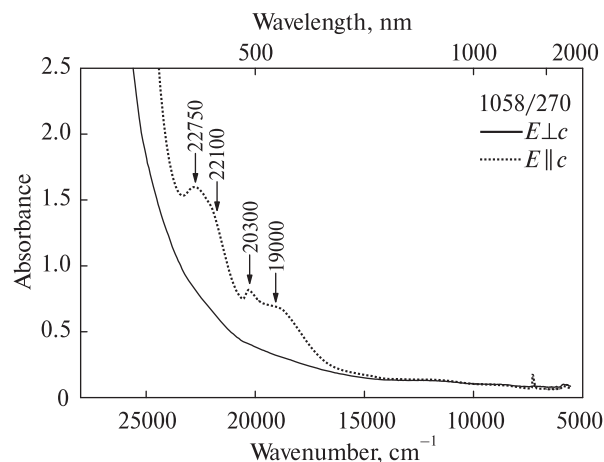


Рис. 3. Поляризований оптичний спектр поглинання тетраферифлогопіту 1058/270 із альвікіту. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (ф. о.) $0,52 \text{ VI}\text{Fe}^{2+}$, $0,07 \text{ VI}\text{Fe}^{3+}$ і $0,06 \text{ IV}\text{Fe}^{3+}$

Fig. 3. Polarized optical absorption spectrum of 1058/270 tetraferriphlogopite from alvikite. By wet chemical analysis it contains (in f. u.) $0.52 \text{ VI}\text{Fe}^{2+}$, $0.07 \text{ VI}\text{Fe}^{3+}$ and $0.06 \text{ IV}\text{Fe}^{3+}$

$E \parallel c$ -поляризації в їх спектрах не зафіксовано. Крім того, якщо оцінити співвідношення інтенсивностей смуг поглинання 12000 і 8500 cm^{-1} в $E \perp c$ - і $E \parallel c$ -поляризаціях, то здається, що ступінь окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} в октаедричному шарі в біотитах зі сьовітів дещо вища, ніж у біотитах із кімберлітових карбонатитів.

Флогопіти із альвікітів. Зовсім інший тип спектра спостерігається в оранжево-бурому тетраферифлогопіті 1058/270 із альвікіту — кальцитового карбонатиту з олівіном та піроксеном (рис. 3), який ми відносимо до спектра другого типу. В цьому випадку система смуг поглинання в області 19000 — 23000 cm^{-1} , зумовлена забороненими за спіном електронними переходами в іонах Fe^{3+} в тетраедричних позиціях структури біотиту [3, 7, 10], проявляється виключно в поляризації $E \parallel c$, що разом з крутим краєм короткохвильового поглинання (УФ-смуга переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{IV}\text{Fe}^{3+}$), який також має чітку орієнтаційну залежність $E \parallel c \gg E \perp c$, і зумовлює обернену схему абсорбції вивченого зразка: оранжеве забарвлення в $E \perp c$ -поляризації та більш насичене червонувато-буре в поляризації $E \parallel c$. Відповідно до схеми електронних рівнів іонів Fe^{3+} (електронна конфігурація d^5), смуги поглинання зумовлені переходами з основного стану 6A_1 на електронні рівні 4T_1 ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), 4T_2 (20300 cm^{-1}) і 4E ,

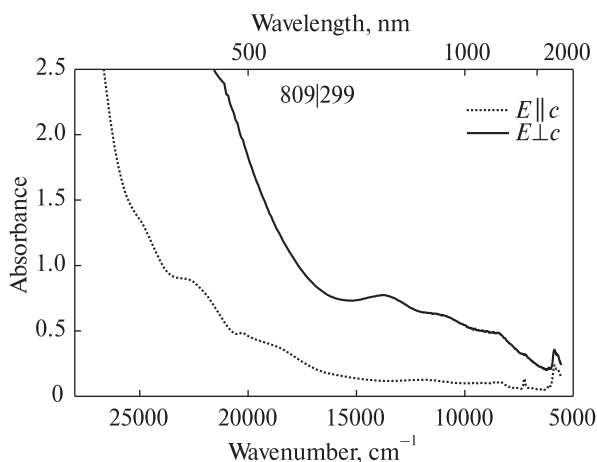


Рис. 4. Поляризований оптичний спектр поглинання біотиту 809/299 із альвікіту

Fig. 4. Polarized optical absorption spectrum of 809/299 biotite from alvikite

4A_1 (22750 і 22100 cm^{-1}) іонів IVFe^{3+} [7]. Ніяких слідів смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ (порівняно з рис. 1) в поляризації $E \perp c$ не спостерігається. В обох поляризаціях, як $E \perp c$, так і $E \parallel c$, є лише слабкі сліди смуг поглинання дозволених за спіном dd -переходів іонів Fe^{2+} в області ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$. З цього можна зробити висновок, що в даному зразку залізо наявне переважно в окисній формі та займає тетраедричні позиції структури біотиту.

Зазначимо, що для більшості досліджених тетраферифлогопітів із альвікітів (зр. 1058/270, 797/299, 1003/969) характерною ознакою є обернена схема абсорбції, а в їх оптичних спектрах, подібних до наведеного на рис. 3, — присутність лише смуг поглинання іонів IVFe^{3+} в поляризації $E \parallel c$ і характерний дихроїзм крутого краю короткохвильового поглинання $E \parallel c \gg E \perp c$. Лише в зр. 805/299 спектр у поляризації $E \perp c$ в цілому злегка перевищує за інтенсивністю спектр у поляризації $E \parallel c$, однак скільки-небудь помітних спектроскопічних ознак присутності Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури при цьому не спостерігається. Можливо, на таку конфігурацію спектра в $E \perp c$ -поляризації в цьому зразку впливає присутність іонів Ti^{4+} . Хоча слід зауважити, що вміст TiO_2 в даному зразку майже такий, як і в 1058/270 (порівняно з рис. 3), 1,19 і 1,17 ваг. % відповідно [1]. Слід також зазначити, що досліджені флогопіти із альвікітів суттєво відрізняються один від одного за інтенсивністю вказаних вище смуг поглинання

IVFe^{3+} і, як наслідок, за інтенсивністю оранжево-червоного забарвлення. Схема абсорбції в таких магнезійних слюдах альвікітів переважно є оберненою, $E \parallel c > E \perp c$, тоді як, згідно з візуальними спостереженнями [1], більш залістисті слюди (805/299, 809/299, 865/971) з цього типу карбонатів характеризуються прямою схемою абсорбції. Останнім властива наявність в оптичних спектрах як достатньо інтенсивного $E \perp c$ -поляризованого короткохвильового краю, а в деяких — і смуг поглинання, зумовлених різновалентними іонами заліза Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури (див. вище), що й спричиняє появу в них прямої схеми абсорбції ($E \perp c \gg E \parallel c$), так і сумірних за інтенсивністю $E \parallel c$ -поляризованих смуг поглинання іонів Fe^{3+} в тетраедрах, як це видно на прикладі поляризованого спектра біотиту 809/299 (рис. 4). Зауважимо, що здебільшого слюди зі сьовітів є залістистими (до 58 %) і мають пряму схему абсорбції.

Причини переважного входження Fe^{3+} в тетраедри структури триоктаедричних слюд ще не зовсім зрозумілі. Як сказано вище, деякі дослідники вважають, що основною є брак $\text{Si} + \text{Al}$ для заповнення тетраедричного шару. З іншого боку, іони Fe^{3+} можуть заповнювати деяку частину тетраедричних позицій навіть і за концентрації ($\text{Si} + \text{Al}$), надлишкової для заповнення тетраедрів [23]. Крім того, майже повна відсутність у спектрах деяких флогопітів із альвікітів смуг поглинання, пов'язаних з присутністю іонів Fe^{2+} (рис. 3), свідчить, вочевидь, про істотно окиснювальні умови середовища їх кристалізації. Це припущення узгоджується з підвищенням вмістом магнетиту і, згідно з результатами хімічних аналізів, значною окисненістю заліза саме в тих зразках альвікітів, слюди яких мають обернену схему абсорбції.

Флогопіт із глімериту. Інтенсивні смуги поглинання іонів IVFe^{3+} , характерний дихроїзм короткохвильового краю поглинання $E \parallel c \gg \gg E \perp c$, так само, як і інтенсивне оранжево-червоне забарвлення з оберненою схемою абсорбції, є характерними особливостями і дослідженого тетраферифлогопіту 954/271 із глімериту (рис. 5). Так само, як у флогопітах із альвікітів, у спектрі цього зразка, крім смуг поглинання IVFe^{3+} , як в $E \parallel c$ -, так і в $E \perp c$ -поляризаціях проявляються слабкі смуги ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$ дозволених за спіном dd -переходів у іонах Fe^{2+} в октаедричних позиціях

структури. Характерно, що ні суттєвої різниці в інтенсивності цих смуг у різних поляризаціях, $E \perp c$ чи $E \parallel c$, ні смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ за $E \perp c$, які б свідчили про присутність іонів Fe^{3+} в октаедричних позиціях і утворювали б з ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ пари з переносом заряду метал—метал або обмінно-зв'язані пари ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}-{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ (див. вище), у даному випадку не спостерігається. Це може свідчити про те, що в таких флогопітах залізо наявне переважно в формі ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ і лише в невеликій кількості — ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$. Подібні ознаки має і спектр тетраферифлогопіту із фоскориту (зр. 33/571). Можливо, це пов'язано з тим, що ці два типи порід мають споріднене (кумулятивне) походження як члени бекфорситової серії: глімерит (флогопіт-олівіновий бекфорсит) — власне бекфорсит — фоскорит (магнетит-апатитовий бекфорсит) [1]. Цікаво, що подібні за оптичними характеристиками слюди з характерним спектром поглинання ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ в $E \parallel c$ -поляризації були також описані серед різноманітних за забарвленням і схемами абсорбції флогопітів із карбонатитів Ковдорського масиву (Кольський п-ів, Росія) [7, 13] і карбонатитів провінції Квебек (Канада) [18].

З бекфорситів, які є найпоширенішими карбонатами чернігівського комплексу, був вивчений спектр блідо-забарвленого оранжево-коричневого флогопіту 137/290 (рис. 6). Як видно із рис. 6, цей зразок має найпростіший спектр з усіх досліджуваних. У ньому за винятком слабкоплеохроїчного ($E \perp c > E \parallel c$) краю поглинання видно лише слабкі переважно $E \perp c$ -поляризовані перегиби в області смуг 12000 та 14000 cm^{-1} , що свідчать про можливу присутність ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$, а також накладені на короткохвильовий край слабкі дифузні плечі поглинання в районі 21000 і 25000 cm^{-1} . Останні, можливо, пов'язані з забороненими за спіном електронними dd -переходами в ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ або ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, хоча достовірних даних про смуги таких переходів у літературі на сьогодні немає. Тим більш, що важко собі уявити, щоб смуги поглинання, зумовлені забороненими за спіном електронними переходами, були сумірними за інтенсивністю зі смугами дозволених за спіном переходів у іонах ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$. Зазначимо, що в бекфорситах (кальцит-доломітових і доломітових карбонатах з олівіном) флогопіти завжди магnezіальні, проте майже всі вони мають пряму схему абсорбції. Лише в поодиноких зразках цих порід слюди, які ми хіміч-

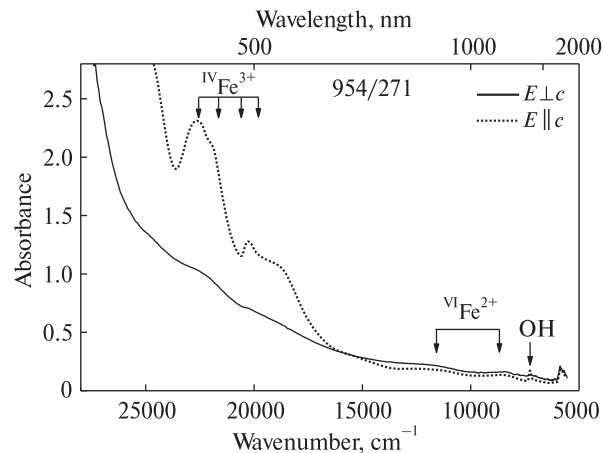


Рис. 5. Поляризований оптичний спектр поглинання тетраферифлогопіту 954/271 із глімериту. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (ф. о.) 0,40 ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і 0,12 ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$

Fig. 5. Polarized optical absorption spectrum of 954/271 tetraferriphlogopite from glimerite. By wet chemical analysis it contains (in f. u.) 0.40 ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ and 0.12 ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$

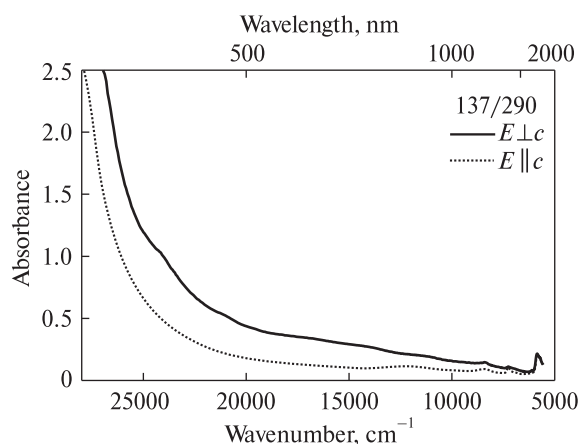


Рис. 6. Оптичний спектр поглинання блідо-забарвленого оранжево-коричневого флогопіту 137/290 з бекфорситу. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (ф. о.) 0,31 ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і 0,06 ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$

Fig. 6. Optical absorption spectrum of pale-colored brown-orange 137/290 phlogopite from beforosite. By wet chemical analysis it contains (in f. u.) 0.31 ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ and 0.06 ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$

но не аналізували, проявляють обернену схему абсорбції. Причину цього нам поки що з'ясувати не вдалося, хоча, найімовірніше, це теж пов'язано з входженням іонів Fe^{3+} в тетраедричну координацію і появою відповідних смуг поглинання в поляризації $E \parallel c$. Відзначимо, що такі зміни оптичних характеристик (схеми абсорбції) в слюдах із бекфорситів мають місце навіть у тих випадках, коли породи залягають поруч (у межах одного профілю

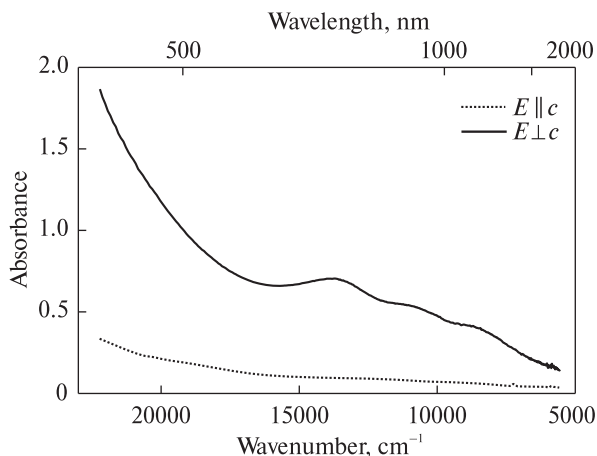


Рис. 7. Типовий поляризований спектр поглинання біотиту із св. № 968 і 741

Fig. 7. Typical polarized optical absorption spectrum of biotite from the boreholes 968 and 741

свердловини) або навіть в одній і тій самій свердловині.

Цікаво порівняти отримані нами спектроскопічні дані з результатами хімічних аналізів для тих зразків, що описані в роботі [1]. Зрозуміло, що мова в даному випадку може йти лише про концентрацію, валентний стан і структурне положення іонів заліза.

В цілому, слід зазначити, що існує певна кореляція між спектроскопічними даними і даними хімічних аналізів. Так, для одного з двох крайніх спектроскопічних типів — біотитів зі сьовітів хімічні аналізи, перераховані на кристалохімічні формули, свідчать, що як іони Fe^{2+} , так і Fe^{3+} входять переважно в "октаедричну" частину формули, як це і впливає із оптичних спектрів (див. вище, а також таблицю). Хоча, якщо спробувати оцінити вміст іонів $VI Fe^{2+}$ за інтенсивністю дозволених за спіном смуг поглинання ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} в $E \parallel c$ -поляризації, то кореляція з результатами хімічних аналізів практично відсутня. Напевно, це спричинене, перш за все, дуже низькою інтенсивністю цих смуг у спектрах слюд (у петрографічних шліфах), а значить і відносно великою похибкою в оцінці останньої. Крім того, певну роль може відігравати і різниця в товщині вивчених петрографічних шліфів, яку ми не враховували (див. вище). Не виключені і похибки хімічних аналізів, особливо у визначенні Al_2O_3 , Fe_2O_3 і FeO .

Те ж саме для біотитів із кімберлітових карбонатитів: спектроскопічні дані, які свідчать

про те, що домішка заліза в формі Fe^{2+} і Fe^{3+} входить виключно в октаедричні позиції структури, цілком узгоджуються з їхніми кристалохімічними формулами. Те, що короткохвильовий край поглинання, смуги поглинання dd -переходів іонів Fe^{2+} і переносу заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ у зразках із кімберлітових карбонатитів суттєво слабші за інтенсивністю від таких у спектрах досліджених біотитів із сьовітів, загалом узгоджується з результатами хімічного аналізу. Дійсно, якщо в біотитах зі сьовітів сумарний вміст FeO і Fe_2O_3 становить 14–23 мас. %, то в біотитах із кімберлітових карбонатитів він більш ніж вдвічі нижчий: 7–9 мас. % [1].

З другим крайнім спектроскопічним типом — флогопітами з альвікітів — ситуація виглядає дещо складнішою. Так, згідно з результатами хімічних аналізів, основна частка заліза входить в "октаедричну" частину їх кристалохімічних формул переважно у вигляді Fe^{2+} і лише незначна частина — у вигляді Fe^{3+} — в тетраедр, тоді як наші дані свідчать, що у досліджені біотити з альвікітів залізо входить виключно в формі Fe^{3+} в тетраедричні позиції структури. З іншого боку, є зразки (954/271, 33/571 і, особливо, 809/299), у спектрах яких проявляються смуги як $VI Fe^{2+}$, так $IV Fe^{3+}$ і в яких, згідно з результатами хімічних аналізів, наявні іони обох типів, але знову-таки з суттєвою перевагою перших.

Відносно слабке забарвлення і слабкі смуги поглинання дозволених за спіном переходів $VI Fe^{2+}$ у спектрі флогопіту із бейфорситів (137/290) в цілому узгоджується з відносно низьким вмістом в ньому FeO і Fe_2O_3 — 5,18 і 1,03 ваг. % відповідно, що нижче, ніж у всіх інших зразках.

Біотити із ультраосновних порід. Нами також було розглянуто спектри біотитів, відібраних із різних фенітизованих порід Чернігівської зони розломів із двох свердловин — 968 в східному борті зони та 741 в західному. Породи, відкриті св. 968, — це різною мірою дислоковані та розсланцьовані мігматитоподібні плагіогранодіорити (тоналіти), що є рамою для порід чернігівського карбонатитового комплексу. Породи, розкриті св. 741, за зовнішнім виглядом подібні до розсланцьованих, рекристалізованих та інтенсивно фенітизованих піроксенових плагіогранодіоритів або до фенітизованих амфібол-піроксенових та піроксенових плагіокристалосланців.

Біотити в шліфах порід з різної глибини (св. 968 (454—516 м) і св. 741 (243—384 м)) в цілому мають однотипні спектри (рис. 7), які можна впевнено віднести до спектра першого типу (див. вище) і які відрізняються лише за інтенсивністю короткохвильового краю поглинання, смуг дозволених за спіном *dd*-переходів іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ за ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} і смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ близько 14000 cm^{-1} (див. вище).

Якщо для зразків, взятих з різної глибини, оцінити (шляхом розкладання на компонентні гауссіани (порівняно з рис. 2)) інтенсивність смуг поглинання, зумовлених електронними *dd*-переходами в іонах ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ за ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} і переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ в поляризації $E \perp c$, то для біотитів зі св. 714 характерні досить незначні коливання цих значень, отже, і вмісту октаедричних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . Лише в одному зразку з глибини 306 м в $E \parallel c$ -поляризації на додаток до вище вказаних особливостей з'являється група смуг поглинання, зумовлених домішкою іонів ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$. Однак і край поглинання ($E \perp c > E \parallel c$), і група $E \perp c$ -поляризованих смуг, пов'язаних з іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричному шарі структури, преважують за інтенсивністю, а сам зразок внаслідок цього зберігає пряму схему абсорбції $E \perp c \gg E \parallel c$. Тобто загалом для біотитів з цієї свердловини має місце досить сталий вміст іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , який мало змінюється з глибиною. Незначна "аномалія" на глибині 306 м свідчить, скоріш за все, про деякі зміни в окисно-відновних умовах кристалізації в процесі метаморфічного перетворення порід.

Для біотитів зі св. 968 також має місце більш-менш сталий вміст іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, однак для зразків із глибини 466 і від 500 до 516 м спостерігається різке збільшення інтенсивності як краю поглинання, так і вище зазначених смуг поглинання, що свідчить про суттєве зростання в них концентрації іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$.

Висновки. Таким чином, у результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що оптичні спектри поглинання біотитів із різноманітних порід Чернігівського карбонатитового масиву суттєво розрізняються між собою за набором та інтенсивністю смуг поглинання, зумовлених присутністю в їхній структурі хромофорних іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ і, можливо, Ti^{4+} . Причому залежно від

типу порід, що їх вміщують, спостерігається певна тенденція в концентрації та розподіленні таких іонів по окта- і тетраедричних позиціях структури біотиту і, відповідно, тип оптичного спектра поглинання і схема абсорбції. Найбільш поширеними є слюди з так званою прямою схемою абсорбції $E \perp Np \gg E \parallel Np$ і оптичними спектрами, в яких переважають $E \perp c$ -поляризовані смуги поглинання, зумовлені іонами заліза в октаедричному шарі структури, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. До них належать біотити зі сьовітів, кімберлітових карбонатитів і порід, що слугують рамою для порід чернігівського карбонатитового комплексу. Для таких зразків характерним є зеленкувато-сіре забарвлення в $E \perp c$ -поляризації і світло-жовте за $E \parallel c$.

У спектрах тетраферифлогопітів із альвікітів, а також глімеритів і бефорситів проявляються $E \parallel c$ -поляризовані смуги, зумовлені електронними переходами в іонах Fe^{3+} в тетраедричних позиціях структури, які в деяких зразках преважують над $E \perp c$ -поляризованими смугами іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. Це зумовлює появу так званої оберненої схеми абсорбції $E \parallel c > E \perp c$ і оранжево-червоне забарвлення таких флогопітів.

У спектрах досліджених слюд із бефорситів, які є найбільш поширеними карбонатитами чернігівського комплексу, переважає короткохвильовий край поглинання зі слабкими слідами смуг поглинання октаедричних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , що зумовлює відносно бліде бурувато-жовте забарвлення і слабкий плеохроїзм таких зразків.

Автори висловлюють глибоку подяку офіційному рецензенту О.М. Платонову за критичні зауваження і конструктивні пропозиції, які дали змогу значно покращити статтю, а також С.Є. Шнюкову за люб'язно надані деякі зразки слюд.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 227 с.
2. Гринченко В.Ф., Хоменко В.М., Зинченко О.В. и др. Эволюция хромофорных центров окраски биотита как индикатор процессов метаморфизма и метасоматоза // Геол. журн. — 1988. — № 4. — С. 48—58.
3. Грум-Гржимайло С.В., Римская-Корсакова О.М. Спектры поглощения флогопита, содержащего трехвалентное железо в четверной координации // Докл. АН СССР. — 1964. — 156, № 4. — С. 847—850.

4. *Ильченко Е.А., Гринченко В.Ф., Хоменко В.М., Зинченко О.В.* Кристаллохимические особенности биотитов северо-западной части Украинского щита по данным ИК- и оптической спектроскопии // *Минерал. журн.* — 1990. — **12**, № 6. — С. 8—18.
5. *Коваленко Н.И., Кашаев А.А., Знаменский Е.Б. и др.* Относительно вхождения титана в слюды (экспериментальные исследования) // *Геохимия.* — 1968. — № 4. — С. 1348—1356.
6. *Павлишин В.И.* Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. — Киев : Наук. думка, 1983. — 232 с.
7. *Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др.* Слюды с железом в четверной координации // *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* — 1978. — Ч. 107, вып. 2. — С. 165—180.
8. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
9. *Платонов А.Н., Хоменко В.М., Шурига Т.Н.* Оптические спектры поглощения и распределение ионов железа в структурах литиево-железистых слюд // *Геохимия.* — 2009. — № 2. — С. 184—196.
10. *Римская-Корсакова О.М., Соколова Е.П.* О железисто-магнезиальных слюдах с обратной схемой абсорбции // *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* — 1964. — Ч. 93, вып. 4. — С. 411—423.
11. *Хоменко В.М., Гринченко В.Ф., Платонов А.Н., Зинченко О.В.* Природа и типоморфное значение окраски биотита (на примере северо-запада Украинского щита) // *Минерал. журн.* — 1988. — **10**, № 4. — С. 23—31.
12. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Щербаков И.Б. и др.* Окраска биотита как показатель фациального режима метаморфизма // *Там же.* — 1989. — **11**, № 5. — С. 36—44.
13. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И.* Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1991. — № 12. — С. 94—105.
14. *Burns R.G.* Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. — 2nd ed. — Cambridge : Cambr. Univ. Press, 1993. — 551 p.
15. *Dyar M.D.* A review of Mössbauer data on trioctahedral micas : Evidence for tetrahedral Fe³⁺ and cation ordering // *Amer. Miner.* — 1987. — **72**, No 1—2. — P. 102—112.
16. *Dyrek R.F.* Titanium, aluminum and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland // *Ibid.* — 1983. — **68**, No 9—10. — P. 880—899.
17. *Farmer G.L., Boettcher A.L.* Petrologic and crystal-chemical significance of some deep-seated phlogopites // *Ibid.* — 1981. — **66**, No 11—12. — P. 1154—1163.
18. *Hogarth D.D., Brown F.F., Pritchard A.M.* Biabsorption, mossbauer spectra, and chemical investigation of five phlogopite samples from Quebec // *Can. Miner.* — 1970. — **10**. — P. 700—722.
19. *Kunitz W.* Beitrag zur Kenntnis der magmatischen Assoziationen. III. Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den Gesteinbildenden Silikaten // *Neus Jahrb. Mineral. Geologie und Paleontologie.* — 1936. — **70**. — P. 385—416.
20. *Loeffler V.M., Burns R.G., Tossell J.A.* Metal-to-metal charge transfer transitions — Interpretation of visible-region spectra of the moon and lunar materials // *Lunar Sci. Conference, 6th (Houston, Tex., March, 17—21, 1975) : Proc. Vol. 3 (A78-46741 21-91).* — New York : Pergamon Press, Inc., 1975. — P. 2663—2676.
21. *Rossmann G.R.* Spectroscopy of micas // *Micas / Ed. S.W. Bailey.* — Mineral. Soc. America, 1984. — P. 145—181. — (Rev. in *Mineralogy*; Vol. 13).
22. *Smith G.* Low temperature optical study of metal-metal charge transfer transitions in various minerals // *Can. Miner.* — 1977. — **15**, No 4. — P. 500—507.
23. *Tajčmanová L., Connolly J.A.D., Cesare B.A.* thermodynamic model for titanium and ferric iron solution in biotite // *J. Metamorphic Geol.* — 2009. — **27**, No 2. — P. 153—165.
24. *Taran M.N., Langer K., Platonov A.N.* Pressure- and temperature-effects on exchange-coupled-pair bands in electronic spectra of some oxygen-based iron-bearing minerals // *Phys. and Chem. Mineral.* — 1996. — **23**, No 4—5. — P. 230—236.
25. *Taran M.N., Ohashi H., Koch-Müller M.* Optical spectroscopic study of synthetic NaScSi₂O₆—CaNiSi₂O₆ pyroxenes at normal and high pressures // *Ibid.* — 2008. — **35**, No 3. — P. 117—127.
26. *Tippins H.H.* Charge-transfers spectra of transition metal ions in corundum // *Phys. Rev. B.* — 1970. — No 1. — P. 126—135.

Надійшла 05.11.2012

М.Н. Таран, С.Г. Кривдик, Н.Г. Павлова

**ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ
СЛЮД ИЗ КАРБОНАТИТОВ
И УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД
ЧЕРНИГОВСКОГО КОМПЛЕКСА
СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИАЗОВЬЯ**

Анализ поляризованных оптических спектров поглощения природных биотитов преимущественно флогопит-антитового состава из ультраосновных пород и карбонатитов черниговского комплекса в Северо-Западном Приазовье свидетельствует о том, что основной элемент, который участвует в образовании центров окраски (поглощения), — железо, входит в структуру в двух- (Fe²⁺) и трехвалентной (Fe³⁺) формах. При этом Fe²⁺ занимает только октаэдрические, а Fe³⁺ как окта-, так и тетраэдрические структурные позиции. Для биотитов из сецитов и кимберлитовых карбонатитов характерно вхождение Fe²⁺ и Fe³⁺ исключительно в октаэдрические позиции, тогда как для флогопитов из альвикитов и глимеритов вхождение Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрические позиции, а значительная часть Fe³⁺ — в тетраэдры. Последнее обстоятельство обуславливает появление в некоторых образцах из таких пород так называемой обратной схемы абсорбции, которая, согласно литературным данным, является характерной особенностью слюд и из других карбонатитовых массивов. Наиболее простые спектры — коротковолновой край поглоще-

ния со слабо выраженными полосами электронных разрешенных по спине dd -переходов ионов $^{VI}Fe^{2+}$ и, возможно, запрещенных по спине переходов в этих же ионах — установлены в бледно-окрашенных оранжево-красных биотитах из наиболее распространенных карбонатитовых пород комплекса — бифорситов. Для биотитов из фенитизированных пород, служащих рамой для пород черниговского карбонатитового комплекса и раскрытых двумя скважинами на восточном и западном борту зоны разломов, характерно преобладающее вхождение Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрические позиции структуры и прямая схема абсорбции $E \perp c \gg E \parallel c$.

M.M. Taran, S.G. Kryvdik, N.G. Pavlova

OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF MAGNESIUM-IRON MICAS FROM CARBONATITES AND ULTRABASIC ROCKS OF CHERNIGIVKA COMPLEX OF THE NORTH-WEST OF PRE-AZOV REGION

Analysis of optical absorption spectra of natural magnesium-iron micas of predominant phlogopite-annite compositions from ultrabasic rocks and carbonatites of Chernigivka carbonatitic complex in the North-West part of the

Pre-Azov region evidences that the main element which is responsible for the formation of color centers, iron, enters the structure in both di- (Fe^{2+}) and trivalent (Fe^{3+}) form. Fe^{2+} occupies the octahedral sites only, while Fe^{3+} enters both the octahedral and tetrahedral positions. The entering of Fe^{2+} and Fe^{3+} in the octahedral sites is characteristic for the biotites from s-vites and kimberlitic carbonatites, whilst in phlogopites from alvikites and glimerites Fe^{2+} and Fe^{3+} enter as the octahedral positions, as a considerable part of Fe^{3+} enters the tetrahedral sites also. This latter circumstance causes appearance of the reverse pleochroism in some biotites from these rocks, that, in accordance with literature data, is characteristic feature of micas from other known carbonatite complexes. The simplest spectra consisting of a high-energy absorption edge with weak bands caused by electronic spin-allowed dd -transitions and, presumably, by spin-forbidden transitions of $^{VI}Fe^{2+}$, which overlap the edge, are found in pale colored red-orange biotites from the most abundant carbonatitic rocks — biferrosites. For biotites from fenitized rocks, which are regarded as a rim for the rocks of Chernigivka carbonatitic complex opened by two boreholes on the eastern and western sides of the fracture zone, entering of Fe^{2+} and Fe^{3+} to the octahedral sites and the ordinary absorption scheme $E \perp c \gg E \parallel c$ are typical.