

А. А. ПОПОВ

КАЛИЙ И НАТРИЙ В ПРИРОДНЫХ МУСКОВИТАХ  
И ПАРАГОНИТАХ

Два минерала, принадлежащие к группе диоктаэдрических слюд, — мусковит и парагонит отвечают соответственно формулам  $KAl_2AlSi_3O_{10} \cdot (OH)_2$  и  $NaAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ . Известно, что в составе природных мусковитов почти всегда присутствует натрий, а в составе парагонитов обнаруживается калий.

В геологическом положении мусковита и парагонита имеются существенные отличия. Мусковит является одним из самых широко распространенных алюмосиликатных минералов, встречается практически во всех геологических образованиях. Мусковиты в гранитах, пегматитах, серициты гидротермалитов, мусковит в метаморфических сланцах обычно считаются вторичными образованиями, связанными с замещением ранее существовавших минералов при непременном участии летучего — воды.

Благодаря широкой распространенности мусковита температурный диапазон его образования и существования представляется весьма широким — от нормальных температур и давлений зоны гипергенеза (Барабанов, 1960) до температур, отвечающих образованию гранитных интрузий. Кривая температурной устойчивости мусковита, полученная Йодером и Егстером (Yoder, Eugster, 1955), проходит через точки  $625^\circ$  и  $3500 \text{ кг/см}^2$  (давления воды),  $665^\circ$  и  $10\,500 \text{ кг/см}^2$ ,  $715^\circ$  и  $21\,000 \text{ кг/см}^2$ . Сравнив максимальный верхний предел кривой устойчивости мусковита с минимумом кривой плавления «гранитной» системы, эти исследователи показали, что мусковит может образовываться в гранитных магмах выше (приблизительно)  $1500 \text{ атм}$  давления воды, а в твердой породе — ниже этого давления. Для гидротермальных условий температурные пределы существования мусковита фактически не ограничены и мусковит может возникать во многих геологических образованиях, если создаются благоприятные условия для формирования его состава.

Парагонит в геологическом отношении является редким минералом. Чрезвычайная редкость находок парагонита послужила для некоторых исследователей поводом к отрицанию его существования. Этому способствовала трудность диагностики парагонита из-за близости оптических свойств парагонита и мусковита, а также весьма мелкозернистого характера парагонитовых образований. В настоящее время природные парагониты уверенно диагностируются только с применением комплекса методов; совершенно обязательна рентгеноскопия образца.

Наиболее обычно находждение парагонита в метаморфических сланцах, из которых он описан как в Европе (Harder, 1956), так и в Америке (Бетехтин, 1950; Harder, 1956; Rosenfeld, 1956; Rosenfeld a. o., 1958). О присутствии парагонита в магматических образованиях нет сведений; в осадочных породах и почвах парагонит также не встречается. За последние несколько

лет парагонит был диагностирован в зонах гидротермального изменения на Урале, но также в районах, связанных в той или иной мере с региональным метаморфизмом (Курицына, 1960; Якшин, 1964).

Первая полная сводка о мусковите и парагоните приведена в статье Шеллера и Стеванса (Schaller, Stewens, 1941). Рассмотрев ряд опубликованных анализов слюд, авторы пришли к выводу, что парагонит является самостоятельной фазой; этим самым они отвергли мнение о том, что парагонит как форма натриевой слюды в природных условиях не встречается.

Поместив отдельные анализы мусковита и парагонита на диаграмму с конечными членами мусковит — парагонит, составляющих (*M*) с 11,82%  $K_2O$  и (*II*) с 8,11%  $Na_2O$ , они получили почти непрерывную серию составов от 95*M*—5*II* до 60 *M*—40*II* и от 30 *M*—70*II* до (примерно) 100*II*. Участок составов от 60*M*—40*II* до 30*M*—70*II* оказался не представленным анализами.

Исходя из этого, Шеллер и Стеванс (Schaller, Stewens, 1941) делают вывод, что существуют две фазы — мусковит и парагонит, в каждую из которых до известных пределов может входить другой щелочной элемент. Самостоятельность этих фаз была впоследствии подтверждена экспериментами Грюнера (Gruner, 1942), представившим рентгенограммы синтезированных продуктов мусковита и парагонита, полученных из растворов хлористого калия и натрия соответственно в присутствии алюмосиликата.

В своей работе Шеллер и Стеванс не обсуждают выявленные ими закономерности. Грюнер, со своей стороны, полагает, что редкость парагонита как самостоятельной фазы связана с размерами радиусов ионов калия и натрия и, следовательно, с координационным числом этих катионов в структуре силикатов. В структуре слюд ряда мусковит — парагонит калий и натрий имеют одно и то же координационное число, и, действительно, размер радиуса иона может оказаться одним из главных условий устойчивости этих фаз. Однако вторая сторона вопроса — о причинах появления натриевой фазы слюды, — как нам представляется, зависит от специфических геологических условий. Не обсуждаются также условия вхождения в натриевую или калиевую фазу второго щелочного компонента.

Данные Шеллера и Стеванса (Schaller, Stewens, 1941) оставляют нерешенными несколько вопросов, в частности неизвестно, какими анализами пользовались авторы, как распределяются анализы образцов мусковита и парагонита в областях, выделенных авторами, и поэтому остается неясной правомерность обрыва областей. Существование перерыва в таком выражении дает возможность говорить только о самостоятельности фаз, не позволяя конкретизировать пределы изоморфизма и, следовательно, вероятные его причины.

Для уточнения приведенных выше данных, в связи с постановкой экспериментов по калиево-натровым слюдам мы предприняли построение диаграммы по опубликованным анализам слюд разного состава (рис. 1). Анализы взяты из работ Н. Н. Курек (1954), Д. С. Белянкина и других (1949), В. Ф. Барабанова (1960), Б. Ф. Зленко (1962), М. И. Кашкай (1961), С. П. Соловьева (1938) и других авторов. Из иностранных работ анализы заимствованы у Фостера (Foster, 1960), Левинсона (Levinson, 1953). Для построения диаграммы использованы химические анализы мусковитов, перситов, парагонитов и некоторых других слюд.

Пересчет анализов производили так, чтобы отразить соотношение калия и натрия в структуре: весовые содержания  $K_2O$  и  $Na_2O$  переводили в молекулярные количества и выражали в процентах от суммы  $K_2O + Na_2O$ . Из-за такого подхода не отражается другой возможный тип замещения —  $H_3O^+ \rightarrow K^+$ . Замещение оксонием важно, так как могут встретиться анализы гидратированных разностей, в которых чередование пакетов может идти в правильном порядке чередования  $H_3O^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  и могут быть

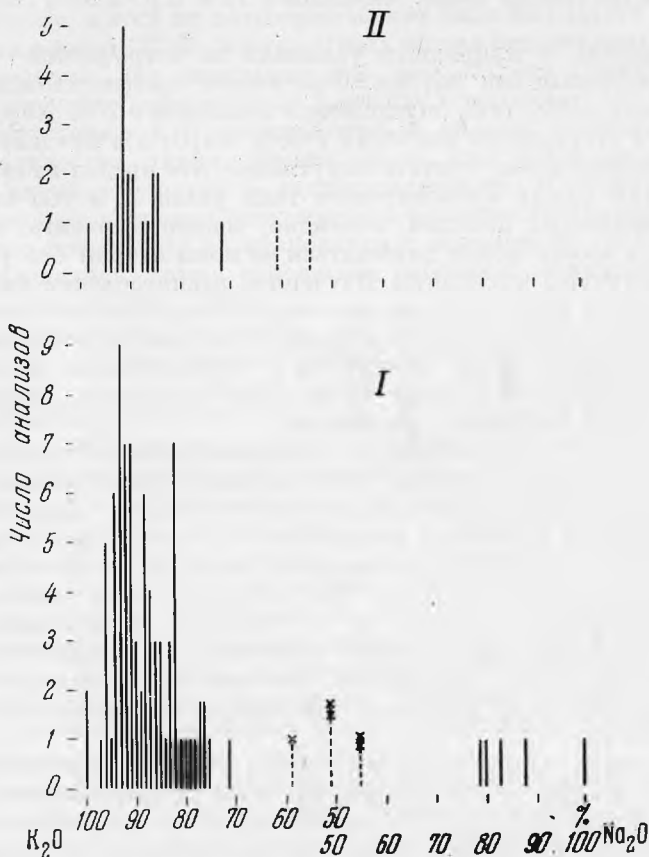


Рис. 1. Распределение калия и натрия в природных диоктаэдрических слюдах

I — в мусковитах и парагонитах (90 анализов); II — в литийсодержащих слюдах (23 анализа)

отклонения от закономерного чередования. В данном случае при использовании анализов из литературы трудно судить о структурах слюд и степени упорядоченности этих структур, так как в ряде работ анализы приведены без пояснений.

Для диаграммы использовано 90 анализов. Большинство из них относится к мусковитовым формам, для парагонитов найдено только 5 анализов, что составляет около 6% общего числа анализов образцов. Эта цифра в первом приближении может отражать ту редкость, с которой парагонит встречается в природных условиях по сравнению с мусковитом.

Поведение отношений калия к натрию на нашей диаграмме соответствует основной закономерности, установленной Шеллером и Стевансом (Schaller, Stewens, 1941), — осуществлению разрыва в серии составов мусковит — парагонит. Однако имеются некоторые отличия и дополнения. Распределение отношения на диаграмме крайне неравномерное. Большинство значений отношения располагается в области мусковита. Выражая анализы по соотношению калия и натрия и по числу анализов, мы получили частоту встречаемости различных отношений калия и натрия в слюде. Мысленно построенная огибающая кривая имеет максимум в области 92—90% K<sub>2</sub>O. Поведение огибающей кривой позволяет предполагать, что чисто калиевые разновидности мусковитов являются более редкими, чем с примесью 8—10% Na<sub>2</sub>O. Более высокие содержания натрия в муско-

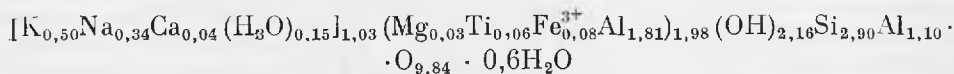
витах тоже встречаются реже. Анализ с 70%  $K_2O$  и 30%  $Na_2O$  уже не отмечено.

Таким образом, в природных условиях не встречаются мусковиты с большими содержаниями натрия. Фактически предел вхождения  $Na_2O$  в слюду мусковитового типа определяется анализом с 26%  $Na_2O$ , но перед этим анализом отсутствуют значения с 25%  $Na_2O$ , и в пределах точности нашего построения можно считать округленно, что предел вхождения натрия в калиевую слюду мусковитового типа равен 25%. Со структурно-кристаллографических позиций, очевидно, можно выразить, что только четверть ионов калия может замещаться на ионы натрия без ущерба для прочности структуры мусковита. Изученное распределение калия и натрия в мусковитах позволяет утверждать, что мусковиты являются слюдами, в которых кроме калия с необходимостью присутствует натрий. По-видимому, калиево-натриевые структуры с ограниченным изоморфизмом наиболее устойчивы. Появление таких структур, однако, определяется, кроме того, еще и внешними условиями.

Более 25%  $Na_2O$  в мусковите не обнаруживается, по-видимому, из-за неустойчивого состояния решетки. Действительно, при отсутствии правильного чередования пакетов с натрием и калием, которое возможно только при фиксированных значениях отношения  $K/Na$ , чего мы не наблюдаем, следует принять возможным изоморфизм калия и натрия в межслоевом промежутке только одного пакета. При весьма большой разнице в размерах радиусов ионов  $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$  и  $Na^+ = 0,97 \text{ \AA}$  и одинаковом координационном положении при больших величинах изоморфного вхождения решетки слюды не могут существовать. Наиболее благоприятное соотношение по максимуму числа анализов приходится на область в 6—12%  $Na$  в калиевой слюде.

Все изложенное следует относить также и ко второму участнику диаграммы — парагониту. Пять анализов заведомых парагонитов также укладываются в пределы 25%  $K_2O$ . Следовательно, ряд составов слюд мусковита и парагонита является прерывистым, с ограниченным (до 25%) изоморфным вхождением второго щелочного компонента. Весьма вероятно, что при достаточном числе анализов парагонитов можно будет установить такой же порядок распределения  $K_2O - Na_2O$ , как это наблюдается для мусковита.

Отдельные анализы слюд по значению отношения калия к натрию попадают в область перерыва. В литературных источниках, из которых заимствованы эти анализы, материал описан недостаточно полно, чтобы оценить его принадлежность к тому или иному конечному члену ряда мусковит — парагонит. Единственное исключение — работа Н. И. Юдина (1962), в которой наряду с химическими анализами приведены дебаеграммы образцов. Один из них (обр. 24) содержит значительное количество натрия и по величине отношения  $K/Na$  попадает в область перерыва на нашей диаграмме (отмечен звездочкой). Н. И. Юдин дает для этого образца следующую структурную формулу:



(пересчет на 12 кислородов, по В. С. Соболеву).

Рентгенометрические определения, по Н. И. Юдину, подтверждают серицитовый состав тонкой фракции глинистых пород Ангаро-Питского бассейна. Дебаеграмма обр. 24 имеет некоторые отличия от остальных: линии с  $dn = 9,70; 4,36; 2,53$  и некоторые другие можно отнести, как нам представляется, к парагониту, т. е. в этом образце присутствуют две фазы — мусковитовая и парагонитовая. Смесь двух фаз, а не мусковит с весьма высоким содержанием натрия — вот причина появления этого анализа в области перерыва.

По-видимому, к этой же категории можно было бы отнести два анализа, приведенных в работе Б. Ф. Зленко (1962), но для них нет рентгеноскопических определений. На диаграмме (см. рис. 1) эти образцы отмечены двумя звездочками. Сравнительное изучение показывает, что большинство слюд, по отношению К/Na попадающие в область перерыва, содержат заметное количество лития. Некоторые из этих слюд авторы называют литиевыми слюдами, другие — литийсодержащими мусковитами. По химизму и строению литиевых слюд имеется большая литература. Для сравнения нашего построения по мусковитам с данными по литиевым слюдам мы воспользовались двумя основными работами: Левинсона (Levinson, 1953) и Фостера (Foster, 1960).

Левинсон исследовал детально ряд порошкограмм литиевых слюд и нашел, что все они представляют комбинацию двухслойных мусковитовых и шестислойных лепидолитовых форм с преобладающей шестислойной лепидолитовой формой во всех образцах. На основании изучения литиево-алюминиевых слюд Левинсон пришел к выводу, что слюды, содержащие менее 3,3%  $\text{Li}_2\text{O}$ , имеют структуру мусковита от 3,4 до 4,0% — смешанную, а более 4,0% — лепидолитовую. Из сводки Фостера мы воспользовались частью анализов, в которых  $\text{Li}_2\text{O}$  — менее 3%, предполагая, что они относятся к литиевым слюдам с мусковитовой структурой. К ним применен тот же подход в выяснении величины вхождения калия и натрия, что и к обычным мусковитам. Построение диаграммы для литиевых слюд позволило дополнить картину распределения калия и натрия. В основном диаграмма, построенная для литийсодержащих мусковитов, совпадает с диаграммой для чистых мусковитов. Несмотря на еще меньшее число анализов, максимум содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  выявляется достаточно четко и также располагается в области 8—10%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Среди литиевых слюд вообще не встречаются разности с высоким содержанием натрия (типа парагонита). Имеются опубликованные анализы лепидолитовых слюд с повышенным отношением К/Na. Такие анализы мы поместили на диаграмму (см. рис. 1, пунктир). Оба образца из пегматитов Коростеньского плутона с относительным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  61 и 54% по отношению к натрию. Автор А. Л. Литвин (1961) относит один из образцов к лепидолиту, а другой — зеленую слюду, замещающую лепидолит, на основании химического изучения, рентгенографического и термического анализов — к гидрослюдам. В данном случае интересным является факт, что в замещающей слюде сохраняется преемственность высокого содержания натрия. По-видимому, среди слюд типа лепидолита также нет чисто натровых анализов, и при замещении лепидолита литиевой гидрослюдой преемственность может сохраняться при весьма тесном срастании Na- и K-форм, происходящем на уровне отдельных пакетов, образующих устойчивую кристаллическую структуру. Вопрос о механической смеси Na- и K-форм лепидолита отпадает как из-за крупнокристалличности образцов лепидолита, так и из-за указанной преемственности замещения.

Для того чтобы оправдать весьма формальный подход к выявлению изоморфизма калия и натрия в диоктаэдрических слюдах, основанный на простом вычислении отношения молекулярных количеств калия и натрия по данным химического анализа, был произведен пересчет на формульный состав около 50 химических анализов. При этом некоторая (небольшая) часть анализов была исключена из рассмотрения ввиду значительной невязки химических и структурных данных. Отобранные таким образом анализы послужили для построения диаграмм, аналогичных описанным выше. Фактический материал представлен в таблице и на рис. 2.

Пересчет химических анализов выполнен по методу, рекомендованному И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964). Основой метода пересчета является сумма катионов в формульной единице. Для диоктаэдрических слюд  $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  расчет выполнен на основе 6 катионов, находящихся в тетраэдрических и октаэдрических позициях (катионы группы

У и Z). Калий и натрий (и  $\text{Ca}^{2+}$ ), входящие в группу X, рассчитывали как находящиеся в зависимости от основного структурного ядра слюды. В случае нехватки катионов группы X и избытка воды в химическом анализе расчет выполняли с учетом возможного наличия в группе X иона оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Распределение калия и натрия в слюдах, к сожалению, не увязывается с генезисом их из-за неполноты данных, которыми сопровождаются анализы, а также в связи с тем обстоятельством, что анализу подвергались большей частью промышленные мусковиты. Основная масса анализов принадлежит слюдам из пегматитов; гидротермальные мусковиты и серициты представлены небольшим числом анализов, редки [анализы слюд

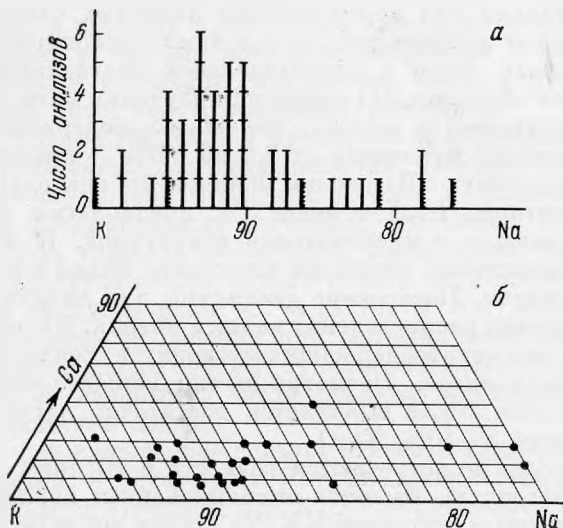


Рис. 2. Соотношения калия и натрия (а) и калия, натрия и кальция (б), построенные на основании данных пересчета на структурные формулы анализов мусковита и парагонита

из метаморфических серий и изверженных пород. Величина отношения  $\text{K/Na}$ -слюд (гидротермального генезиса), наиболее нас интересующих, — самая различная. Можно отметить только, что наиболее крайние значения  $\text{K/Na}$ -отношения принадлежат гидротермальным серицитам (точечные линии). Возможно, что в гидротермальных растворах достигается наибольшее разнообразие потенциалов калия и натрия.

#### ГРАФИКИ $\text{K/Na}$ и $\text{K/Na/Ca}$

Для изучения зависимости в группе катионов X взяты отношения  $\text{K/Na}$  и  $\text{K : Na : Ca}$  и построены графики (см. рис. 2). По трехкомпонентной диаграмме вполне четко устанавливаются пределы содержаний отдельных катионов в группе X. Прежде всего содержание кальция не превышает 2—3%, из 25 анализов только в одном 5% Ca. В то же время было рассчитано около 50 анализов, и, следовательно, только в половине этих анализов кальций составляет заметное количество. В прочих образцах кальций присутствует в виде следов или отсутствует. Нам представляется, что кальций в отличие от натрия является как бы полуоязательным катионом группы X в структурной постройке диоктаэдрической слюды.

На трехкомпонентной диаграмме наблюдается наибольшее сгущение точек в области с 5—10% Na (см. рис. 2, б), за эти пределы выходят только единичные анализы. Характер взаимного замещения калия и натрия виден на двухкомпонентной диаграмме, почти не отличающейся от ранее построенной по данным химического анализа без пересчета на формульный состав. Обращают на себя внимание два факта:

1. Сравнительная редкость чистых калиевых разностей слюд и такая же редкость разностей, в которых более 10% K замещается натрием.

## Структурные формулы слюд и соотношение в них катионов группы X

№ п.п.	Формула	K/K+ +Na	Атомные %		
			K	Na	Ca
1	[(K <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,10</sub> ) <sub>0,85</sub>	1	—	—	—
2	[(K) <sub>0,78</sub> Ca <sub>0,05</sub> ] <sub>0,83</sub>	1	—	—	—
3	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,02</sub> ) <sub>0,88</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>0,91</sub>	0,98	94,5	2,2	3,3
4	(K <sub>0,91</sub> Na <sub>0,06</sub> ) <sub>0,97</sub>	0,94	—	—	—
5	(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,04</sub> ) <sub>0,87</sub>	0,96	—	—	—
6	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,04</sub> ) <sub>0,87</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,88</sub>	0,95	94,4	4,5	1,1
7	(K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,02</sub> ) <sub>0,91</sub>	0,98	—	—	—
8	[(K <sub>0,69</sub> Na <sub>0,04</sub> ) <sub>0,73</sub> Ca <sub>0,02</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,25</sub> ] <sub>1,0</sub>	0,95	92,0	5,3	2,7
9	(K <sub>0,87</sub> Na <sub>0,13</sub> ) <sub>1,00</sub>	0,87	—	—	—
10	[(K <sub>0,87</sub> Na <sub>0,05</sub> ) <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,02</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,06</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,95	92,5	5,3	2,2
11	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,06</sub> ) <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,94</sub>	0,94	91,5	6,5	2,1
12	[(K <sub>0,73</sub> Na <sub>0,05</sub> ) <sub>0,78</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,80</sub>	0,94	91	6	3
13	[(K <sub>0,82</sub> Na <sub>0,06</sub> ) <sub>0,88</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,89</sub>	0,93	92	6,7	1,3
14	(K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,96</sub>	0,93	—	—	—
15	(K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,96</sub>	0,93	—	—	—
16	[(K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,96</sub>	0,93	92	7	1
17	(K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,96</sub>	0,92	—	—	—
18	[(K <sub>0,91</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,92	91	8	1
19	(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>1,02</sub>	0,92	—	—	—
20	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,02</sub> ) <sub>0,90</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,91</sub>	0,92	91	7,7	1,3
21	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,91</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,92</sub>	0,91	90	8,7	1,3
22	(K <sub>0,93</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>1,00</sub>	0,93	—	—	—
23	(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,93</sub>	0,93	—	—	—
24	(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,92</sub>	0,91	—	—	—
25	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>0,98</sub>	0,91	88	9,0	3,0
26	[(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,95</sub>	0,90	88,4	9,5	2,1
27	[(K <sub>0,85</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,94</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,95</sub>	0,90	89,5	9,5	1
28	[(K <sub>0,90</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,91	90	9,0	1
29	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,97</sub>	0,90	89	9	2
30	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,94</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,96</sub>	0,91	90	8	2
31	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,93</sub>	0,90	89	9,7	1,3
32	[(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,11</sub> ) <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,05</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,88	84	11	5
33	[(K <sub>0,85</sub> Na <sub>0,12</sub> ) <sub>0,97</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,88	85	12	3
34	(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,12</sub> ) <sub>0,95</sub>	0,87	—	—	—
35	[(K <sub>0,90</sub> Na <sub>0,15</sub> ) <sub>1,05</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>1,06</sub>	0,86	85	14	1
36	(K <sub>0,77</sub> Na <sub>0,15</sub> ) <sub>0,92</sub>	0,84	—	—	—
37	[(K <sub>0,74</sub> Na <sub>0,17</sub> ) <sub>0,91</sub> Ca <sub>0,03</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,06</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,81	79	18	3
38	[(K <sub>0,61</sub> Na <sub>0,19</sub> ) <sub>0,74</sub> Ca <sub>0,10</sub> ] <sub>0,84</sub>	0,82	73	15	12
39	(K <sub>0,85</sub> Na <sub>0,17</sub> ) <sub>1,02</sub>	0,83	—	—	—
40	[(K <sub>0,74</sub> Na <sub>0,21</sub> ) <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>0,98</sub>	0,78	76	21	3
41	[(K <sub>0,77</sub> Na <sub>0,22</sub> ) <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>1,01</sub>	0,78	76	22	2
42	(K <sub>0,82</sub> Na <sub>0,25</sub> ) <sub>1,08</sub>	0,76	—	—	—
43	[(K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,10</sub> ) <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>1,01</sub>	0,90	87	10	3
44	[(K <sub>0,92</sub> Na <sub>0,05</sub> ) <sub>0,97</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,98</sub>	0,95	94	5	1
45	[(K <sub>0,15</sub> Na <sub>0,55</sub> ) <sub>0,70</sub> Ca <sub>0,01</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,29</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,21	21	77	2
46	[(K <sub>0,18</sub> Na <sub>0,72</sub> ) <sub>0,90</sub> Ca <sub>0,05</sub> ] <sub>0,95</sub>	0,20	19	76	5
47	[(K <sub>0,11</sub> Na <sub>0,78</sub> ) <sub>0,89</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,11</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,12	—	—	—
48	[(Na <sub>0,78</sub> Ca <sub>0,08</sub> ) <sub>0,86</sub>	—	—	—	—

2. Ограниченность массы случаев изоморфизма в природных слюдах с 5—10% Na при значительно более широком изоморфизме (до 25% Na), устанавливаемом непрерывным рядом единичных образцов. Это наблюдение, несомненно, указывает на свойства структуры; максимум встречаемости в области ограниченного изоморфизма свидетельствует об особой прочности смешанной структуры.

Для проверки этого предположения нам пришлось обратиться к работам, посвященным детальному изучению структуры мусковита. В исследовании Е. В. Радословича (1965) указывается, что силы связи между шестью ионами кислорода, окружающими межслоевой катион (имеется в виду только калий  $r_i = 1,33 \text{ \AA}$ ), различны. «Кислородные поверхности» имеют искажения, вызываемые большим размером иона калия, и некоторые из связей  $K-O$  отвечают более низкому координационному числу, чем обычная для  $K^+$  двенадцатикратная. Несомненно, что это обстоятельство способствует частичному замещению калия на натрий в структуре мусковита, натрий, как меньший катион, компенсирует деформацию кислородных полиэдров, вызванную калием. Структура парагонита, по Е. В. Радословичу, является полным аналогом структуры мусковита. Изоморфизм натрия и калия происходит при тех же отклонениях от идеальности структуры парагонита, что и в мусковите; единственным отличием является то, что в парагоните слои соединяются друг с другом посредством маленького иона натрия. Параметр  $c$  у мусковита, по Е. В. Радословичу, равен  $20,09 \text{ \AA}$ , а у парагонита —  $19,285 \text{ \AA}$ .

Выявленные нами закономерности изоморфизма калия и натрия позволяют считать, что единой структуры, общей для парагонита и мусковита, нет; иначе нельзя представить себе существование разрыва сплошности изоморфизма. Возможны две близкие структуры, в которых изоморфизм щелочных катионов происходит по одной схеме. Структура становится неустойчивой по достижении предела изоморфизма; для ряда мусковит — парагонит это одна четверть замещенных основных межслоевых катионов.

Исследования по структуре мусковита и распределению в нем изоморфных замещений были выполнены Гатиню (Gatineu, 1964). В отношении межслоевых катионов указывается, что характер связи между большим ионом и ионами алюминия в верхнем или нижнем тетраэдрическом слое имеет периодический характер, т. е. наблюдается кратность числа связей с верхним и нижним слоями. Учитывая выводы Е. В. Радословича, можно наблюдать Гатиню в отношении кратности связей больших межслоевых катионов трактовать как дополнительное условие ограниченного изоморфизма межслоевых катионов, предполагая вхождение одного или нескольких ионов натрия (калия) в перерывах между сериями катионов калия (натрия в парагоните). В этой связи становится понятным существование максимума числа анализов в области ограниченного изоморфизма: этот максимум, несомненно, отражает кратность между межслоевыми катионами в структуре мусковита.

## ВЫВОДЫ

Изоморфизм калия и натрия в диоктаэдрических слюдах, мусковите и парагоните ограничен. Область перерыва изоморфизма имеет симметричный характер: и для мусковита, и для парагонита возможно замещение не более 25% межслоевых катионов. Изоморфное вхождение кальция ограничено (2—3%). Среди литиевых слюд существенно натриевые формы не обнаружены, но, по-видимому, возможны. Максимум числа анализов с изоморфным замещением калия на натрий (6—10%) в мусковитах указывает на особую прочность такой структурной постройки при прочих равных условиях. Химические анализы слюд с отношением  $K/Na$ , близким к единице, указывают на присутствие двух фаз. Такие образцы требуют рентгеновской характеристики.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Б а р а б а н о в В. Ф. Серицит-жилльбертит из Букукинского месторождения.— Вестник ЛГУ, 1960, № 6, серия геол.-геогр., вып. 1.
- Б е л я н к и н Д. С., В е с е л о в с к а я М. М., П е т р о в В. П. О сериците вторичных кварцитов Коунрада.— Труды ИГиН АН СССР, 1949, вып. 6.
- Б е т е х т и н А. Г. Минералогия. Госгеолгиздат, 1950.
- Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- З л е н к о Б. Ф. Изменение вмещающих пород и стадии минерализации на Вавилонском месторождении (Рудный Алтай).— Геология рудных месторождений, 1962, № 1.
- К а ш к а й М. И., Б а б а е в И. А. О гидротермальном сериците из Дашкесанского рудного района.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- К у р е к Н. Н., К у р е к А. И. Серицитсодержащие породы.— Сб. «Измененные околорудные породы и их поисковое значение». Труды ВСЕГЕИ, 1954.
- К у р ы ц ы н а Г. А. Парагонит из кварцево-серицитовых сланцев Красноуральских месторождений.— Труды Горно-геол. ин-та Уральск. филиала АН СССР, 1960, вып. 35.
- Л и т в и н А. Л. Зеленые слюды из пегматитов Коростеньского плутона.— Геол. ж., 1960, XXI, вып. 2.
- Р а д о с л о в и ч Е. В. Структура мусковита  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ .— Сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- С о л о в ь е в С. П. Слюды. Петрография СССР, серия III, 1938, вып. 1.
- Ю д и н Н. И. Железные руды Ангаро-Питского бассейна, их генетические типы и минералы.— Сб. «Очерки по металлогении осадочных и осадочно-метаморфических пород». Изд-во АН СССР, 1962.
- Я к ш и н В. И. Парагонит из рутиловых амфиболитов Ср. Урала.— Труды Свердловск. горн. ин-та, 1964, вып. 45.
- F o s t e r M. D. Interpretation of the composition of the lithium Micas.— Geol. Surv. Prof., 1960, Paper 354-E.
- G a t i n e u L. 1964. Structure réelle de la muscovite repartition des substitutions isomorphes.— Bull. Soc. France mineral. et cristallogr., 1964, 87, N 3.
- G r u n e r Y. W. Conditions for the formation of paragonite.— Amer. Miner., 1942, 27, N 2.
- H a r d e r H. Untersuchungen an Paragoniten und an natriumhaltigen Muscoviten.— Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 1956, Bd. 5. N. 3.
- L e v i n s o n A. A. Studies in the mica group: relationship between polymorphism and composition in the muscovite — lepidolite series.— Amer. Miner., 1953, 38, N 1-2.
- R o s e n f e l d Y. L. Paragonite in the schist of Globe Mountain. Southern Vermont.— Amer. Miner., 1956, 41, N 1-2.
- R o s e n f e l d Y. L., T h o m p s o n Y. B., Z e n E. Data on coexistent muscovite and paragonite.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, 69, N 2.
- S c h a l l e r W. T., S t e w e n s R. E. The validity of paragonite as a mineral species.— Amer. Miner., 1941, 26, N 3.
- Y o d e r H. S., E u g s t e r H. P. Synthetic and natural muscovites.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1955, N 8.