

А. И. ГИНЗБУРГ

ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В ЛИТИЕВЫХ СЛЮДАХ

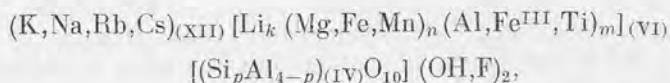
Общезвестно, что литий может входить в том или ином количестве в состав почти всех слюд; так, многие мусковиты и биотиты содержат 0,2—0,5% Li_2O и более. Однако наряду с литийсодержащими мусковитами и биотитами обычно выделяют особую группу литиевых слюд, называемых часто литионитами, в которых литий является основной составной частью. К таким слюдам, содержащим не менее 2—3% Li_2O , относят литиевые мусковиты, лепидолиты, цинвальдиты, протолитиониты, криофилиты, полилитиониты, ирвингиты, тайниолиты, и др. Большинство указанных слюд имеет сложный, переменный состав, при этом до последнего времени нет единого мнения по вопросу о том, какие именно слюды следует понимать под указанными названиями.

В 1953 г. вышла из печати наша статья (А. Гинзбург и С. Берхин, 1953), посвященная составу литиевых слюд, в которой на основании пересчета большого количества химических анализов литиевых слюд была сделана попытка выделить определенные изоморфные ряды слюд. В том же году была опубликована статья А. Левинсона (Levinson, 1953), в которой указывается на широкое распространение в литиевых слюдах явлений полиморфизма, впервые отмеченных для биотита в работах С. Гендрикса и М. Джефферсона (Hendricks a. Jefferson, 1939). А. Левинсон отмечает, что мусковиты сами по себе могут содержать до 2—3% Li_2O без изменения своей структуры, т. е. могут существовать богатые литием мусковиты, которые по своей структуре отличны от лепидолита. Он изучил структуры многих литиевых слюд, анализы которых были приведены в работе Р. Стивенса (Stevens, 1938), и подметил наличие определенной закономерности между содержанием Li_2O в мусковитах-лепидолитах и их структурой. В связи с этим возникает необходимость более глубоко разобрать изоморфные замещения, имеющие место в литиевых слюдах. Для решения этого вопроса следует прежде всего обратиться к самой структуре слюд.

Общезвестно, что слюды представляют собой слоистые пакеты, образованные двумя бесконечными слоями кремнекислородных тетраэдров, в которых часть Si замещена на Al, так что состав двояных слоев может быть выражен общей формулой $[\text{Si}_p \text{Al}_{4-p} \text{O}_{10}]$, где p меняется в пределах от 3 до 4. Между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров располагаются «бруситовые» или «гидрагиллитовые» слои, в состав которых входят катионы, находящиеся в шестерной координации. Между слоистыми пакетами состава $R_n [\text{Si}_p \text{Al}_{4-p} \text{O}_{10}](\text{OH})_2$ располагаются одновалентные катионы большого ионного радиуса с координационным числом 12. Таким

катионом во всех слюдах является калий, который в лепидолитах всегда в той или иной степени замещен редкими щелочами и иногда натрием.

Таким образом, общая формула слюды может быть представлена в следующем общем виде:



где в скобках римскими цифрами показаны координационные числа для данной группы катионов. Коэффициенты k , n , m , p , обозначающие атомные количества лития, двухвалентных катионов, трехвалентных катионов и кремния, могут меняться только в определенных пределах. Так, структура слюды требует, чтобы эти атомные количества менялись в следующих пределах: $k = 0 - 2$, $n = 0 - 3$, $m = 0 - 2$ и $p = 3 - 4$. Кроме того, должно удовлетворяться следующее условие:

$$1 + k + 2n + 3m + 4p + 3(4 - p) = 20 + 2, \text{ откуда } k + 2n + 3m + p = 9.$$

Как видно, из приведенной выше общей формулы, все слюды отличаются друг от друга в основном по составу элементов, входящих в шестерную координацию, а также по различному значению коэффициентов k , n , m и p . В связи с этим рациональную классификацию слюд следовало бы строить по составу катионов, входящих в шестерную координацию, а выделение отдельных разновидностей в пределах выделенных групп — по величине указанных коэффициентов.

Рассмотрим более подробно изоморфные замещения в различных координационных группах слюд.

1. ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ГРУППЕ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 12

Основным катионом, располагающимся между слоистыми пакетами во всех слюдах, как известно, является калий, который в определенных пределах в некоторых слюдах (парагонит) замещается натрием.

Кроме того, калий в слюдах легко замещается одновалентными катионами с близкими ионными радиусами — рубидием и таллием, в меньшей степени цезием. Роль кальция в слюдах не совсем ясна, поскольку Са не изоморфен с Mg и Fe, а также не замещает К, но, как известно, изоморфен с Na. Поскольку большее количество Na в слюдах, несомненно, занимает то же положение в структуре слюды, что и К, то следовало бы ожидать, что Са должен захватываться Na и входить совместно с ним в одну и ту же группу, тем более, что в хрупких слюдах (маргарит) Са играет, по существу, роль К. Однако пересчеты химических анализов показывают, что во всех случаях, когда в литиевых слюдах присутствует Са, атомное количество $K + Rb + Cs + Na \geq 1$, так, что Са может входить только в октаэдрическую координацию, изоморфно замещая при этом, по-видимому, марганец. Необходимо только указать, что в лепидолитах содержание Са обычно весьма мало.

Структура слюд требует, чтобы количество одновалентных катионов R^1 , имеющих координационное число 12, равнялось единице. Произведенные пересчеты большого количества химических анализов литиевых слюд на структурные формулы показывают, что сумма атомных количеств $K + Na + Rb + Cs$ во всех не измененных гипергенными процессами слюдах действительно всегда колеблется около 1. Однако в преобладающем большинстве лепидолитов, богатых натрием, это количество несколько

больше единицы, что может быть объяснено либо наличием в них мельчайших механических включений альбита, либо же, что более вероятно, двойственной ролью натрия, т. е. тем обстоятельством, что Na не только замещает K, но частично замещает Li и совместно с ним входит в октаэдрическую группу. Подобная же точка зрения на положение Na в слюдах была недавно высказана Д. П. Сердюченко (1954). Появление некоторого количества Na в шестерной координации объясняет и наличие в этой же координации Ca.

Слюды, измененные в условиях гипергенеза, имеют сумму атомных количеств одновалентных катионов, как правило, меньше единицы, что объясняется удалением щелочей и вхождением на их место в решетку слюды гидроксония H_3O (И. И. Гинзбург, 1946).

Большой практический и теоретический интерес представляет указанная выше концентрация в лепидолитах Rb, Tl и особенно Cs, впервые подмеченная еще работами В. И. Вернадского (1954). Изоморфное замещение калия рубидием и одновалентным таллием вполне понятно и должно иметь место во всех калиевых минералах, образующихся на поздних этапах пегматитового процесса, когда остаточные растворы сильно обогащаются элементами с большими ионными радиусами (А. Гинзбург, 1955). Поэтому Rb (а также Tl, имеющий одинаковый с ним ионный радиус, равный 1,49 Å) входит в состав как поздних микроклинов II генерации, так и лепидолитов, поздних, зеленых, а особенно розовых мусковитов, жильбертитов и онкозинов, при этом соотношение Rb : Tl в минералах одного месторождения, согласно данным Л. Аренса (Ahrens, 1946), приблизительно постоянно.

Несколько иное положение с цезием, у которого ионный радиус (1,65 Å) значительно отличается от ионного радиуса калия (1,33 Å). Замещение K большим количеством Cs может иметь место только в минералах с благоприятной структурой, позволяющей становиться вместо K иону с очень большими размерами, каковым является Cs. Этому условию не удовлетворяет каркасная структура микроклина и, наоборот, благоприятствует кольцевая структура берилла (поскольку ионы Cs помещаются в вертикальных каналах), а также структура слоистых минералов, где катионы большого размера помещаются между слоистыми пакетами, находящимися на значительном расстоянии друг от друга. Именно этими кристаллохимическими факторами объясняется отсутствие высокой концентрации Cs в поздних полевых шпатах, постоянно обогащенных Rb, и наличие значительных количеств Cs в поздних бериллах и лепидолитах, являющихся своего рода поглотителями Cs. Однако замещение большого количества K более крупным ионом Cs, несомненно, должно привести к расширению кристаллической решетки слюды, что было нами ранее наглядно показано (А. Гинзбург и Берхин, 1953).

Не приводя здесь всех имеющихся в литературе (Stevens, 1938; Berggren, 1941; Winchell, 1942; Ahrens, 1946; Ahrens, Gorfinkel, 1951; Бурксер, 1935, и др.) многочисленных анализов лепидолитов и определений в них содержания Rb_2O и Cs_2O , укажем только на главные выводы, которые напрашиваются при их рассмотрении.

а) Сумма $Rb_2O + Cs_2O$ в лепидолитах колеблется от 0,4 до 4,6%, причем содержание Cs_2O меняется от сотых долей до 2% (Варугреск, Швеция), а содержание Rb_2O более постоянно и не опускается ниже 0,3—0,4%.

б) Rb_2O почти всегда преобладает в них над Cs_2O . Соотношение $Rb_2O : Cs_2O$ в лепидолитах различных месторождений меняется в пределах 40 : 1 до 0,5 : 1. Среднее соотношение $Rb_2O : Cs_2O$ из 32 имеющихся у нас анализов лепидолита равно 6 : 1.

в) В пределах одного и того же месторождения различные генерации лепидолита часто содержат несколько различное количество Cs_2O , причем наблюдается явное увеличение содержания цезия в наиболее поздних разностях лепидолита.

г) Обращает на себя внимание тот факт, что в лепидолитах из месторождений, в которых в значительных количествах появляется поллуцит, содержание Cs_2O резко повышено и соотношение $\text{Rb}_2\text{O} : \text{Cs}_2\text{O}$ колеблется от 0,5 : 1 до 2 : 1. Так, содержание Cs_2O в лепидолитах главнейших поллуцитовых месторождений, как это видно из приводимых ниже данных, следующее:

| Название месторождения | Среднее содержание Cs_2O | $\text{Rb}_2\text{O} : \text{Cs}_2\text{O}$ |
|----------------------------------|--|---|
| Варутреск, Швеция | 0,9% (среднее из 5 анал.) | 1,45 |
| Оконгава Ост, Юго-зап. Африка | 1,2% (среднее из 2 анал.) | 1,3 |
| Казахская ССР, Калбинский хребет | 0,8% (среднее из 4 анал.) | 0,6 |

Таким образом, по содержанию Cs_2O в лепидолитах и соотношению в них $\text{Rb}_2\text{O} : \text{Cs}_2\text{O}$ можно делать вывод о возможности появления в пегматитах поллуцита, т. е. лепидолит можно рассматривать как своеобразный геохимический индикатор на цезий, указывающий на возможность появления поллуцита (А. Гинзбург, 1954). Если учесть, что поллуцит распределен в пегматитах неравномерно и весьма трудно диагностируется, то оценка пегматитовых месторождений по выходам с точки зрения возможности нахождения в них поллуцита, в случае появления с поверхности жил лепидолита, становится вполне реальной.

II. ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ГРУППЕ

В октаэдрическую группу слюд входит большое количество различных элементов, в частности Fe^{II} , Mg , Mn , Li , Al , Fe^{III} , Ti^{III} , Ga , Sn , в некоторых случаях Sc , Cr , V , частично также Na и Ca . Изоморфизм между катионами $\text{Mg} - \text{Fe}^{\text{II}} - \text{Mn}$ и $\text{Al} - \text{Ga} - \text{Fe}^{\text{III}} - \text{Ti}^{\text{III}}$ наблюдается в большом количестве минералов, достаточно хорошо изучен и не вызывает ни у кого возражений. Однако в слюдах, особенно литиевых, проявляются и различные типы гетеровалентных замещений, которые ниже рассматриваются более подробно.

1. Замещение $3\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{II}} - 2\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{III}}$ и $\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{II}} \text{Si}_{(\text{IV})} - \text{Al}_{(\text{VI})} \text{Al}_{(\text{IV})}$ *

Д. П. Сердюченко (1948) на основании пересчетов анализов слюд приходит к выводу, что «между мусковитом и флогопитом устанавливается почти непрерывный изоморфный ряд слюд с замещениями $\text{R}_3^{\text{II}} - \text{R}_2^{\text{III}}$ в их октаэдрических слоях». Этот вывод, сделанный им на основе построенной диаграммы (рис. 1) с координатными осями $\frac{\text{R}^{\text{III}}}{\text{Si}}$ и $\frac{\text{R}^{\text{II}}}{\text{Si}}$, где R^{III} и R^{II} — атомные количества, а $\text{Si} = \text{Si} + \text{Al}_{(\text{IV})} = 4$, вызывает ряд существенных возражений, на которых мы здесь кратко остановимся.

* Римскими цифрами в скобках, поставленных внизу у индексов элементов, мы всюду показываем координационную группу, в которой находится данный элемент.

а) Детальные пересчеты многих десятков химических анализов слюд показывают, что по мере замещения Mg и Fe^{II} на Al изменяется и соотношение между Si и Al в тетраэдрической группе, поэтому изменение состава слюд невозможно правильно отразить на двойной диаграмме R^{II} — R^{III}, а необходимо прибегать, по крайней мере, к тройной диаграмме R^{II} — Al — Si, что и было ранее нами предложено (А. Гинзбург и Берхин, 1953).

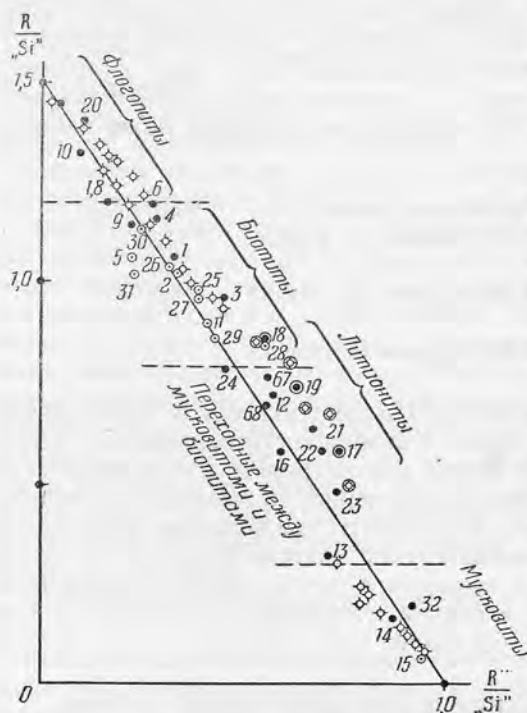


Рис. 1. Классификационная диаграмма слюд (по Д. П. Сердюченко).

б) Изоморфизм между флогопитом-биотитом и мусковитом Д. П. Сердюченко обосновывает наличием между ними переходных по составу слюд, к которым он относит все литиевые слюды, объединяемые им под общим названием литионитов.

Как будет ниже показано, такая точка зрения не обоснована. Литиевые слюды сами по себе различаются по структуре (Levinson, 1953) и не занимают промежуточного положения между биотитом и мусковитом. К таким «промежуточным» по составу слюдам относят иногда и некоторые богатые Fe^{III} биотиты. Однако здесь необходимо указать на работу А. И. Цветкова и Е. П. Вальшихиной, (1956), которые установили, что при растирании слюд в процессе подготовки их к химическим

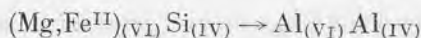
анализам Fe^{II} необычайно легко окисляется и переходит в Fe^{III}. Поэтому в большинстве анализов слюд содержание Fe^{II} завышено благодаря окислению Fe^{II}.

в) Широкое проявление гетеровалентного изоморфизма типа $2R^{III} \rightarrow 3R^{II}$ непонятно с точки зрения кристаллохимии, так как ионные радиусы Mg (0,74Å) и Fe^(II) (0,83Å) намного больше ионного радиуса Al (0,57Å). Трудно предположить, что два маленьких иона Al могли бы в широких пределах замещаться тремя значительно большими ионами Mg или Fe без существенного изменения самой структуры минерала.

Далее, структурные исследования Гендрикса и Джефферсона (Hendricks a. Jefferson, 1939) ясно показали, что мусковит является двухслойной слюдой ($c_0 = 20\text{Å}$, $z = 4$), в то время как флогопит и биотит чаще всего однослойные слюды ($c_0 = 10,2\text{Å}$, $z = 2$).

Все указанные обстоятельства не позволяют говорить об изоморфизме в широких пределах между мусковитом и биотитом-флогопитом, т. е. между Al и Mg — Fe^{II} в октаэдрической группе. В некоторых, весьма узких пределах такие замещения, возможно, и имеют место, но они всегда связаны с изменениями в структуре минерала, с перестройкой ее.

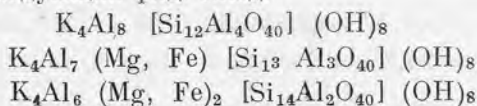
Гораздо более вероятно, что замещение R^{II} на R^{III} связано с изменением состава тетраэдрической группы, т. е. что в слюдах, так же как и в других силикатах, широким распространением пользуется гетеровалентный изоморфизм типа:



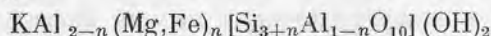
При указанном изоморфизме два катиона, находящиеся в шестерной (Mg, Fe) и четверной координации (Si) с ионными радиусами 0,74 Å и 0,39 Å, замещаются на два иона, находящиеся также в шестерной (Al_(VI)) и четверной (Al_(IV)) координации с весьма близкой суммой ионных радиусов (0,57 + 0,57 = 1,14 Å). Вследствие проявления данного изоморфизма состав минералов группы флогопита — биотита широко колеблется и общая формула их может быть представлена в виде: $\text{K} (\text{Mg, Fe}^{\text{II}})_{3-n} \text{Al}_n [\text{Si}_{3-n} \text{Al}_{1+n} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$, где n изменяется в пределах от 0 до 0,75.

При $n = 0$ получается формула флогопита — $\text{KMg}_3 [\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}] (\text{OH})_2$ или его железистого аналога — аннита — $\text{KFe}^{\text{II}}_3 [\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}] (\text{OH})_2$, при $n = 0,5$ — истонита $\text{KMg}_{2,5} \text{Al}_{0,5} [\text{Si}_{2,5} \text{Al}_{1,5} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$ или сидерофиллита — $\text{KFe}^{\text{II}}_{2,5} \text{Al}_{0,5} [\text{Si}_{2,5} \text{Al}_{1,5} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$.

Аналогичные явления могут наблюдаться и в группе мусковита. Поскольку мусковиты являются двухслойными слюдами с $Z = 4$, то формула элементарной ячейки их — $\text{K}_4 \text{Al}_8 [\text{Si}_{12} \text{Al}_4 \text{O}_{40}] (\text{OH})_8$. Замещая в этой формуле Al_(VI) на (Mg, Fe)_(VI) и производя соответствующую компенсацию валентности в тетраэдрической группе (путем замещения Al_{IV} на Si_{IV}), можно получить следующий ряд слюд:



или в общем виде:

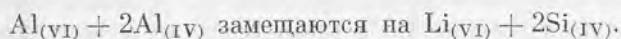


Таким образом, можно вывести формулы слюд, близких к мусковиту, но содержащих избыточное количество Si и некоторое количество Mg или Fe — так называемых фенгитов.

Весь имеющийся фактический материал подтверждает приведенные выше теоретически выведенные формулы для минералов группы флогопита-биотита и мусковита-фенгита. Если допустить проявление в узких пределах замещения 2Al на 3(Mg, Fe), то следует ожидать появления еще одной разновидности слюд группы мусковита состава $\text{K}_4 (\text{Mg, Fe})_3 \text{Al}_6 [\text{Si}_{12} \text{Al}_4 \text{O}_{40}] (\text{OH})_8$. Однако структура этой слюды должна отличаться от структуры мусковита.

2. Замещение Al_(VI) на Li_(VI)

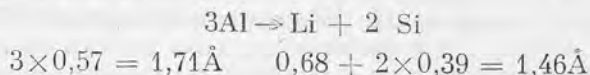
Как было нами ранее показано (А. Гинзбург и Берхин, 1953), значительное количество лепидолита в пегматитах развивается метасоматически, путем замещения мусковита. Сущность этого процесса состоит в замещении алюминия, находящегося в шестерной координации, литием с одновременным замещением алюминия в четверной координации кремнием и части гидроксильной группы фтором, т. е. замещение протекает по схеме:



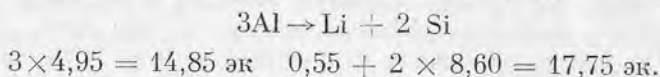
Подобное замещение удовлетворяет всем необходимым для проявления изоморфизма условиям:

а) Три катиона суммарной валентностью, равной 9, замещаются тремя другими катионами (Li + 2 Si) такой же суммарной валентности.

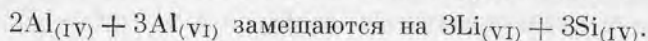
б) Сумма ионных радиусов указанных групп катионов близка, разница их не превышает 15%.



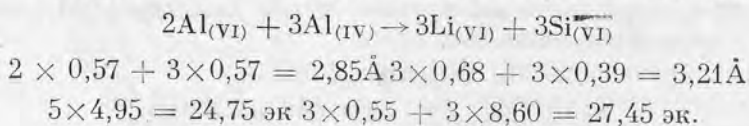
в) При подобном изоморфизме происходит выигрыш энергии.



Другой возможный вариант проявления изоморфизма между Al и Li состоит в том, что $2\text{Al}_{(\text{VI})}$ замещаются на $3\text{Li}_{(\text{VI})}$ с соответствующей компенсацией валентности в тетраэдрической координации, т. е.



В этом случае суммарная валентность их также равна, а сумма ионных радиусов не превышает 15—20%, как видно из приводимых ниже данных:



Структура мусковита при данном замещении в целом должна сохраняться, но появление 3 ионов Li в шестерной координации вместо двух ионов Al должна в какой-то степени на ней сказаться.

О замещении алюминия литием в мусковитах говорится также в указанной выше работе А. Левинсона (Levinson, 1953). В ней это замещение объясняется близостью атомных (?) радиусов Al = 1,43 Å и Li = 1,51 Å, при этом указывается, что компенсация валентности в этом случае осуществляется за счет замещения Fe^{II} на Fe^{III}. Подобная трактовка замещения Al на Li вызывает глубокое удивление, так как нельзя применять атомные радиусы при объяснении явлений, протекающих в ионных структурах. Далее, если и говорить об атомных радиусах, то о какой же компенсации валентности может идти речь? Наконец, как показывают анализы, замещение алюминия литием может протекать в слюдах, вообще не содержащих Fe.

Если в формуле элементарной ячейки мусковита $\text{K}_4\text{Al}_8[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}](\text{OH})_2$ и фенгита различного состава замещать последовательно $\text{Al}_{(\text{VI})}$ литием по схеме:

$\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Al}_{(\text{IV})}$ на $\text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Si}_{(\text{IV})}$ и $2\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{II}}$ на $\text{Li}_{(\text{VI})}\text{Al}_{(\text{VI})}$, то можно теоретически вывести состав всех типов литиевых слюд, сохраняющих структуру мусковита (табл. 1). Если же замещать $2\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 3\text{Al}_{(\text{IV})} \rightarrow 3\text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 3\text{Si}_{(\text{IV})}$, то можно получить литиевые слюды, по структуре своей напоминающие мусковиты, но несколько отличающиеся от них.

Из табл. 1 отчетливо видно, что в мусковит может входить только сугубо ограниченное количество лития, причем структура не изменяется при схождении в состав минерала не более 0,5 атомных количеств лития, что соответствует примерно 1,8% Li_2O . Всего же может входить в состав мусковита 0,87 атомных количеств лития, что соответствует примерно 3,2% Li_2O . Однако в последнем случае структура мусковита должна быть слегка изменена.

Эти выводы, полученные чисто теоретически, на основе рассмотрения изоморфного замещения алюминия литием, находятся в полном соответ-

Таблица 1

Литиевые слюды, образующиеся путем замещений $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)}$ на $Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(IV)}$ и $2(Mg, Fe)_{(VI)}$ на $Li_{(VI)} \cdot Al_{(VI)}$ в мусковите и фенгите

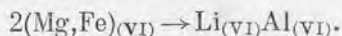
| Исходный состав мусковита-фенгита | $K_4R_3IIAl_7[Si_{13}Al_3O_{40}](OH)_8$ | $K_4R_3IIAl_6[Si_{14}Al_2O_{40}](OH)_8$ | $K_4R_3IIIAl_4[Si_{15}AlO_{40}](OH)_8$ | $K_4R_3IIAl_4[Si_{12}Al_4O_{40}](OH)_8$ |
|--|--|---|--|--|
| Замещение без существенных изменений структуры мусковита | — | Замещение $2R_{(VI)} \rightarrow Li_{(VI)} \cdot Al_{(VI)}$ | | |
| | | $K_4Li_{0,5}Al_{7,5}[Si_{13}Al_3O_{40}] \times \times (OH, F)_8$ $KLi_{0,12}Al_{1,88} \times$ $\times [Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](OH, F)_2$ | $KLi_{0,25}Al_{1,75} \times$ $\times [Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](OH, F)_2$ | $KLi_{0,37}Al_{1,63} \times$ $\times [Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](OH, F)_2$ |
| Замещение с новыми структурами мусковита | $K_4LiAl_7[Si_{14}Al_2O_{40}] \times \times (OH, F)_8$ $KLi_{0,25}Al_{1,75} \times$ $\times [Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](OH, F)_2$ $K_4Li_2Al_6[Si_{16}O_{40}](OH, F)_8$ $KLi_{0,50}Al_{1,50}[Si_4O_{10}] \times \times (OH, F)_2$ | Замещение $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)}$ на $Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(IV)}$ | | |
| | | $K_4Li_{1,50}Al_{6,50} \times$ $\times [Si_{15}AlO_{40}](OH, F)_8$ $KLi_{0,37}Al_{1,63} \times$ $\times [Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](OH, F)_2$ | $KLi_{0,50}Al_{1,50}[Si_4O_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ | — |
| Замещение с новыми структурами мусковита | $K_4Li_3Al_6[Si_{15}AlO_{40}] \times \times (OH, F)_8$ $KLi_{0,75}Al_{1,25} \times$ $\times [Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](OH, F)_2$ | Замещение $2Al_{(VI)} \cdot 3Al_{(IV)}$ на $3Li_{(VI)} \cdot 3Si_{(IV)}$ | | |
| | | $K_4Li_{3,50}Al_{5,50}[Si_{16}O_{40}] \times \times (OH, F)_8$ $KLi_{0,87}Al_{1,37}[Si_4O_{10}] \times \times (OH, F)_2$ | — | — |

ствии с фактическим материалом и с рентгеновскими исследованиями, проведенными А. Левинсоном. Последним выделена особая разновидность мусковита, названная литиевым мусковитом, отличающаяся высоким содержанием Li_2O (до 3,3%) и несколько измененной структурой, в частности, ослаблением на дебаеграмме интенсивностей рефлексов, отвечающих граням (061) с нечетным l , и отсутствием рефлексов от (020).

Таким образом, эти данные подтверждают выведенный выше предел замещения алюминия литием в мусковите. Структура мусковита, как было теоретически показано, не изменяется при содержании менее 0,5 атомных количеств Li ; при более высоком содержании она слегка изменяется, при содержании выше 0,87 атомных количеств Li она уже существовать не может.

3. Замещение $\text{Mg} - \text{Li}$

Впервые В. Кунитцем (Kunitz, 1924) было показано, что в слюдах, так же как и в других силикатах, магний и железо легко изоморфно замещаются литием. Это замещение становится возможным благодаря близости их ионных радиусов и протекает по схеме;



Подобный гетеровалентный изоморфизм удовлетворяет всем необходимым условиям и не должен приводить к существенному изменению структуры минерала.

Если теперь в формуле элементарной ячейки флогопита-биотита последовательно замещать каждые два иона Mg или Fe^{II} группой LiAl , то можно теоретически вывести все получающиеся при этом члены ряда биотит-лепидолит, как это было ранее нами сделано (А. Гинзбург и Берхив, 1953). Необходимо только указать, что согласно Гендриксу и Джефферсону в минералах группы флогопита-биотита широко развиты явления полиморфизма и что сами биотиты могут иметь различную структуру. Основная масса слюд группы флогопита-биотита относится к однослойным слюдам (А-слюда) с $c_0 = 10,2\text{\AA}$ и $z = 2$.

Значительно реже появляются трехслойные слюды (С-слюда) с $c_0 = 30,0\text{\AA}$ и $z = 3$, а также шестислойные слюды (Д-слюда) с $c_0 = 60,0\text{\AA}$ и $z = 6$. Если учесть, что в минералах группы биотита, как уже было указано выше, часто имеет место изоморфное замещение:



то формулы всех типов слюд группы биотита можно представить в следующем виде:

| | |
|-----------------------------|--|
| Однослойные слюды, $z = 2$ | $\text{K}_2(\text{Mg, Fe})_6[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ |
| Трехслойные слюды, $z = 3$ | $\text{K}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Al}[\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ |
| | $\text{K}_3(\text{Mg, Fe})_9[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{O}_{30}](\text{OH})_6$ |
| | $\text{K}_3(\text{Mg, Fe})_8\text{Al}[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{30}](\text{OH})_6$ |
| | $\text{K}_3(\text{Mg, Fe})_7\text{Al}_2[\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{30}](\text{OH})_6$ |
| Шестислойные слюды, $z = 6$ | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{18}[\text{Si}_{18}\text{Al}_6\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$ |
| | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{17}\text{Al}[\text{Si}_{17}\text{Al}_7\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$ |
| | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{16}\text{Al}_2[\text{Si}_{16}\text{Al}_8\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$ |
| | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{15}\text{Al}_3[\text{Si}_{15}\text{Al}_9\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$ |
| | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{14}\text{Al}_4[\text{Si}_{14}\text{Al}_{10}\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$ |

Таблица 2

Литиевые слюды, образующиеся при замещении 2(Mg, Fe) на LiAl в однослойном биотите-флогопите ($x = 2$)

| Исходный состав биотита | $K_2(Fe, Mg)_4[Si_6Al_2O_{20}(OH)_4]$ | $K_2(Fe, Mg)_4[Si_6Al_2O_{20}(OH)_4]$ |
|-------------------------|--|---|
| Протолитионит | $K_2LiAl(Fe, Mg)_4[Si_6Al_2O_{20}(OH)_4]$ $KLi_{0,5}Al_{0,5}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}(OH, F)_2]$ | $K_2LiAl_2(Fe, Mg)_3[Si_5Al_3O_{20}(OH, F)_4]$ $KLi_{0,5}Al(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{2,5}Al_{1,5}O_{10}(OH, F)_2]$ |
| Цинвальдит | $K_2Li_2Al_2(Fe, Mg)_2[Si_6Al_2O_{20}(OH, F)_4]$ $KLiAl(Fe, Mg)[Si_3AlO_{10}(OH, F)_2]$ | $K_2Li_2Al(Fe, Mg)_3[Si_7AlO_{20}(OH, F)_4]$ $KLiAl_{0,5}(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(OH, F)_2]$ |
| Криофилигит | — | $K_2Li_3Al_2(Fe, Mg)[Si_7AlO_{20}(F, OH)_4]$ $KLi_{1,5}Al(Fe, Mg)_{0,5}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(F, OH)_2]$ |
| Лепидолит | $K_2Li_3Al_3[Si_6Al_2O_{20}(F, OH)_4]$ $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}(F, OH)_2]$ Паукилитонит, по Винчеллу. Лепидолит типа «Е», по Стивенсу «Литий-мусковит», по Бергрёну | $K_2Li_{3,5}Al_{2,5}[Si_7AlO_{20}(F, OH)_4]$ $KLi_{1,75}Al_{1,25}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(F, OH)_2]$ Лепидолит типа «С», по Стивенсу |
| Полилитионит | $KLi_4Al_2[Si_8O_{20}(F, OH)]$ $KLi_2Al[Si_4O_{10}(F, OH)_2]$ | — |

Таблица 3

Литиевые слюды, образующиеся при замещении 2(Mg, Fe) на LiAl в трехслойном биотите-флогопите ($z = 3$)

| Исходный состав биотита | I. $K_3(Fe, Mg)_3[Si_9Al_3O_{30}](OH)_6$ | II. $K_3(Fe, Mg)_2Al[Si_4Al_1O_{30}](OH)_6$ | III. $K_3(Mg, Fe)_7Al_2[Si_8Al_2O_{30}](OH)_6$ |
|-------------------------|--|---|---|
| Протолитгонит | $K_3LiAl(Fe, Mg)_7[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$ $KLi_{0,33}Al_{0,33}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}] \times$ $\times (OH, F)_3$ $K_3Li_2Al_2(Fe, Mg)_5[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$ $KLi_{0,67}Al_{0,67}(Fe, Mg)_1[Si_3AlO_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ | $K_3LiAl_2(Fe, Mg)_6[Si_8Al_4O_{30}](OH, F)_6$ $KLi_{0,33}Al_{0,67}(Fe, Mg)_2[Si_2,67Al_{1,33}O_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ $K_3Li_2Al(Fe, Mg)_6[Si_{10}Al_2O_{30}](OH, F)_6$ $KLi_{0,67}Al_{0,33}(Fe, Mg)_2[Si_3,33Al_{0,67}O_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ | $K_3LiAl_3(Mg, Fe)_5[Si_7Al_5O_{30}](OH, F)_6$ $KLi_{0,33}Al(Mg, Fe)_1[Si_{2,33}Al_{1,67}O_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ $K_3Li_2Al_2(Mg, Fe)_5[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$ $KLi_{0,67}Al_{0,67}(Mg, Fe)_1[Si_3AlO_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ |
| Цинивальдит | $K_3Li_3Al_3(Fe, Mg)_3[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$ $KLiAl(Fe, Mg)[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_3Li_3Al_2(Fe, Mg)_4[Si_{10}Al_2O_{30}](OH, F)_6$ $KLiAl_{0,67}(Fe, Mg)_1,33[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}] \times$ $\times (OH, F)_2$ | То же, что и I |
| Криофилит | $K_3Li_4Al_4(Fe, Mg)[Si_9Al_3O_{30}](F, OH)_6$ $KLi_{1,33}Al_{1,33}(Fe, Mg)_0[Si_3AlO_{10}] \times$ $\times (F, OH)_2$ | $K_3Li_4Al_3(Fe, Mg)_2[Si_{10}Al_2O_{30}](F, OH)_6$ $KLi_{1,33}Al(Fe, Mg)_0,67[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}] \times$ $\times (F, OH)_2$ | То же, что и I |
| Лепидолит | $K_3Li_{4,5}Al_{4,5}[Si_9Al_3O_{30}](F, OH)_6$ $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$ | $K_3Li_5Al_4(Si_{10}Al_2O_{30})(F, OH)_6$ $KLi_{1,67}Al_{1,33}[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}] \times$ $\times (F, OH)_2$ | То же, что и I |

| Исходный состав биотита | I. $K_6(Fe, Mg)_{18}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH)_{12}$ | II. $K_6(Fe, Mg)_{17}Al[Si_{17}Al_7O_{60}](OH)_{12}$ |
|-------------------------|---|---|
| Литневый биотит | $K_6LiAl(Fe, Mg)_{16}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,17}Al_{0,17}(Fe, Mg)_{2,67}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_6LiAl_2(Fe, Mg)_{15}[Si_{17}Al_7O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,17}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{2,83}Al_{1,17}O_{10}] \times (OH, F)_2$ |
| Протолитионит | $K_6Li_2Al_2(Fe, Mg)_{14}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,33}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,33}[Si_3AlO_{10}] \times (OH, F)_2$ $K_6Li_3Al_3(Fe, Mg)_{12}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,5}Al_{0,5}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ $K_6Li_4Al_4(Fe, Mg)_{10}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,67}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{1,67}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_6Li_2Al(Fe, Mg)_{15}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,33}Al_{0,16}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$ $K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$ $K_6Li_4Al_3(Fe, Mg)_{11}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,67}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{1,85}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$ |
| Циннвальдит | $K_6Li_5Al_5(Fe, Mg)_8[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,83}Al_{0,83}(Fe, Mg)_{1,33}[Si_3AlO_{10}] \times (OH, F)_2$ $K_6Li_6Al_6(Fe, Mg)_6[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLiAl(Fe, Mg)[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$ | $K_6Li_5Al_4(Fe, Mg)_9[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,83}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$ $K_6Li_6Al_5(Fe, Mg)_7[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLiAl_{0,83}(Fe, Mg)_{1,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$ |
| Криофилит | $K_6Li_7Al_7(Fe, Mg)_4[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,17}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,67}[Si_3AlO_{10}] \times (F, OH)_2$ $K_6Li_8Al_8(Fe, Mg)_2[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,33}Al_{1,33}(Fe, Mg)_{0,23}[Si_3AlO_{10}] \times (F, OH)_2$ | $K_6Li_7Al_6(Fe, Mg)_5[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,17}Al(Fe, Mg)_{0,33}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$ $K_6Li_8Al_7(Fe, Mg)_3[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,33}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$ |
| Ленидолит | $K_6Li_9Al_9[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$ $K_6Li_{10}Al_8[Si_{20}Al_4O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,67}Al_{1,33}[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}](F, OH)_2$ $K_6Li_{11}Al_7[Si_{22}Al_2O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,83}Al_{1,17}[Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10}](F, OH)_2$ | $K_6Li_9Al_8(Fe, Mg)[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,5}Al_{1,33}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$ $K_6Li_{10}Al_7(Fe, Mg)[Si_{21}Al_3O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,67}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}] \times (F, OH)_2$ $K_6Li_{11}Al_6(Fe, Mg)[Si_{23}AlO_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,83}Al(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,83}Al_{0,17}O_{10}] \times (F, OH)_2$ |

Литневые слюды, образующиеся при замещении 2(Mg, Fe) на LiAl в шестислойном биотите-флогопите

| | II. $K_x(Fe, Mg)_{1-x}Al[Si_{17-x}Al_7O_{60}](OH)_{12}$ | III. $K_x(Fe, Mg)_{1-x}Al_2[Si_{16-x}Al_8O_{60}](OH)_{12}$ | $K_x(Fe, Mg)_{1-x}Al$ |
|--|---|---|---|
| I, F) ₁₂ OH, F) ₂ | $K_6LiAl_2(Fe, Mg)_{15}[Si_{17}Al_7O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,17}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{2,83}Al_{1,17}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | $K_6LiAl_3(Fe, Mg)_{14}[Si_{16}Al_8O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,17}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{2,33}[Si_{2,67}Al_{1,33}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | $K_6LiAl_4(Fe, Mg)_{13}$ $KLi_{0,17}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{2,17}$ $\times(OH, F)_2$ |
| I, F) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_2Al(Fe, Mg)_{15}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,33}Al_{0,16}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | $K_6Li_2Al_2(Fe, Mg)_{14}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,33}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,33}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_6Li_2Al_3(Fe, Mg)_{13}$ $KLi_{0,33}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{2,17}$ $\times(OH, F)_2$ |
| H, F) ₁₂ H, F) ₂ | $K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | То же, что и I | $K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}$ $KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}$ $\times(OH, F)_2$ |
| I, F) ₁₂ OH; F) ₂ | $K_6Li_4Al_3(Fe, Mg)_{11}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,67}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{1,85}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | — | То же, |
| I, F) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_5Al_4(Fe, Mg)_9[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,83}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | — | |
| OH) ₁₂ H) ₂ | $K_6Li_6Al_5(Fe, Mg)_7[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLiAl_{0,83}(Fe, Mg)_{1,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(F, OH)_2$ | — | |
| OH) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_7Al_6(Fe, Mg)_5[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,17}Al(Fe, Mg)_{0,83}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(F, OH)_2$ | — | |
| OH) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_8Al_7(Fe, Mg)_3[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,33}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(F, OH)_2$ | То же, что и I | То же, |
| OH) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_9Al_8(Fe, Mg)[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,5}Al_{1,33}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(F, OH)_2$ | — | |
| OH) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_{10}Al_7(Fe, Mg)[Si_{21}Al_3O_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,67}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}] \times$ $\times(F, OH)_2$ | — | |
| OH) ₁₂ OH) ₁ × | $K_6Li_{11}Al_6(Fe, Mg)[Si_{23}AlO_{60}](F, OH)_{12}$ $KLi_{1,83}Al(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,83}Al_{0,17}O_{10}] \times$ $\times(F, OH)_2$ | — | |

в шестислойном биотите-флогопите ($z = 6$)

| $K_6(Fe, Mg)_{12}Al_4[Si_{12}Al_9O_{60}](OH)_{12}$ | $K_6(Fe, Mg)_{12}Al_4[Si_{12}Al_9O_{60}](OH)_{12}$ | $K_6(Fe, Mg)_{12}Al_4[Si_{14}Al_{10}O_{60}](OH)_{12}$ |
|--|--|---|
| $[Si_{12}Al_9O_{60}](OH, F)_{12}$ $[Si_{2,67}Al_{1,33}O_{10}] \times$ | $K_6LiAl_4(Fe, Mg)_{13}[Si_{15}Al_9O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,17}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{2,16}[Si_{2,50}Al_{1,50}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ | $K_6LiAl_5(Fe, Mg)_{12}[Si_{14}Al_{10}O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,17}Al_{0,83}(Fe, Mg)_2[Si_{2,33}Al_{1,67}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ |
| $[Si_{16}O_{60}](OH, F)_{12}$ $[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_6Li_2Al_3(Fe, Mg)_{13}[Si_{17}Al_7O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,33}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{2,16}[Si_{2,83}Al_{1,17}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ $K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ То же, что и II | $K_6Li_2Al_4(Fe, Mg)_{12}[Si_{16}Al_8O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,33}Al_{0,66}(Fe, Mg)_2[Si_{2,67}Al_{1,33}O_{10}] \times$ $\times(OH, F)_2$ $K_6Li_3Al_3(Fe, Mg)_{12}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$ $KLi_{0,5}Al_{0,5}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ То же, что и I |
| | — | — |
| | — | — |
| | — | — |
| I | То же, что и II | То же, что и I |
| | — | — |
| | — | — |
| | — | — |

Замещая в указанных формулах $2(\text{Mg}, \text{Fe})$ на LiAl и учитывая, что в лепидолитах количество атомов Si в тетраэдрической координации не бывает меньше 3 и, следовательно, часть Al в них замещается Li (по схеме $\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Al}_{(\text{IV})} \rightarrow \text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Si}_{(\text{IV})}$), мы получим целую серию литиевых слюд, которые должны сохранять исходную структуру однослойного, трехслойного или шестислойного флогопита-биотита. Слюды этой серии отличаются в основном по содержанию Li и (Mg, Fe) , а также F , они известны в литературе под названиями протолитионита, циннвальдита и криофилита. Под циннвальдитом следует понимать литиевую слюду, содержащую примерно одинаковые количества Li , (Fe, Mg) и Al , под протолитионитом — слюду, промежуточную по составу между биотитом и циннвальдитом, а под криофилитом — слюду состава $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$, промежуточную между циннвальдитом и лепидолитом. В связи с этим в основу рациональной классификации указанных слюд следует положить количество атомов Li и $\text{Fe} + \text{Mg}$ в эмпирических формулах, полученных при пересчете химических анализов.

В табл. 2 приведены литиевые слюды, получающиеся при замещении $2(\text{Mg}, \text{Fe})$ на LiAl в однослойных биотитах, в табл. 3 — в трехслойных, а в табл. 4 — в шестислойных. Как видно из табл. 2, из однослойного биотита можно указанным выше способом вывести лепидолиты состава: $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ или $\text{KLi}_{1,75}\text{Al}_{1,25} [\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$, их трехслойного — состава $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ и $\text{KLi}_{1,67}\text{Al}_{1,33} \cdot [\text{Si}_{3,33}\text{Al}_{0,67}\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$.

Атомное количество Li в подобных трехслойных лепидолитах меняется только в небольших пределах, от 1,50 до 1,67. Отличительной особенностью таких лепидолитов является наличие гексагональной структуры и, как следствие этого, одноосность или появление только небольшого угла $2V$. Подобные лепидолиты с очень небольшим $2V$ были впервые обнаружены Баумхауэром (Baumhauer, 1912) в пегматитах Мурзинки и названы микролепидолитами, в отличие от других лепидолитов с большим $2V$ — макролепидолитов.

Из шестислойных лепидолитов (табл. 4) можно вывести ряд лепидолитов с атомным количеством, меняющимся от 1,33 до 1,83.

Сравнивая пределы изменения атомных количеств Li для лепидолитов различной структуры, выведенных нами теоретически, мы приходим к следующим выводам.

а) Мусковиты могут содержать определенное количество лития без существенного изменения их структуры (до 0,5 атомного количества).

б) При несколько большем содержании лития (от 0,5 атомных количеств до 0,75) образуются литиевые мусковиты, в целом сохраняющие двухслойную структуру мусковита, но отличающиеся, согласно А. Левинсону, несколько иными интенсивностями линий на дебаеграммах. Такие литиевые мусковиты правильно было бы называть двухслойными лепидолитами.

в) В шестислойных лепидолитах атомное количество лития меняется от 1,50 до 1,83.

г) В однослойных лепидолитах атомное количество лития колеблется от 1,5 до 1,75, а учитывая, что и полилитоинит имеет такую же структуру, то и до 2.

д) В трехслойных лепидолитах атомное количество лития меняется от 1,50 до 1,67.

Таким образом, по мере увеличения содержания в лепидолитах лития закономерно меняется и их структура. Обращает на себя внимание, что между двухслойными литиевыми слюдами, сохраняющими структуру мусковита, и одно-, шести- или трехслойными лепидолитами, имеющими

симось, хорошо видимая на диаграмме (рис. 3), где по оси абсцисс отложены атомные количества лития в лепидолитах, а по оси ординат — атомные количества фтора. Наблюдающийся на диаграмме большой разброс точек обусловлен в основном двумя причинами:

а) трудностью точного определения в слюдах фтора, в связи с чем к данным собранных химических анализов следует подходить с осторожностью;

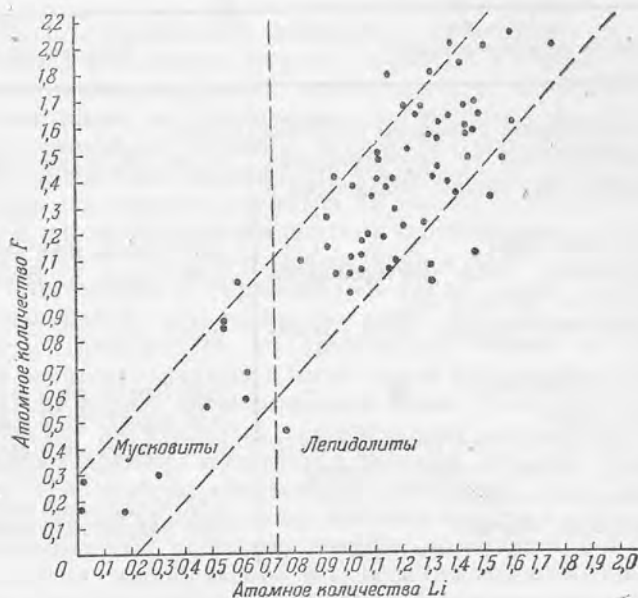


Рис. 3. Зависимость содержания фтора в литиевых слюдах ряда мусковит — лепидолит — полилитнионит от содержания в них лития.

б) наличием определенной зависимости между содержанием фтора в литиевых слюдах и геохимическими особенностями отдельных провинций, т. е. первоначальной концентрацией фтора в растворе-флюиде, давшем начало лепидолиту.

Несмотря на указанные обстоятельства, все же при большом количестве химических анализов можно говорить о наличии достаточно четко выраженной закономерности повышения содержания в лепидолитах F по мере увеличения содержания Li, поэтому если состав мусковита $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$, то состав полилитнионита $KLi_2Al[Si_4O_{10}]F_2$. Любопытно, что отношение Li : F в целом приближается к 1; так, среднее арифметическое из перечисленных данных 67 анализов $Li : F = 0,95$. Таким образом, Li входит в состав лепидолита в таком же количестве, как и F, что, возможно, свидетельствует о выносе Li в виде LiF. Следует подчеркнуть, что коэффициент Li : F для лепидолитов одного и того же пегматитового поля меняется в незначительных пределах и показывает степень обогащенности его фтором. В пегматитах, богатых фтором, характеризующихся появлением в больших количествах топазов, триплитов, амблигонитов, и лепидолиты содержат повышенное количество F, т. е. коэффициент Li : F для них меньше 1.

При пониженном содержании F в пегматитах, когда топаз и триплит полностью отсутствуют, а вместо амблигонита появляется монтебразит,

и лепидолиты обеднены фтором, при этом коэффициент $Li : F$ для них приближается к 1 или больше 1.

Для подтверждения вышеизложенного в табл. 5 приведем значения коэффициента $Li : F$ для лепидолитов различных районов.

Таблица 5

Коэффициент $Li : F$ для различных пегматитов

| Название пегматитового поля | Коэффициент $Li : F$ |
|---|---------------------------|
| Пегматитовое поле Японии, пегматиты Танокама | 0,75 |
| Пегматитовое поле Рудных Гор (месторождения Пенниг, Аурсдорф, Эпрехштейн, Вальдштейн и др.) | 0,78 (средн. из 7 анал.) |
| Пегматиты Мурзинки, Урал | 0,79 (средн. из 4 анал.) |
| Пегматиты Калифорнии, США (месторождения Палла, Меза-Гранде, Рамона и др.) | 0,88 (средн. из 13 анал.) |
| Пегматиты Борщовочного Кряжа, Вост. Забайкалье | 0,88 |
| Пегматиты Канады (Ваффильд) | 0,91 (средн. из 2 анал.) |
| Пегматиты Мадагаскара | 0,94 (средн. из 4 анал.) |
| Пегматиты из штата Мэн, США (месторождения Парис, Румфорд, Геброн, Аубури, Норвей) | 0,98 (средн. из 8 анал.) |
| Пегматиты Калбинского хребта | 0,98 (средн. из 2 анал.) |
| Пегматиты Варутреска, Швеция | 1,06 (средн. из 5 анал.) |

Тот факт, что по мере увеличения содержания лития в слюдах в них закономерно увеличивается и содержание фтора, позволяет высказать предположение, что фтор может входить в слюды при компенсации валентности вследствие замещения магния литием, т. е. что $Mg_{(VI)}O$ могут замещаться $Li_{(VI)}F$. В связи с этим следует указать, что MgO и LiF являются изоструктурными соединениями и кристаллизуются в решетке типа $NaCl$. Если компенсация валентности при замещении магния литием осуществляется путем замещения O на F , то, естественно, возникает вопрос, может ли она происходить путем замещения $(OH)_2$ на F , т. е. может ли $Mg_{(VI)}(OH)_2$ замещаться на $Li_{(VI)}F$? Точные химические анализы литиевых слюд и их пересчеты позволят дать ответ на этот вопрос.

Выше было установлено, что собственно лепидолиты могут образоваться только при условии вхождения в состав мусковита более 0,87 атомных количеств Li , что требует вхождения в состав слюд определенного количества фтора. Отсюда можно сделать важный вывод: если в остаточных растворах или флюидах фтор присутствовал в количестве, недостаточном для образования лепидолита, то даже при наличии большого количества лития образуются литийсодержащие мусковиты, а не лепидолиты.

Естественно возникает вопрос: какие причины влияют на обогащение или обеднение остаточных растворов и флюидов фтором? Таких главных причин можно наметить несколько.

а) Повышенное или пониженное содержание фтора в исходном пегматитовом расплаве.

б) Наличие в большом количестве элементов-осадителей фтора, весьма легко образующих с ним устойчивые нерастворимые минералы. Таким элементом в первую очередь является Са, фиксирующий фтор в виде флюорита и уводящий его из сферы действий реакций. Следовательно, при залегании пегматитов в известняках мы не можем предполагать появления в лепидолитах большого количества фтора и должны ожидать нахождения в основном литийсодержащих мусковитов или маргаритов (эфеситов).

в) Интерминерализационные подвижки, приводящие к выносу из пегматитов летучих и в первую очередь фтористых и боровых соединений.

При прочих равных условиях наибольшую роль играет последний фактор. Действительно, в сподуменовых пегматитах, сформировавшихся в сложных тектонических условиях, характеризующихся многократными интерминерализационными подвижками в процессе их становления, лепидолит полностью отсутствует, несмотря на весьма значительную концентрацию лития и широкое развитие поздних «грейзеновых» слюд, содержащих зачастую до 0,5%, а в некоторых случаях и до 1% Li_2O . Характерно отсутствие в этом случае и турмалина, а также таких типичных фторсодержащих минералов, как топаз, флюорит, триплит, амблигонит (последний, если и присутствует, то представлен обычно монтебразитом). Единственный распространенный в этом случае фторсодержащий минерал — апатит в целом играет незначительную роль. Естественно, возникает вопрос: почему же на подобных сподуменовых месторождениях таким широким распространением пользуется поздний зеленый литийсодержащий мусковит и полностью отсутствует лепидолит? Нам кажется, что в значительной степени причина этого явления кроется в выносе в процессе интерминерализационных подвижек летучих соединений F и B, обуславливающих развитие своеобразного процесса лепидолитизации со всеми характерными для него особенностями. Это обстоятельство хорошо объясняет также следующие общеизвестные факты.

1. Приуроченность процессов лепидолитизации к наиболее апикальным участкам пегматитовых тел. Впервые она отмечена в 1909 г. А. Е. Ферсманом (1952) на месторождении Сан-Пиетро-ин-Кампо (о-в Эльба), позже описана А. А. Беусом (1948), изучавшим пегматиты Туркестанского хребта, и неоднократно наблюдалась нами на многих литиевых месторождениях СССР.

2. Постоянное наличие лепидолита в литиевых пегматитах, сформировавшихся в спокойных тектонических условиях, характеризующихся четкой зональностью и обилием миароловых пустот, к которым приурочен лепидолит или циннвальдит при отсутствии их в других участках пегматитов. Эта постоянная приуроченность лепидолита или циннвальдита к миароловым пустотам, несомненно, свидетельствует о большой роли в их образовании летучих. По-видимому, в условиях, когда летучие (в первую очередь фтор) имеют возможность удаляться (при интерминерализационных тектонических подвижках), лепидолит не образуется, хотя литийсодержащий мусковит в таких случаях в пегматитах присутствует.

3. Лепидолит в пегматитах всегда необычайно тесно ассоциирует с целым рядом фтор- и борсодержащих минералов, в первую очередь с турмалином, который всегда в этом случае содержит литий (эльбаит) и окрашен обычно в розовый или красный цвет (окраска рубеллита обусловлена наличием примесей Mn^{II} , так же как и фиолетовая или розовая окраска самого лепидолита). Ассоциация лепидолита с рубеллитом весьма характерна и послужила основанием к выделению акад. А. Е. Ферсманом особого литиево-рубеллитового подтипа натро-литиевого типа гранитных

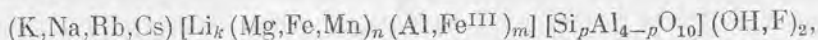
пегматитов. Следует подчеркнуть, что в литиевых пегматитах, сформировавшихся в сложных тектонических условиях и не содержащих лепидолита, обычно отсутствует и турмалин.

Необходимо также указать, что лепидолиты тесно ассоциируют на многих месторождениях с амблигонитом, мангананатитом, манганотриплитом (А. Гинзбург и Круглова, 1952), топазом, микролитом, иногда гамбергитом (Мадагаскар) и данбуритом (Липовка, Урал).

Если для лепидолита весьма характерна тесная ассоциация его с рубеллитом, то для циннвальдита-протолизионита не менее типична ассоциация его с топазом. Последняя, как известно, чрезвычайно широко распространена в так называемых пневматолитовых месторождениях, но появляется также и в богатых фтором пегматитах, характеризующихся изобилием миароловых пустот; достаточно указать на месторождения Борщовочного Кряжа, Монголии (Горихо), Волыни (Цыганов, 1954) и др.

ВЫВОДЫ

1. Состав всех литиевых слюд может быть выражен единой общей формулой:



где коэффициенты k, n, m и p могут меняться в следующих пределах: $k = 0 - 2$, $n = 0 - 3$, $m = 0 - 2$ и $p = 3 - 4$. Все разнообразие литиевых слюд обусловлено проявлением различных типов изоморфных замещений в шестерной координации и связанным с этим изменением состава тетраэдрических групп.

2. В лепидолитах концентрируется обычно Rb, Tl и Cs, при этом соотношение $Rb_2O : Cs_2O$ в них может меняться от 40:1 до 1:1, очень редко 0,5:1; в среднем это соотношение в лепидолитах порядка 6:1—10:1. В месторождениях, богатых цезием и содержащих поллуцит, соотношение $Rb_2O : Cs_2O$ приближается к 1:1.

3. Наиболее характерными изоморфными замещениями в литиевых слюдах являются: замещение $R_{(VI)}^{II} Si_{(IV)}$ на $Al_{(VI)} Al_{(IV)}$, замещение $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)}$ на $Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(IV)}$ или $2Al_{(VI)} \cdot 3Al_{(IV)}$ на $3Li_{(VI)} \cdot 3Si_{(IV)}$, а также замещение $2(Mg, Fe)_{(VI)}$ на $Li_{(VI)} Al_{(VI)}$ или $Mg_{(VI)} Al_{(IV)}$ на $Li_{(VI)} Si_{(IV)}$.

4. При замещении в мусковите алюминия в шестерной координации до определенного предела литием структура слюды не меняется. Благодаря проявлению изоморфизма $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)} \rightarrow Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(VI)}$ мусковит может содержать до 0,5 атомных количеств лития (что соответствует примерно 1,8% Li_2O).

5. Вследствие замещения $2Al_{(VI)} \cdot 3Al_{(IV)}$ в структуре мусковита на $3Li_{(VI)} \cdot 3Si_{(IV)}$ образуются литиевые мусковиты (двухслойные лепидолиты), содержащие 0,5—0,87 атомных количеств лития (1,8—3,2% Li_2O), сохраняющие структуру мусковита, но несколько отличающиеся от него по своим межплоскостным расстояниям.

6. Лепидолиты, содержащие от 0,87 до 1,50 атомных количеств Li (в случае отсутствия Mg, Fe и Mn), не являются мономинеральными образованиями, а представляют собой механическую смесь однослойного, шестислойного или трехслойного лепидолита с двухслойным мусковитом.

7. При содержании в лепидолите свыше 1,5 атомных количеств лития (что соответствует примерно 5,6% Li_2O) структура этих слюд близка к битуту и может быть шестислойной, однослойной или трехслойной. Однако

в отличие от биотита или флогопита, где химический состав полиморфных модификаций одинаковый, лепидолиты отличаются друг от друга, если не по содержанию Li, то по составу тетраэдрических групп. Поэтому говорить о широком развитии явлений полиморфизма у лепидолитов, как это делают Гендрикс и Джефферсон, а также Левинсон, вряд ли правильно, поскольку все лепидолиты различной структуры (за исключением состава $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$) имеют несколько различный химический состав.

8. Существует зависимость между химическим составом лепидолитов и их внутренней структурой. По содержанию Li_2O в серии мусковит — лепидолит можно до некоторой степени говорить о структуре слюды и ее происхождении, т. е. развивается ли лепидолит по мусковиту или же по биотиту.

9. По мере увеличения в слюдах серии мусковит — лепидолит содержания лития, в них закономерно повышается количество фтора. Наличие повышенных содержаний фтора является обязательным условием для образования слюд с высоким содержанием лития, т. е. однослойных или шестислойных лепидолитов.

10. Соотношение Li : F в лепидолитах является весьма характерной величиной, отражающей концентрацию фтора на последних этапах развития пегматитового процесса.

11. Одно-, шести- или трехслойные лепидолиты образуются в пегматитах только при условии наличия повышенных количеств летучих минерализаторов (фтора, бора и др.). Этим объясняется постоянная ассоциация лепидолита с турмалином (рубеллитом), амблигонитом, топазом, манганопатитом, микролитом и другими фтор- и борсодержащими минералами.

12. Пегматиты, формирующиеся в сложных тектонических условиях, при которых неоднократно происходили интерминерализационные подвижки, приводящие к выносу летучих, в первую очередь фтора и бора, характеризуются полным отсутствием лепидолита и сопутствующих ему минералов (рубеллита, амблигонита и др.). Вместо лепидолита в таких пегматитах пользуются широким распространением литийсодержащие мусковиты.

ЛИТЕРАТУРА

- Б е у с А. А. Вертикальная зональность пегматитов на примере пегматитового поля Аксу-Пуштуру. Докл. АН СССР, LX, № 7, 1948.
- Б у р к с е р Е. С. О получении солей лития, рубидия и цезия. Тр. VI Всес. Мендел. съезда, т. II, 1935.
- В е р н а д с к и й В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. Избр. соч., т. I. Изд. АН СССР, М., 1954.
- Г и н з б у р г А. И. О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах. Докл. АН СССР, ХСVIII, № 2, 1954.
- Г и н з б у р г А. И. Минералого-геохимическая характеристика натро-литиевых пегматитов. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- Г и н з б у р г А. И. и Б е р х и н С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- Г и н з б у р г А. И. и К р у г л о в а Н. А. Марганцевистый триплит из пегматитов Туркестанского хребта. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- Г и н з б у р г И. И. Стадийное выветривание минералов. Сб. «Вопросы минер., геохим. и петрогр.». Изд. АН СССР, 1946.
- С е р д ю ч е н к о Д. П. О химической конституции и классификации слюд. Докл. АН СССР, LIX, № 3, 1948.
- С е р д ю ч е н к о Д. П. О кристаллохимической роли натрия в магнезиально-железистых слюдах. Докл. АН СССР, ХСVII, № 2, 1954.
- Ф е р с м а н А. Е. Материалы к минералогии о-ва Эльба. Избр. тр., т. I. Изд. АН СССР, 1952.

- Цветков А. И. и Вальяшихина Е. П. Термоаналитическая характеристика группы слюд. Тр. ИГН, вып. 157, 1956.
- Цыганов Е. М. О литиевых слюдах из пегматитов Воьлини. Зап. Всес. минер. общ., ч. 83, вып. 4, 1954.
- Ahrens L. H. The Geochemical Relationship between Thallium and Rubidium in Minerals of igneous origin. Trans. of Geol. Soc. South Africa, 48, 1946.
- Ahrens L. H., Gorfinkel L. G. Quantitative spectrochemical analysis of rubidium in lepidolite. Amer. Journ. Sci., 249, No 6, 1951.
- Baumhauer H. Über den Kristallbau der Lithionglimmer und die Verwachsung von Lepidolith und Muscovit. Zeit. f. Krystall., 51, 1912.
- Berggren T. Some new analyses of lithiumbearing mica minerals. Geol. Fören. Förhandl., 63, H. 4, 1941.
- Jakob J. Über rubidium- und cäsiumhaltige Glimmer. Schweiz. Miner.-Petr. Mitteil., 7, 139, 1927.
- Heinrich E. W. a. Levinson A. Studies in the mica group. Mineralogy of the rose Muscovites. Amer. Miner., 38, No 1—2, 1953.
- Hendricks S. a. Jefferson M. Polymorphism of the micax with optical measurements. Amer. Miner., 24, No 12, 1939.
- Kunitz W. Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glimmergruppe. Neues Jahrb. f. Miner., 50, 435, 1924.
- Levinson A. Studies in the mica group. Relationship between polymorphism and composition in the Muscovite-Lepidolites series. Amer. Miner., 38, No 1—2, 1953.
- Stevens R. New analyses of lepidolites and their interpretation. Amer. Miner., 23, 10, 1938.
- Winchell A. Further studies of the lepidolite system. Amer. Miner., 27, No 2, 1942.