

А. И. ГИНЗБУРГ и С. И. БЕРХИН

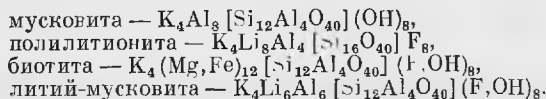
О СОСТАВЕ И ХИМИЧЕСКОЙ КОНСТИТУЦИИ
ЛИТИЕВЫХ СЛЮД

До настоящего времени вопрос об интерпретации состава литиевых слюд является одним из наиболее сложных и неразрешенных вопросов минералогии силикатов. Общеизвестно, что состав широко распространенных литиевых слюд — лепидолитов не укладывается в простые стехиометрические отношения и не может быть поэтому выражен простой химической формулой. В связи с этим для объяснения колеблющегося состава литиевых слюд последние обычно рассматриваются как изоморфные смеси нескольких конечных компонентов. Так, в 1924 г. В. Кунитц (Kunitz, 1924) предложил рассматривать все слюды как изоморфные смеси целого ряда компонентов; он выделял среди группы слюд три изоморфных ряда: глиноземистый, магнезиально-железистый и литиево-железистый. В последующих работах А. Халлимонта (Hallimond, 1926), А. Винчелла (1932—1942), Д. П. Григорьева (1935), Е. Хольцнера (Holzner, 1936) и др. была развита эта мысль о наличии в группе слюд нескольких изоморфных рядов. Так, в известных работах А. Н. Винчелла (Winchell, 1949) все слюды разделяются на две группы, в зависимости от количества атомов в их химической формуле (за исключением О, ОН и F). Им выделяются гептафиллиты, содержащие 7 атомов в катионной части — $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ и октофиллиты, в которых катионная часть содержит 8 атомов — $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{OH}, \text{F}_2$. К первой группе А. Винчелл относит мусковит и фенгит, вторую же группу он разбивает на две серии — биотита-флогопита и лепидолита. По мнению А. Винчелла, смесь между октофиллитами и гептафиллитами, т. е. между мусковитами и биотитами или лепидолитами, отсутствует. Сами лепидолиты рассматриваются А. Винчеллом как изоморфные смеси трех компонентов: собственно лепидолита, состав которого $\text{K}_4\text{Li}_6\text{Al}_6[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}](\text{OH}, \text{F})_8$, полилитионита — $\text{K}_4\text{Li}_8\text{Al}_4[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]\text{F}_8$ и протолитионита $\text{K}_4\text{Li}_2\text{Fe}_8[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}](\text{OH}, \text{F})_8$. К пиннальдитам А. Н. Винчелл относит промежуточные члены между обыкновенным лепидолитом и протолитионитом.

В зависимости от содержания в слюдах лепидолитовой, полилитионитовой и протолитионитовой молекулы А. Н. Винчелл выводит и оптические свойства слюд. Следует указать, что отнесение лепидолитов к октофиллитам вызывает серьезные возражения. Из структуры слюд следует, что количество атомов, находящихся в шестерной координации у гептафиллитов (мусковита) 2, а у октофиллитов (биотита, флогопита) — 3. У лепидолитов же,

как это показал еще Е. Хольцнер (1936), это количество варьирует от 2 до 3, т. е. лепидолиты занимают до некоторой степени промежуточное положение между мусковитами и флогопитами.

В 1938 г. появилась работа Р. Стивенса (Stevens, 1938), специально посвященная составу лепидолитов. Последние он рассматривает как изоморфные смеси четырех конечных членов:

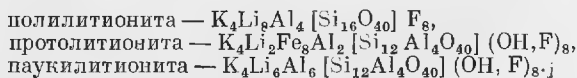


Вычисляя для всех окислов эквивалентные количества и пересчитывая их для SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , MnO и Li_2O на 84, Р. Стивенс дает формулы для определения содержания в лепидолите молекул полилитиионита, биотита и литий-мусковита.

Исходя из данных Р. Стивенса (1938), Т. Берггрен (Berggren, 1940) предложила наносить полученные по формулам Стивенса данные на тройную диаграмму полилитиионит — литий-мусковит — (мусковит + биотит).

Пересчеты Стивенса и Берггрен в значительной степени искусственны, поскольку в основе их лежат представления о том, что лепидолиты являются изоморфными смесями четырех конечных членов, что само по себе нуждается в доказательстве. Далее предполагаемый Р. Стивенсом изоморфизм между мусковитом, лепидолитом, биотитом и литий-мусковитом требует доказательств, тем более что А. Винчелл отрицает возможность изоморфизма между мусковитом и биотитом или мусковитом и лепидолитом. Наконец, исследования Гендрикса и Джефферсона (Hendricks и Jefferson, 1939) показали, что мусковиты сами по себе могут содержать некоторое количество Li_2O без того, чтобы изменилась сама структура мусковита. В этом случае образуется литийсодержащий мусковит, но не лепидолит. Работами Гендрикса и Джефферсона подтвержден факт ограниченной смесимости мусковита и лепидолита. Ими отмечается для лепидолитов, так же как и для многих других слюд, факт широкого развития явлений полиморфизма, обусловленных симметричностью их строения.

В 1942 г. А. Винчелл (1942), подводя результат десятилетних исследований литиевых слюд, приходит к выводу, что они представляют твердые растворы следующих конечных членов:



Однако А. Винчелл справедливо отмечает, что одними только изоморфными смесями нельзя объяснить состав всех лепидолитов. При пересчете анализов лепидолита на указанные компоненты часто получается избыток SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 и дефицит Li_2O . Для объяснения этого явления А. Винчелл предполагает, что лепидолиты часто содержат мельчайшие механические включения мусковита, дающие избыток SiO_2 , Al_2O_3 и K_2O . Хотя лепидолит и мусковит и не образуют изоморфных смесей, они, по данным А. Винчелла, часто настолько тесно срастаются один с другим, что разделить их не представляется возможным.

Указания А. Винчелла на наличие среди многих лепидолитов мельчайших механических включений мусковита вполне справедливо. Еще в 1945 г. нами было отмечено, что лепидолиты некоторых месторождений представляют собой механическую смесь нескольких типов слюд, отличающихся по

показателям преломления, двойному лучепреломлению и углу оптических осей. Взаимоотношения между мусковитом и лепидолитом весьма сложные: часто среди лепидолитов можно обнаружить мельчайшие реликты мусковита, сохраняющие единую оптическую структуру, в других случаях мусковиты обрастают лепидолитом, в третьих — листочки мусковита переслаиваются листочками лепидолита. Наконец, наблюдались и псевдографические структуры прорастания мусковита и лепидолита (рис. 1). Все эти

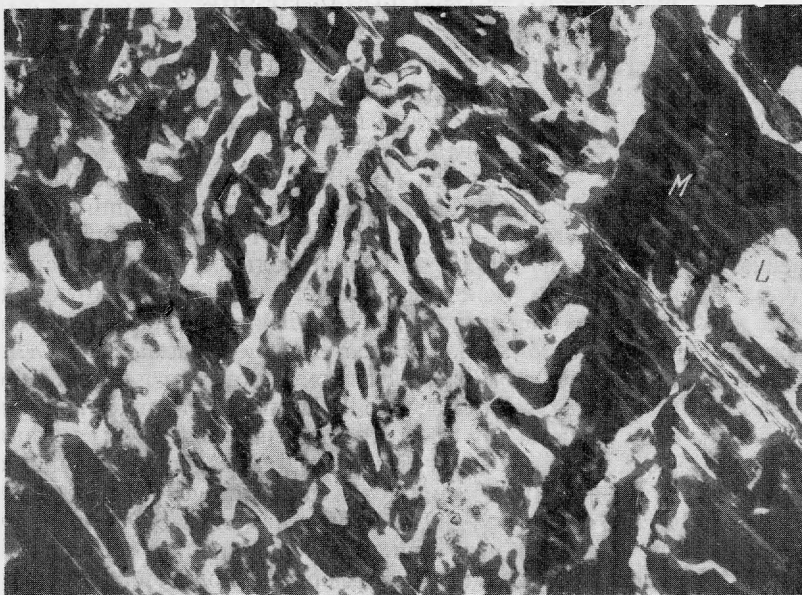


Рис. 1. Псевдографическая структура прорастания мусковита (M) лепидолитом (L).

Микрофотография. Никколи +. $\times 280$.

явления приводят к тому, что в большинстве случаев анализируются не чистые мономинеральные лепидолиты, а механические смеси лепидолита с мусковитом, что объясняет и получающийся при пересчетах избыток мусковитовой молекулы.

В 1948 г. вышла работа Д. П. Сердюченко «О химической конституции и классификации слюды», в которой он на основании пересчета большого количества анализов слюды на структурные формулы приходит к выводу, что «между мусковитом и флогопитом устанавливается почти непрерывный изоморфный ряд слюды с замещениями $R_3^{II} - R_2^{III}$ в их октаэдрических слоях». Это положение, находящееся в противоречии с прежними представлениями, вытекает из построенной Д. П. Сердюченко диаграммы с координатными осями $\frac{R^{III}}{\langle Si \rangle}$ и $\frac{R^{II}}{\langle Si \rangle}$, где $\langle Si \rangle = Si + Al_{(IV)} + Ti_{(IV)} + Fe_{(IV)}^{III}$, $R^{III} = Al_{(VI)} + Fe_{(VI)}^{III}$, а $R^{II} = Fe^{II} + Mg + Mn$. На указанной диаграмме все фигуративные точки состава слюды располагаются почти на одной прямой в следующей

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

последовательности: флогопит — биотит — дишвальдит + лепидолит — мусковит. Недостатком диаграммы Д. П. Сердюченко является то обстоятельство, что в ней рассматриваются взаимоотношения между R^{III} и R^{II} в октаэдрических слоях, но при этом не учитывается, что замещение R^{III} на R^{II} сопровождается изменением состава тетраэдрических групп, в частности изменением количества Si и Al. Тот факт, что Д. П. Сердюченко берет не количество атомов R^{III} и R^{II} , а их отношение к «Si» — $\frac{R^{III}}{\langle Si \rangle}$ и $\frac{R^{II}}{\langle Si \rangle}$, не меняет существа дела, поскольку под «Si» он подразумевает не количество атомов кремния в кремнекислородных тетраэдрах, которые варьируют в зависимости от соотношения $\frac{R^{III}}{R^{II}}$, а постоянное число 4, определяемое структурой всех слоистых силикатов $[Si_4O_{10}]$.

Прежде чем перейти к трактовке состава литиевых слюд, мы считаем необходимым привести наблюдавшиеся нами на различных месторождениях факты, проливающие в значительной степени свет на причины широких колебаний состава литиевых слюд и на происхождение последних.

1. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕПИДОЛИТА ПО МУСКОВИТУ

Мы уже отмечали наличие среди многих лепидолитов мельчайших механических включений мусковита, имеющих чаще всего форму реликтов. Такие явления необычайно характерны для негматитов Калбинского и

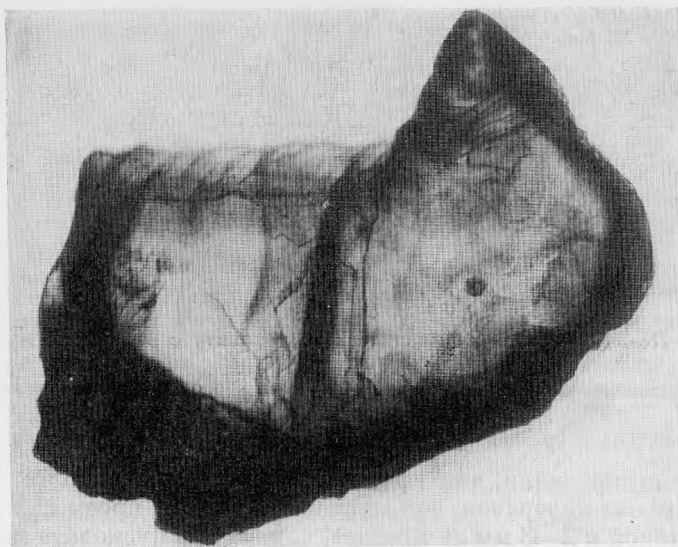


Рис. 2. Пластика зеленого мусковита, перешедшая по краям в лепидолит.

Белое (прозрачное) — мусковит; темное (непрозрачное) — лепидолит. Снята на просвет. Натуральная величина.

Туркестанского хребтов. На одном из негматитовых месторождений Восточного Забайкалья нами наблюдалось весьма характерное явление: крупные пачки светлозеленого мусковита размером до 5—7 см в поперечнике находились среди кварца и альбита; кое-где они соприкасались

с мелкозернистым кварц-лепидолитовым агрегатом; в этих участках крупные пластинки мусковита по краям становились фиолетовыми и переходили в лепидолит (рис. 2). Среди такого лепидолита под микроскопом можно было наблюдать изобилие одинаково ориентированных реликтов мусковита. Некоторые большие пластинки мусковита нацело были превращены в лепидолит, но сохраняли в центральной своей части макроскопически видимые реликты мусковита в виде своеобразных «окон» характерной ромбической формы (рис. 3). Размер последних в центральной части пластинок дости-

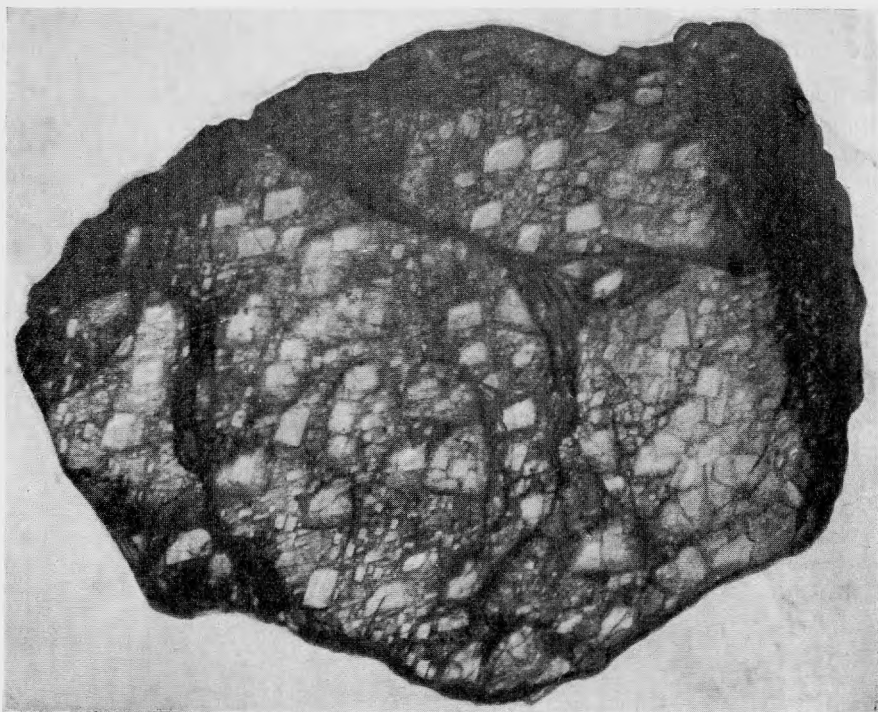


Рис. 3. Псевдоморфоза лепидолита по мусковиту с реликтами мусковита (белое).

Светлое (прозрачное) — реликты мусковита, темное (непрозрачное) — лепидолит.
Снята на просвет. $\times 1,5$.

гал 3—5 мм по диагонали, а по краям не превышал 0,2—0,5 мм. Поскольку лепидолит менее прозрачен, чем мусковит, то, при просмотре пластинок слюды толщиной в 2—3 мм на просвет, замещение мусковита лепидолитом видно во всех деталях. Необходимо подчеркнуть, что в таком лепидолите, образующемся по мусковиту, всегда сохраняется какое-то количество реликтов мусковита, которые хорошо видны только под микроскопом. Переход мусковита в лепидолит сопровождается, повидимому, некоторым увеличением объема, вследствие чего такие лепидолиты, образовавшиеся по мусковиту, весьма редко имеют форму правильной плоской пластинки, а чаще всего изогнуты и покороблены. Это особенно хорошо видно на больших пластинках мусковита, по краям замещенных лепидолитом. Краевые участки их, перешедшие в лепидолит, всегда сильно покороблены и иногда слегка изогнуты. Следует подчеркнуть, что между мусковитом и образу-

щимся по нему лепидолитом границы всегда резкие и четкие, никаких постепенных переходов наблюдать не удастся. Лепидолит, развивающийся по мусковиту, окрашен чаще всего в светлофиолетовый цвет.

Таким образом, на многих месторождениях значительная часть лепидолита образовалась метасоматическим путем за счет замещения мусковита. Химизм этого процесса виден из сравнения анализов мусковита и лепидолита, образовавшегося при его замещении.

В табл. 1 приведен химический состав мусковита различных генераций из пегматитов Калбинского хребта и лепидолита, образовавшегося по нему.

Таблица 1

Химический состав мусковитов и развивающихся по ним лепидолитов
(Калбинский хребет)

Анализ обр. № 1 — Ф. Я. Аносова, 1941 г., анализ обр. № 2—6—
К. П. Соковой и Л. Б. Тумилевич, 1944 г.

Окислы	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 4	Обр. № 5	Обр. № 6
	Мусковит I крупночешу- чатый	Мусковит I крупночешу- чатый	Мусковит II мелкоче- шуйчатый зеленый	Мусковит II среднече- шуйчатый зеленый	Лепидолит крупноче- шуйчатый, развивающий- ся по муско- виту	Лепидо- лит мел- кочешуй- чатый
SiO ₂	44,22	43,81	45,67	44,85	49,02	47,58
TiO ₂	0,08	0,15	Следы	0,04	—	—
Al ₂ O ₃	34,80	35,38	36,54	37,20	28,69	29,64
Fe ₂ O ₃	1,17	1,09	0,49	0,40	—	—
FeO	1,66	1,25	0,15	0,45	Следы	—
MnO	0,04	0,03	0,20	0,02	0,09	0,29
MgO	0,39	0,03	Нет	Следы	—	—
CaO	0,12	0,02	0,02	0,22	0,17	Следы
Na ₂ O	2,42	2,17	2,20	1,10	2,30	2,95
K ₂ O	9,25	9,98	10,65	10,20	11,02	10,66
Li ₂ O	—	—	—	0,07	3,19	3,98
H ₂ O ⁺	4,25	4,25	2,96	4,36	2,24	1,98
H ₂ O ⁻	1,32	1,27	0,14	0,60	0,20	0,16
P ₂ O ₅	—	—	0,15	—	0,11	0,04
F	1,17	1,34	1,29	0,79	5,20	4,97
	100,89 —0,49	100,77 —0,56	100,56 —0,54	100,30 —0,33	102,23 —2,19	102,25 —2,08
	100,40	100,21	100,02	99,97	100,04	100,17

Из составленной вариационной диаграммы (рис. 4), на которой нанесены содержания различных окислов, отчетливо видны закономерности изменения состава слюд в процессе формирования пегматитовых тел и, в частности, изменения состава, происходящие при процессе замещения мусковита лепидолитом. Эти изменения заключаются в следующем:

1. Количество SiO₂ в поздних мусковитах несколько повышено по сравнению с ранними, в лепидолитах же оно достигает максимальной величины.

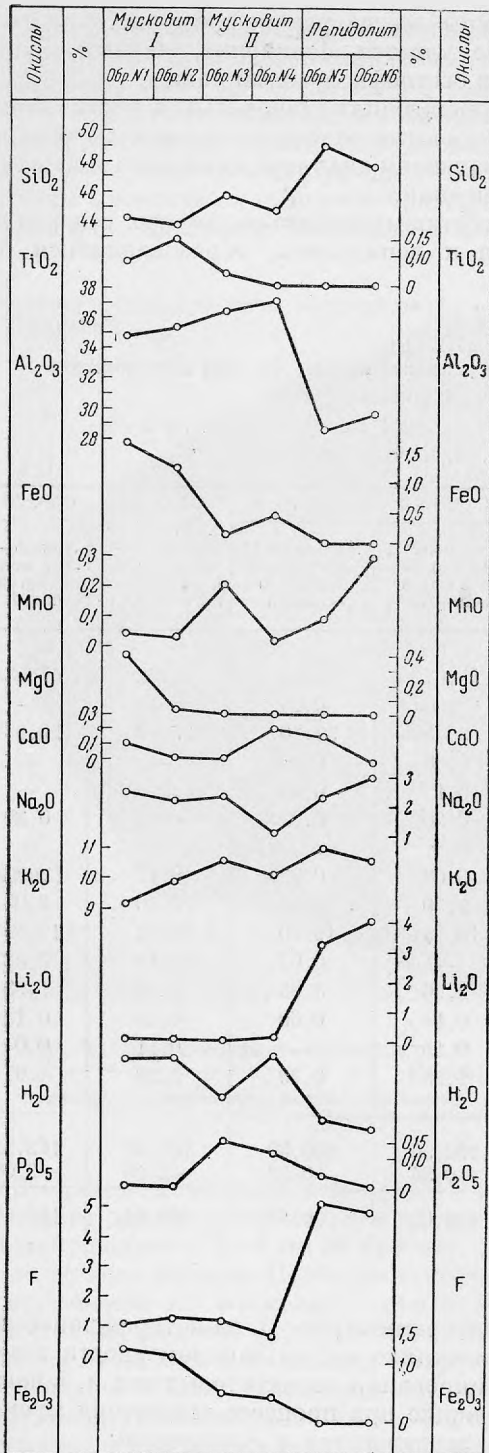


Рис. 4. Вариационная диаграмма изменения состава мусковита при переходе его в лепидолит.

2. TiO_2 содержится только в ранних мусковитах, в лепидолитах $TiO_2 < 0,01\%$.

3. Весьма характерно поведение Al_2O_3 : в мусковитах II генерации оно слегка повышено, при «лепидолитизации» же количество Al_2O_3 резко уменьшается.

4. Содержание Fe_2O_3 и FeO закономерно убывает по мере перехода от раннего мусковита к позднему и далее к лепидолиту.

5. MgO присутствует в небольших количествах только в ранних мусковитах.

6. Содержание MnO в общем увеличивается в зеленых мусковитах и лепидолитах, CaO изменяется обратно пропорционально MnO .

7. Количество K_2O и Na_2O существенно не меняется при переходе от мусковита к лепидолиту.

8. Содержание Li_2O в поздних мусковитах несколько повышено и часто достигает 0,07—0,1 и до 0,2%. При образовании же лепидолита количество Li_2O резко повышается. Параллельно с Li_2O , как показывают спектральные анализы, растет и количество Rb_2O и Cs_2O .

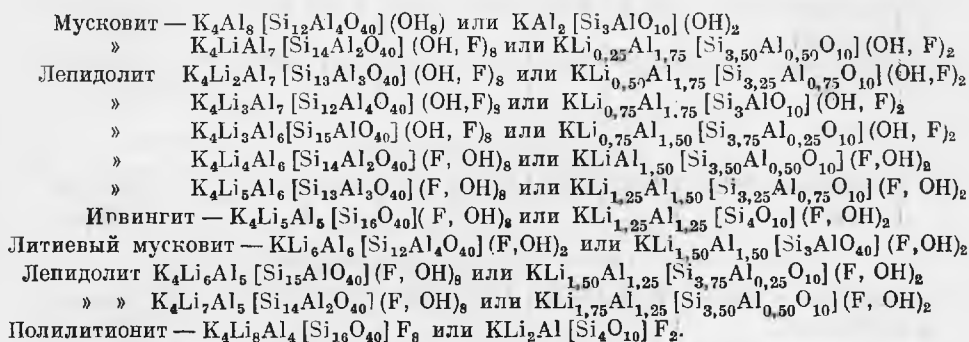
9. В лепидолитах намного увеличивается содержание F и пропорционально с этим уменьшается количество (OH) .

Таким образом, при процессе замещения мусковита лепидолитом происходит значительный привнос Li_2O и F , в незначительном количестве MnO и SiO_2 , одновременно выносятся Al_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 , а также (OH) .

Сущность процесса перехода мусковита в лепидолит состоит в частичном замещении Al , находящегося в шестерной координации, литием и одновременном замещении части гидроксильной группы фтором. Однако при замещении алюминия литием должна происходить ком

пенсация валентности, которая осуществляется за счет увеличения содержания Si в тетраэдрической группе. По существу мы здесь имеем дело со своеобразным гетеровалентным изоморфизмом, при котором три атома Al (из которых один находится в шестерной координации, а два — в четверной) замещаются на один атом Li (в шестерной координации) и два атома Si (в четверной координации). В других случаях два атома Al (из которых один в шестерной координации, а другой — в четверной) замещаются двумя атомами Li и одним атомом Si.

Поскольку элементарная ячейка мусковита содержит четыре молекулы $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$, то формула ее — $K_4Al_8[Si_{12}Al_4O_{40}](OH)_8$. Замещая постепенно атом за атом алюминия в шестерной координации различным количеством лития и производя соответствующие изменения в составе тетраэдрической группы, мы можем теоретически вывести состав всех типов слюд, которые могут образоваться при таком замещении:

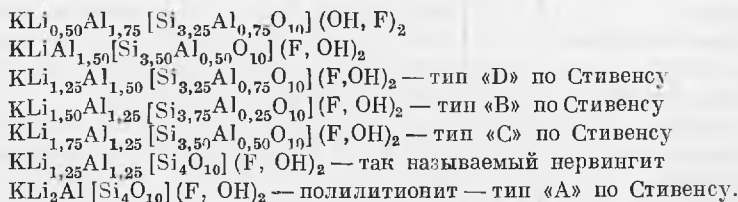


Никаких других типов литиевых слюд из мусковита путем замещения алюминия литием вывести нельзя.

Обратимся теперь к фактическому материалу. Если собрать все имеющиеся в литературе анализы слюд группы лепидолита, содержащие незначительное количество Fe и Mg в шестерной координации, пересчитать их на структурные формулы из расчета наличия в них 12 атомов кислорода и расположить их в порядке возрастания содержания лития, то можно будет выделить следующие группы, приведенные в табл. 2.

Из рассмотрения приведенных выше пересчитанных на структурные формулы анализов можно сделать следующие выводы:

1. Состав лепидолитов отвечает не всем выведенным нами теоретическим формулам. Из указанных выше 12 типов лепидолитов, согласно результатам имеющихся анализов, находят себе подтверждение только 7 типов, а именно:



Некоторые из этих типов были указаны Р. Стивенсом и названы типом «А», «В», «С», «D». Характерно, что лепидолиты, отвечающие так называемому типу «Е» по Стивенсу, который он называет литиевым мусковитом,

Таблица 2

Состав лепидолитов, содержащих незначительное количество FeII, Mg и Mn (атомные количества, полученные при пересчетах анализов на 12 атомов кислорода)

№ анализа	Месторождение	K, Na, Rb, Cs	II Li, Fe ^{II} , Mg Mn	III Al, Fe в шестерной координации	Количество атомов в шес- терной ко- ординации	Si	F	Литература

Мусковит

1	Теоретический состав	1	—	2	2	3	0	
2	Калбинский хр. (СССР)	1,01	0,06	1,92	1,98	2,99	0,17	А. Гинзбург (1945)
3	Варутреск (Швеция)	0,98	0,29	1,33	2,12	3,01	0,19	Т. Берггрэн (1940)

Литиевый мусковит

4	Варутреск (Швеция)	1,06	0,39	1,80	2,19	3,14	0,30	Т. Берггрэн (1940)
---	--------------------	------	------	------	------	------	------	--------------------

Лепидолит типа $KLi_{0,50}Al_{1,75}[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](OH, F)_2$

5	Сан-Диего (Калифорния)	0,98	0,53	1,53	2,06	3,33	1,04	Р. Стивенс (1938)
6	Варутреск (Швеция)	1,01	0,59	1,75	2,34	3,13	0,55	Т. Берггрэн (1940)
7	Калбинский хр. (СССР)	1,23	0,65	1,69	2,34	3,39	0,67	А. Гинабург (1945)

Лепидолиты, не подходящие к выведенным типам

8	Варутреск (Швеция)	1,48	0,74	1,52	2,26	3,03	0,58	Т. Берггрэн (1940)
9	Калбинский хр. (СССР)	1,23	0,87	1,50	2,37	3,26	1,09	А. Гинзбург (1945)

Лепидолиты типа $KLiAl_{1,50}[Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](F, OH)_2$

10	Пениг, Аурсдорф (Германия)	1,13	0,94	1,35	2,29	3,33	1,48	В. Кувиц (1924)
11	Монгольский Алтай	0,99	0,96	1,66	2,62	3,32	1,13	К. Власов (1947)
12	Паля, Калифорния (США)	1,07	0,99	1,48	2,47	3,28	1,25	Д. Стивенс (1938)
13	Паля, Калифорния (США)	0,99	1,03	1,50	2,53	3,24	1,03	То же
14	Норвей, шт. Мэн (США)	0,94	1,06	1,56	2,62	3,27	1,10	К. Дельтер (1914)
15	Варутреск (Швеция)	1,09	1,06	1,59	2,65	3,26	0,97	Т. Берггрэн (1940)
16	Париз, шт. Мэн (США)	0,97	1,07	1,77	2,84	3,53	1,10	К. Дельтер (1914)

Таблица 2 (продолжение)

№ анализа	Месторождение	K, Na, Rb, Cs	Li, Fe, Mn	Al, Fe III в шестерной координации	Количество атомов в шестерной координации	Si	F	Литература
Лепидолиты типа $KLi_{1,25}Al_{1,50}[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](F, OH)_2$								
17	Калбинский хр. (СССР)	1,29	1,09	1,51	2,60	3,18	1,05	А. Гинзбург (1945)
18	Паля, Калифорния (США)	0,99	1,09	1,48	2,57	3,26	1,36	Д. Стивенс (1938)
19	Париз, шт. Мэн (США)	1,03	1,10	1,83	2,93	3,50	1,18	К. Дельтер (1914)
20	Париз, шт. Мэн (США)	1,24	1,13	1,39	2,52	3,40	1,32	То же
21	Паля, Калифорния (США)	1,15	1,14	1,38	2,52	3,39	1,48	»
22	Мега Гранде (Калифорния)	1,04	1,14	1,46	2,60	3,34	1,39	»
23	Аубурн, шт. Мэн (США)	1,09	1,20	1,57	2,77	3,39	1,16	»
24	Варутреск (Швеция)	1,13	1,23	1,39	2,62	3,46	1,08	Т. Берггрен (1940)
25	Геброн, шт. Мэн (США)	1,13	1,25	1,53	2,78	3,29	1,05	К. Дельтер (1914)
26	Ауредорф (Германия)	1,14	1,33	1,40	2,73	3,36	1,36	В. Куниц (1924)
27	Усакос (Юго-Западная Африка)	1,16	1,33	1,44	2,77	3,28	1,00	Якоб (1927)
28	Париз, шт. Мэн (США)	1,02	1,33	1,53	2,86	3,27	1,06	К. Дельтер (1914)
29	Румфорд, шт. Мэн (США)	1,08	1,33	1,49	2,82	3,43	1,22	То же
30	Аубурн, шт. Мэн (США)	1,15	1,36	1,41	2,78	3,41	1,39	»
Лепидолиты, не подходящие к выведенным типам								
31	Варутреск (Швеция)	1,09	1,23	1,49	2,72	3,65	1,21	Т. Берггрен (1941)
32	Рожна (Моравия)	1,02	1,53	1,43	2,96	3,42	1,46	Б. Лундبلاد (1942)
33	Рожна (Моравия)	1,00	1,54	1,44	2,98	3,31	1,62	К. Дельтер (1914)
34	Мега Гранде (Калифорния)	0,99	1,55	1,19	2,74	3,36	1,67	Д. Стивенс (1938)
35	Уте (Швеция)	0,98	1,56	1,45	3,01	3,41	1,31	Б. Лундبلاد (1942)
36	Мурзинка (Урал)	0,77	1,57	1,67	3,24	3,41	1,11	К. Дельтер (1914)
37	Мурзинка (Урал)	1,10	1,58	1,16	2,74	3,43	1,63	В. Куниц (1914)

Таблица 2 (окончание)

№ анализа	Месторождение	K, Na, Rb, Cs	Li, Fe, Mg, Mn	Al, Fe, III в шестерной координации	Количество атомов в шестерной координации	Si	F	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ленидолиты типа $KLi_{1,50}Al_{1,25}[Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](F, OH)_2$								
38	Антсонгомбато (Мадагаскар)	0,95	1,48	1,25	2,72	3,82	1,32	К. Дельтер (1914)
39	Паля, Калифорния (США)	1,01	1,48	1,29	2,77	3,41	1,55	Р. Стивенс (1938)
40	Паля, Калифорния (США)	0,98	1,39	1,30	2,69	3,56	1,55	То же
41	Паля, Калифорния (США)	1,21	1,52	1,32	2,85	3,47	1,37	К. Дельтер (1914)
42	Эпрехштейн (Германия)	1,09	1,53	1,31	2,84	3,49	1,82	В. Куниц (1924)
43	Эпрехштейн (Германия)	1,06	1,41	1,24	2,65	3,75	1,79	То же
Ленидолиты типа $KLi_{1,75}Al_{1,25}[Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](F, OH)_2$								
44	Зап. Австралия	1,04	1,72	1,40	3,12	3,58	1,60	Р. Стивенс (1938)
45	Южаковка, Урал (СССР)	1,06	1,77	1,40	3,17	3,61	1,94	—
46	Южаковка, Урал (СССР)	1,07	1,87	1,30	3,17	3,50	1,89	—
47	Вакфильд (Канада)	1,01	1,77	1,09	2,86	3,48	1,66	Р. Стивенс (1938)
48	Рамона, Калифорния (США)	1,02	1,82	1,06	2,88	3,64	1,94	То же
49	Варутреск (Швеция)	0,98	1,66	1,41	3,07	3,37	1,46	Т. Берггрэн (1940)
Ленидолиты типа $KLi_{1,25}Al_{1,25}[Si_4O_{10}](F, OH)_2$								
50	Ваусау, шт. Висконсин (США)	1,48	1,28	1,44	2,72	3,93	1,00	К. Дельтер (1914)
51	СССР	1,22	1,57	1,23	2,80	4,08	0,73	М. Кузьменко (1952)
52	СССР	0,97	1,44	1,17	2,61	4,00	0,64	То же
53	Антсонгомбато (Мадагаскар)	0,96	1,30	1,15	2,45	3,73	1,50	К. Дельтер (1914)
Ленидолиты типа $KLi_2Al[Si_4O_{10}]F_2$ (полилитнионы)								
54	Гренландия	1,05	1,99	0,94	2,93	3,99	1,62	Р. Стивенс (1938)
55	Гренландия	1,42	2,44	0,88	3,32	3,90	1,52	К. Дельтер (1914)
56	Гренландия	1,16	2,25	0,96	3,21	3,95	1,73	То же
57	Антсонгомбато (Мадагаскар)	1,03	1,89	1,03	2,92	3,81	1,89	Р. Стивенс (1938)
58	СССР	0,98	1,77	1,04	2,81	3,89	0,84	Л. Л. Шилин (1952)
59	СССР	0,98	1,80	0,99	2,79	3,82	0,91	То же
60	СССР	0,83	1,61	1,11	2,72	3,86	0,22	» »

а Винчелл пауклитоном — $\text{KLi}_{1,50}\text{Al}_{1,50}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$, — в природе не встречаются.

Следует отметить, что не встречаются все те типы, которые мы получили, замещая атом Al в шестерной координации 3Li, что с точки зрения кристаллохимии вполне понятно.

Тот факт, что анализы не подтвердили существование всех выведенных нами типов слюд, которые были получены путем последовательного замещения атом за атом алюминия литием, несомненно свидетельствует о том, что между мусковитом и полилитоном полной изоморфной смесимости нет, что такая смесимость может осуществляться только в сравнительно узких пределах.

2. Большинство результатов имеющихся анализов при пересчетах дают эмпирические формулы, только весьма приближенно подходящие к выведенным теоретически, и обычно отклоняются от них в обе стороны. Эти отклонения вполне понятны и легко могут быть объяснены следующими обстоятельствами:

а) Приведенные аналитические данные, заимствованные из литературы, относятся к различным годам, получены разными методиками и различными лицами, многие из них относятся к концу XIX века. Естественно, что они не заслуживают все одинакового доверия.

б) Во многих лепидолитах обнаруживаются мельчайшие реликты мусковита, о чем мы уже упоминали, так что анализы показывают во многих случаях не состав мономинерального лепидолита, а механической смеси лепидолита и мусковита.

в) Почти все лепидолиты содержат в октаэдрической группе помимо Li и Al некоторое количество Mn, а также Fe, Mg, значительно реже Ca. Естественно, что вхождение двухвалентных катионов в октаэдрическую группу должно обязательно сказаться на соотношении между Li и Al, а также на содержании Si.

г) Некоторые анализы (№ 7, 9, 18, 21, 25, 26, 27, 28, 31, 42, 51, 52, 56, 57) показывают избыточные количества щелочей против формулы, требуемой для слюд, т. е. сумма атомов K + Na + Rb + Cs в них более единицы. Этот избыток образуется большей частью за счет повышенного количества Na. В связи с этим возникает вопрос о роли Na в слюдах: не может ли Na помимо того, что он замещает K, частично, в сравнительно небольшом количестве входить в октаэдрическую группу и замещать литий, поскольку такие замещения в других минералах (в частности, в амблигоните, трифиллине и др.) известны. Кроме того, не исключена возможность наличия среди чешуек лепидолита мельчайших микроскопических включений альбита, тем более что такие явления наблюдались нами (рис. 5).

д) В некоторых анализах все железо и весь марганец определялись только либо в виде FeO и MnO, либо Fe₂O₃ и Mn₂O₃. Далее не совсем ясно происхождение в лепидолитах Fe₂O₃; если оно образовалось при окислении FeO, то его, естественно, нельзя рассматривать совместно с Al₂O₃. Поэтому в отдельных анализах могут быть неточности в соотношении между (Li + Fe^{II} + Mn^{II}) и (Al + Fe^{III} + Mn^{III}).

3. Судя по аналитическим данным, наблюдаются весьма интересные переходы между полилитоном $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ и соединением типа $\text{KLi}_{1,25}\text{Al}_{1,25}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$, которое больше всего отвечает названию ирвингита.

С целью изучения изменения структуры мусковита с переходом его в лепидолит в рентгеновской лаборатории Института геологических Наук АН СССР проводилось С. И. Берхин рентгеновское исследование вышеописанных минералов методом порошка.

Прежде чем перейти к описанию полученных данных, необходимо коротко остановиться на методике работы.

Из тщательно растертых образцов готовился столбик по принятому в рентгеновской лаборатории ИГН методу: порошок набивался в тонкостенный целлулоидный мешочек, который заклеивался с обеих сторон. Толщина приготавливаемого таким способом образца равнялась 0,5 мм. Все образцы снимались в камере диаметром 66 мм, что давало воз-

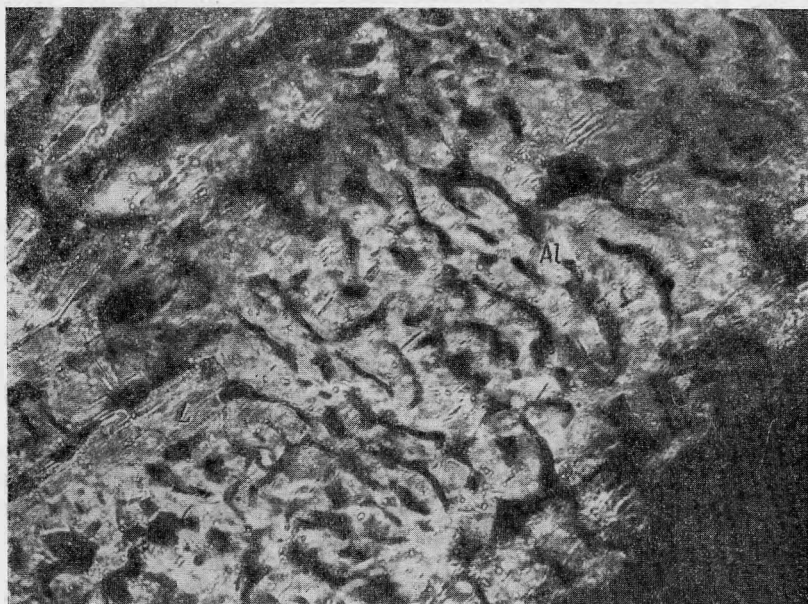


Рис. 5. Псевдографическая структура прорастания лепидолита (L) альбитом (Al).

Микрофотография. Николи +. $\times 280$.

можность визуально сравнивать полученные с каждого образца рентгенограммы друг с другом. Съемка велась на железном излучении, получаемом от электронной трубки БСВ. Расчет велся с поправкой на толщину столбика. Результаты этих исследований приводятся в табл. 3.

При сравнении рентгенограмм раннего и позднего мусковита (I и II генерации) и лепидолита, образовавшегося при его замещении (из одних и тех же пегматитов Калбинского хребта), можно обнаружить большое сходство в структуре этих минералов.

Отличия сказываются в основном на интенсивности линий интерференции: в то время как у мусковита отдельные линии интерференции резко отличаются по своей интенсивности от соседних (9,90; 3,23; 1,96; 1,48 Å), у лепидолита, образуемого по мусковиту, рентгенограмма носит более ровный, однотипный характер. Происходит это вследствие того, что интенсивности многих линий слабеют по мере перехода от раннего мусковита к позднему и далее к лепидолиту (линии 4,43—4,36; 2,90—3,00; 2,32—2,35; 1,48—1,49; 1,34—1,36 Å), что связано, естественно, с изменением химического состава, о котором мы уже говорили. Помимо этого, некоторые средние по интенсивности линии (3,78—3,73; 2,42; 2,08—2,11 Å)

Межплоскостные расстояния мусковита и образовавшегося по нему лепидолита
(образцы из пегматитов Калбинского хребта)

Мусковит I обр. № 1		Мусковит II обр. № 4		Лепидолит обр. № 5		Лепидолит обр. № 6		Лепидолит обр. № 7 Турнестанского хребта	
I	d \AA	I	d \AA	I	d \AA	I	d \AA	I	d \AA
Сильная	9,90	Средняя	9,90	Средняя слабая	9,90	Средняя слабая	10,08	Средняя слабая	10,16
Средняя	4,84	Средняя слабая	4,93	Средняя	4,84	Слабая	4,84	Средняя	4,84
Сильная	4,43	Средняя	4,36	Слабая	4,36	»	4,36	Слабая	4,39
Средняя	3,78	Средняя	3,73	—	—	—	—	—	—
»	3,68	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Средняя слабая	3,53	Слабая	3,57	Средняя	3,57
—	—	—	—	Слабая	3,40	—	—	—	—
Сильная	3,23	Сильная	3,26	Сильная	3,23	Сильная	3,23	Сильная	3,23
Слабая	3,12	Средняя	3,16	Слабая	3,12	—	—	—	—
Средняя	2,90	»	2,93	»	2,98	Слабая	2,98	Слабая	3,00
»	2,79	»	2,82	Средняя	2,79	»	2,79	Средняя	2,79
Сильная	2,50	Сильная	2,53	Сильная	2,51	Средняя размытая	2,51	Сильная	2,51
Средняя	2,42	—	—	—	—	—	—	—	—
Средняя сильная	2,32	Средняя	2,35	Средняя слабая	2,35	Очень слабая	2,37	Слабая	2,32
Слабая	2,15	—	—	Слабая	2,14	Слабая	2,15	»	2,14
Средняя	2,08	Средняя	2,11	—	—	—	—	—	—
Сильная	1,96	»	1,98	Сильная	1,95	Сильная	2,00	Сильная	1,94
Очень слабая	1,78	Очень слабая	1,80	—	—	Очень слабая	1,79	—	—
»	1,69	—	—	Слабая	1,65	»	1,68	—	—
Средняя	1,62	Средняя	1,63	—	—	—	—	Средняя	1,62
Слабая	1,58	—	—	Слабая	1,55	Очень слабая	1,57	—	—
Слабая	1,53	—	—	—	—	—	—	—	—
Сильная	1,48	Средняя	1,49	Средняя	1,48	Средняя	1,48	Средняя	1,48
Очень слабая	1,40	—	—	—	—	—	—	—	—
Средняя	1,34	Средняя слабая	1,34	Слабая	1,36	Слабая	1,36	Слабая	1,33
Слабая	1,32	—	—	»	1,31	—	—	—	—
Средняя	1,28	Слабая	1,29	Средняя слабая	1,28	—	—	Средняя	1,29
Слабая	1,23	Слабая	1,24	—	—	Слабая	1,25	Слабая	1,23

у лепидолитов отсутствуют. Весьма достопримечательно, что рентгенограмма лепидолита из пегматитов Туркестанского хребта (обр. № 7), который также, несомненно, образовался за счет мусковита, совпала с рентгенограммой лепидолита из Калбинского хребта.

От приведенных в табл. 3 данных рентгенографического исследования несколько отличается дебаграмма лепидолита, развивающегося по мусковиту, из пегматитов Восточного Забайкалья (Завитая), в котором сохраняются в большом количестве реликты мусковита. Как видно из табл. 4, все линии, присущие мусковиту, по которому образуется лепидолит, сохраняются и в лепидолите, ослабевает только интенсивность некоторых линий. Характерно также, что решетка такого лепидолита несколько расширена по сравнению с мусковитом, т. е. большинство межплоскостных расстояний слегка увеличено. Кроме того, в лепидолите появляется небольшое количество новых линий слабой интенсивности.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния мусковита и образовавшегося по нему лепидолита из пегматитов Восточного Забайкалья

Мусковит зеленый обр. № 8		Лепидолит с мельчайшими реликтами мусковита		Мусковит зеленый обр. № 8		Лепидолит с мельчайшими реликтами мусковита	
<i>l</i>	<i>d</i> Å	<i>l</i>	<i>d</i> Å	<i>l</i>	<i>d</i> Å	<i>l</i>	<i>d</i> Å
Сильная	9,98	Средняя	9,98	—	—	Оч. слабая	2,26
Средняя	4,97	»	4,97	Оч. слабая	2,18	—	—
»	4,42	»	4,49	Средняя	2,11	Средняя	2,19
Слабая размытая	3,73	Оч. слабая	3,83	—	—	Оч. слабая	2,05
—	—	Слабая	3,62	Сильная	1,99	Оч. сильная	1,98
—	—	Оч. слабая	3,48	Оч. слабая	1,80	—	—
Сильная	3,28	Сильная	3,31	»	1,72	Слабая	1,69
Средняя слабая	3,16	Средняя	3,19	Средняя	1,64	»	1,64
Средняя	2,95	»	3,06	—	—	Слабая широкая	1,58
Средняя сильная	2,79	Средняя размытая	2,82	Сильная	1,49	Сильная	1,50
—	—	Слабая	2,77	Слабая	1,42	Слабая	1,43
Сильная	2,53	Сильная	2,55	Средняя	1,35	»	1,35
Средняя	2,47	Слабая	2,47	Слабая	1,33	—	—
Средняя слабая	2,36	Оч. слабая	2,40	Средняя	1,29	Слабая	1,29
				Слабая	1,24	»	1,23

Из приведенных рентгенограмм мусковита и по нему образующегося лепидолита отчетливо видно, что замещение Al в шестерной координации Li и связанное с этим замещение Al в четверной координации Si, несомненно, сказывается на кристаллической решетке мусковита.

2. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕПИДОЛИТА ПО БИОТИТУ

В некоторых пегматитах Борщевочного края нами наблюдались весьма своеобразные явления: крупные пластинки биотита постепенно светлели, приобретали темную окраску (напоминающую окраску

флогопита), далее становились более светлыми, желтовато-бурыми и постепенно переходили в фиолетовый, лиловый лепидолит. Образование лепидолита по биотиту, при котором в пределах одной пластинки были бы видны все переходы от черного биотита через бурую своеобразную переходную слюдку к фиолетовому лепидолиту, — явление уникальное, но переходы биотита в бурую литийсодержащую слюду типа циннвальдита или этой слюды в лепидолит можно было наблюдать на многих пегматитовых телах данного района.

Произведенные Н. В. Воронковой химические анализы этих трех типов слюд: черного биотита, бурой переходной слюдки и фиолетового лепидолита, позволили понять химизм происходящих здесь процессов (табл. 5).

Таблица 5

Химический состав биотита и образующихся по нему
литиевых слюд в %
(аналитик Н. В. Воронкова, 1952 г.)

Окислы	Биотит обр. № 10	Переходная слюда типа цинн- вальдита обр. № 11	Лепидо- лит обр. № 12
SiO ₂	34,60	42,62	46,25
TiO ₂	1,91	Следы	Следы
Al ₂ O ₃	18,55	23,61	25,28
Fe ₂ O ₃	4,29	1,05	0,10
FeO	22,54	8,58	1,32
MnO	1,33	4,02	4,95
CaO	0,47	0,32	0,17
MgO	4,55	0,99	0,75
Li ₂ O	0,59	3,41	4,31
Na ₂ O	0,17	0,82	0,98
K ₂ O	7,64	9,41	9,24
H ₂ O ⁺	3,43	1,96	1,56
H ₂ O ⁻	0,63	0,76	0,70
F	Не обнар.	2,78	4,40
Сумма	100,70	100,33	100,01
O=F ₂		1,17	-1,85
Сумма		99,16	98,65

Из приведенных данных можно сделать важные выводы:

1. Биотиты литиевых пегматитов содержат повышенное количество Li₂O. Наш анализ не является в этом отношении исключением. Так, биотит из сподуменового месторождения Брэнчвилл в шт. Коннектикут (США) содержит 1,18% Li₂O, биотит из лепидолитового месторождения Шюттенгофен в Чехословакии содержит 0,30% Li₂O. Известно, что Хессом был описан из сподуменовых пегматитов Сев. Каролины (США) цезиевый биотит, содержащий 1,2% Li₂O; 1,85% Rb₂O и 0,47% Cs₂O. Вхождение небольшого количества Li не сказывается существенным образом на

его структуре, поскольку ионные радиусы Li и Mg одинаковые (0,78 Å). Компенсация валентности здесь осуществляется благодаря замещению двух атомов Mg или Fe на группу Li Al, так же как это наблюдается и в других литиевых алюмосиликатах (сподумен, турмалин и др.).

2. Лепидолит во многих случаях развивается по биотиту, при этом образуются промежуточные между биотитом и лепидолитом слюды, по составу своему приближающиеся к циннвальдиту. При пересчете анализа «переходной слюды» в табл. 5 на структурную формулу получают следующие данные:



или, округляя:



что отвечает теоретической формуле, приводимой обычно в учебниках, для циннвальдита. Как будет ниже показано, в действительности состав большинства циннвальдитов из классических пневматолитовых месторождений всегда несколько отклоняется от этой формулы.

Таким образом, циннвальдит из пегматитов можно рассматривать как промежуточную слюду между биотитом и лепидолитом. С этой точки зрения становится понятным широкое развитие циннвальдита в целом ряде пегматитов, содержащих в избытке биотит, но не содержащих других литиевых минералов (Борщевочный кряж, Монголия). При большом количестве лития в остаточных расплавах весь первоначально образовавшийся биотит может быть нацело переработан в лепидолит, если же количество лития в исходном расплаве было незначительным, этот процесс может не дойти до конца; в этом случае вместо лепидолита образуется циннвальдит; другие литиевые минералы (сподумен, петалит и т. д.) при этом будут отсутствовать.

3. Лепидолиты, развивающиеся по биотиту, содержат обычно повышенное количество FeO, MgO, MnO. По своей окраске они обычно отличаются от лепидолитов, образующихся при метасоматическом замещении мусковита. Если последние чаще всего окрашены в бледнофиолетовые, сиреневые цвета, то первые бывают обычно более темными и отличаются своим дымчато-фиолетовым, иногда лилово-фиолетовым цветом.

4. Как это отчетливо видно из табл. 5 и рис. 6, при переходе биотита в лепидолит происходит вынос в большом количестве FeO и Fe₂O₃, MgO, CaO, TiO₂ и резкое увеличение содержания SiO₂, Al₂O₃, Li₂O и F. По существу процесс лепидолитизации биотита состоит в замещении Fe, Mg, Ca на Li + Si + Al, Fe^{III} на Al, Ti на Al или Si и (OH) на F.

Характернейшей чертой лепидолитов и циннвальдитов, генетически связанных с биотитом, является их зональное строение. Последнее обусловлено, с одной стороны, процессами замещения, происходящими от периферии к центру, а с другой стороны, ритмической кристаллизацией из растворов, закономерно меняющих свой состав.

Произведенный нами просмотр коллекций Минералогического музея Академии Наук СССР показал, что большинство лепидолитов Мурзинки имеет четко выраженное зональное строение. При расщеплении пачек лепидолита на отдельные тонкие пластинки отчетливо видно, что последние неоднородны и состоят в большинстве случаев из двух зон: центральной, темной (буровато-дымчатой) и периферической, более светлой с лиловатым оттенком (рис. 7). На отдельных образцах можно было наблюдать

и большее количество зон. Так, по мере перехода от центральной части пластинок к периферии наблюдалась смена буровато-дымчатой окраски бесцветной и даже лиловато-фиолетовой. В краях пластинок слюды лиловато-фиолетовая окраска становилась более бледной и постепенно обесцвечивалась. Эти изменения окрасок вызваны, естественно, изменением состава пластинок слюды в различных их участках. Спектральные анализы различных зон такого лепидолита из пегматитов Мурзинки, произведенные А. С. Дудыкиной в лаборатории ИГН Академии Наук СССР, позволили понять закономерности происходящих здесь изменений состава. На рис. 8 показано строение такой зональной пластинки и состав отдельных ее зон.

Как видно, по мере перехода от буровато-дымчатого лепидолита к бесцветному и фиолетовому заметно повышается содержание Li, Ti*, резко уменьшается — Fe, Mn, полностью исчезают примеси Zn, появляются примеси W, Cu, V, Sr**. Весьма своеобразно поведение Ca, которое сперва увеличивается, а затем резко падает (рис. 8, зоны I, II, III). Содержание Na, Mg, Ti, Ga, Sn не подвергается существенным изменениям. Весьма любопытно, что периферическая обесцвеченная зона на образце, показанном на рис. 8, резко меняет свой состав, что связано, несомненно, со вторичным, более поздним изменением лепидолита. При этом процессе происходит уменьшение содержания Li, Mn, Na, Ti, Cu и резкое увеличение количества Ca и, повидимому, H₂O. Такое же явление наблюдается и на некоторых других образцах, где по данным спектральных анализов в периферической зоне снижается, помимо указанных элементов, также содержание Fe и Al.

Говоря о зональном строении таких лепидолитов и закономерностях изменения их состава, невольно напрашивается вопрос о проведении аналогии между зональными лепидолитами и зональными, полихромными

* Определение содержаний Rb и Cs не производилось, но количество их также должно увеличиваться.

** Появление примесей Sr связано с появлением Rb, поскольку доказано, что в лепидолитах почти весь стронций представлен изотопом Sr⁺⁸⁷, продуктом радиоактивного распада Rb⁺⁸⁷.

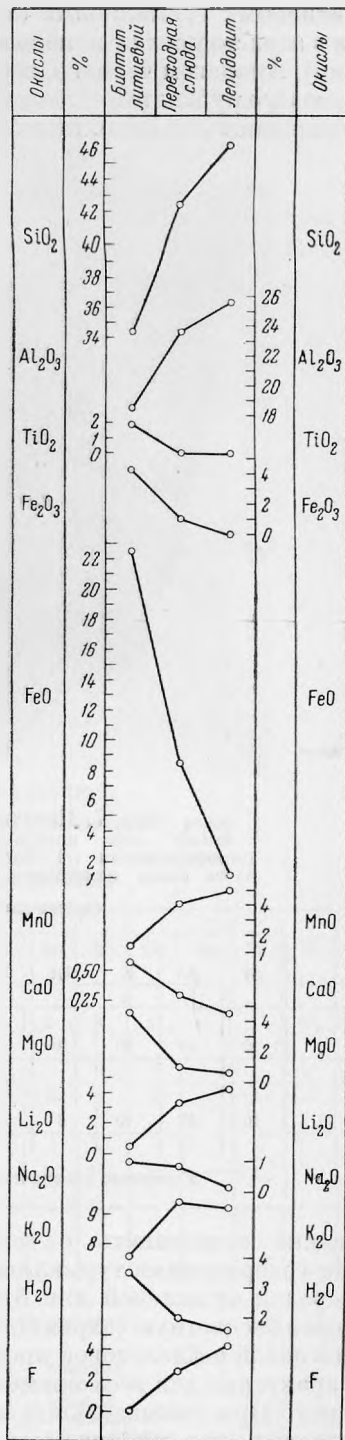


Рис. 6. Вариационная диаграмма изменения состава биотита при переходе его в лепидолит.

литиевыми турмалинами (эльбаитами), у которых окраска также меняется в зависимости от изменения содержания Fe и Mn (и степени их окисления). Аналогом черного перла в данном случае является биотит, аналогом розового рубеллита — лепидолит. Что же касается циннвальдита и Fe и Mn-содержащих лепидолитов дымчато- или буровато-желтой окраски, то их

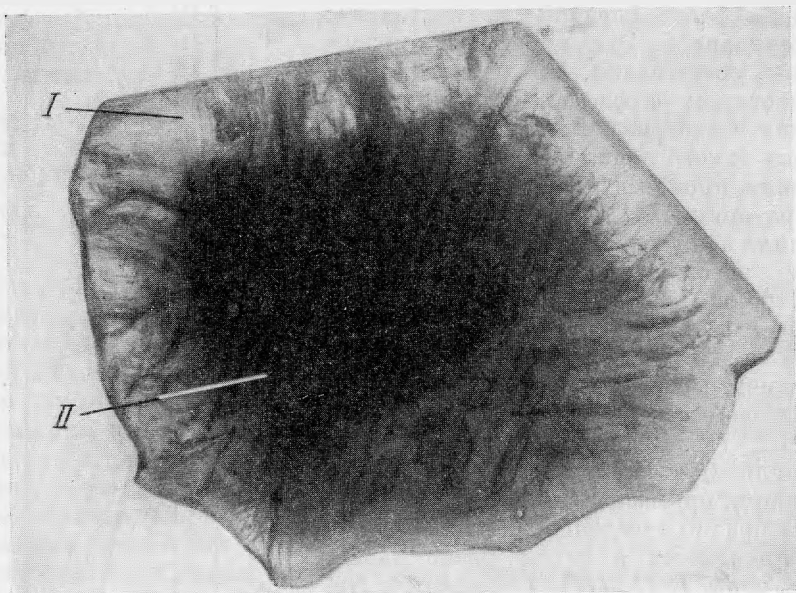


Рис. 7. Пластика лепидолита зонального строения.

Периферическая (I)—более светлая с лиловатым оттенком, центральная часть более железистая, темная (II), буровато-дымчатая. Снята на просвет. $\times 2$.

Состав зон по данным спектральных анализов:

	Si	Al	K	Li	Fe	Mn	Na	Ca	Mg	Ti	Ga	Sn	Tl	Zn	W
I	10	10	10	10	9	8	7	6	3	2	4	1	2	—	$\frac{1}{2}$
II	10	10	10	8	10	10	7	3	3	2	4	2	1	1	—

Условные обозначения интенсивности линий см. подпись в рис. 8.

можно сопоставить с зелеными, или, вернее, с буровато-желтыми Mg-содержащими турмалинами. Характерно, что как и в турмалинах, где переход от зеленой или буровато-желтой окраски к розовой совершается через бесцветную (ахроит), так и в данном случае, между буровато-дымчатой зоной и фиолетовой проходит бесцветная. Зональное строение особенно характерно для всех промежуточных по составу слюд от биотита к лепидолиту. При внимательном просмотре на просвет циннвальдитов из пегматитовых жил многих месторождений трудно подыскать такие листочки, которые не имели бы четко выраженной зональности. В богатых литием биотитах (в переходных разностях от биотита к циннвальдиту) иногда можно наблюдать до 20 тончайших ритмических зон различной окраски:

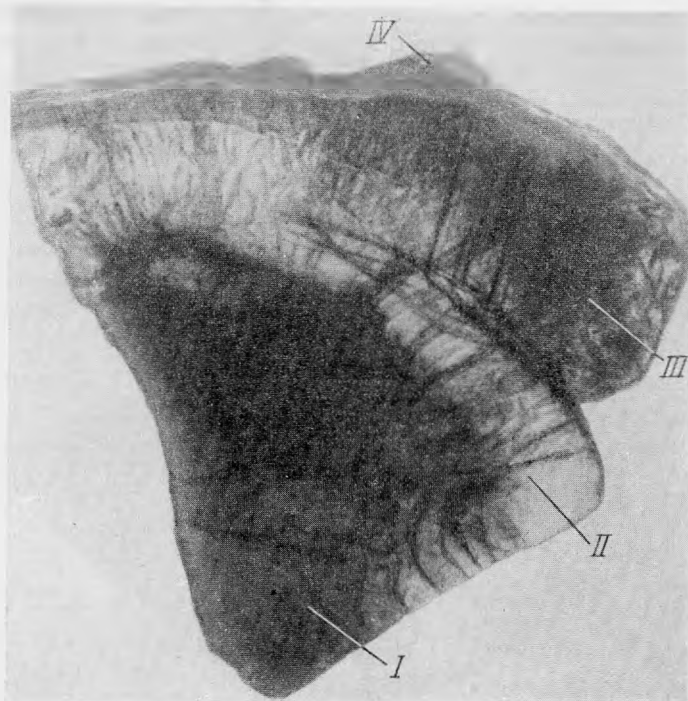


Рис. 8. Зональная пластинка лепидолита.

I — центральная буровато-дымчатая зона; *II* — бесцветная зона;
III — лилово-фиолетовая зона; *IV* — бесцветная зона. Снята на просвет. $\times 2$.

Состав зон по данным спектральных анализов:

	Si	Al	K	Li	Fe	Mn	Na	Ca	Mg	Tl	Ga	Sn	Tl	Cu	Zn	W	V	Sr
<i>IV</i>	10	10	10	9 $\frac{1}{2}$	7	7	5	6	3	2	3	2	1	1	—	—	$\frac{1}{2}$	1
<i>III</i>	10	10	10	10	7	8	7	1	2	2	4	3	2	2	—	1	—	—
<i>II</i>	10	10	10	10	9	9	7	6	2 $\frac{1}{2}$	2	4	3	2 $\frac{1}{2}$	2	—	1	1	1
<i>I</i>	10	10	10	9	10	9	7	4	3	2	4	3	1	—	2	—	—	—

Условные обозначения интенсивности линий:

10 — очень сильные
 9 $\frac{1}{2}$ — очень сильные —
 9 — сильные
 8 — сильные —
 7 — выше средних
 6 — средние +

5 — средние
 4 — слабые +
 3 — слабые
 2 $\frac{1}{2}$ — слабые —
 2 — очень слабые
 1 — следы
 $\frac{1}{2}$ — ничтожные следы

светлые зоны чередуются с более темными (рис. 9). Произведенные А. С. Дудыкиной спектральные анализы темноокрашенных и светлоокрашенных зон, вырезанных из одной и той же пластинки (см. подписи к

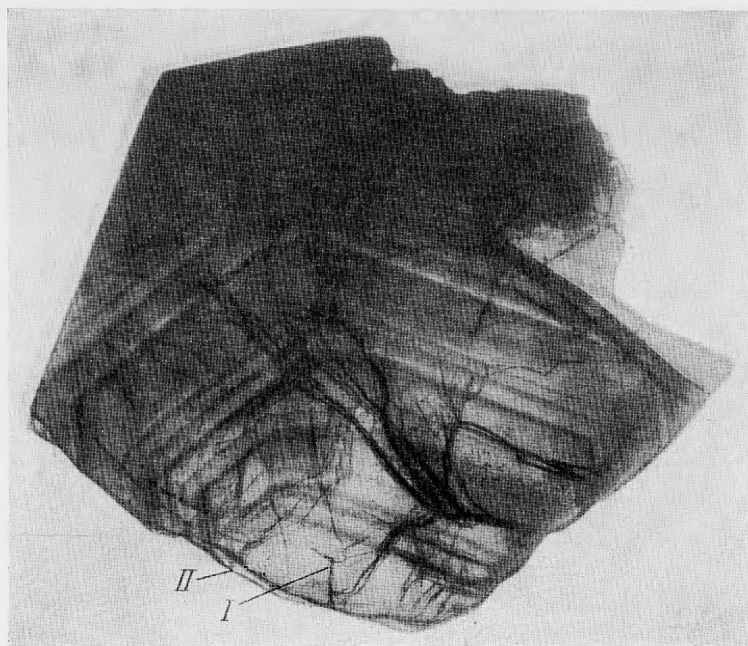


Рис. 9. Зональная пластинка литевского биотита. Светлые зоны чередуются с более темными.

I—светлая зона, II—темная зона

Снята на просвет. $\times 2$.

Состав зон по данным спектральных анализов:

	Si	Al	K	Fe	Li	Mn	Na	Ca	Mg	Ti	Ga	Sn	Tl	Nb
I	10	10	10	10	9 ^{1/2}	7	6	5	3	4	4	1	1	1
II	10	10	10	10	8 ^{1/2}	7	5	5	4	5	4	1	1	—

Условные обозначения интенсивности линий те же, что и к рис. 8.

рис. 9) показали, что светлые зоны отличаются несколько большим содержанием Li, Na и меньшим содержанием Mg и Ti. Подобная зональность вызвана, повидимому, ритмической кристаллизацией изоморфных смесей, различные члены которых отличаются по содержанию Mg и Li (изменения содержания Si, Al, K, Fe не могут быть зафиксированы спектральными анализами).

В табл. 6. приведены межплоскостные расстояния для различных зон пластинки лепидолита из пегматитов Мурзинки, показанной на рис. 8.

Как видно, по мере изменения состава зон лепидолита, т. е. уменьшения содержания Fe, Mg, Ti, Ca и увеличения Si, Al, Li, происходит законо-

Таблица 6

Межплоскостные расстояния для различных зон пластинки лепидолита из пегматитов Мурзинки

Центральная буровато-дымчатая зона Обр. № 13		Промежуточная бесцветная зона Обр. № 14		Периферическая лило-вато-фиолетовая зона Обр. № 15	
I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ
Сильная	9,90	Средняя	9,90	Слабая	9,09
Оч. слабая размытая	4,84	Слабая	4,89	»	4,93
Средняя размытая	4,43	Средняя	4,50	»	4,50
Средняя	3,53	»	3,57	Средняя	3,61
Средняя широкая	3,30	Средняя широкая	3,34	Средняя широкая	3,28
	3,19		3,23		
Средняя	3,00	Слабая размытая	3,01	Средняя	3,06
Средняя широкая	2,80	Средняя	2,82	»	2,85
Сильная широкая	2,51	Сильная	2,54	Сильная	2,55
Очень слабая	2,40	Слабая	2,41	Средняя слабая	2,48
Средняя	2,33	»	2,36	Средняя	2,37
—	—	»	2,21	Слабая	2,24
Средняя размытая	2,09	»	2,09	Средняя	2,12
Средняя	1,93	Сильная	1,95	Сильная	1,98
Очень слабая	1,78	Слабая размытая	1,78	Слабая	1,82
—	—	Очень слабая	1,70	»	1,72
Средняя широкая	1,61	Средняя размытая	1,63	Средняя	1,64
Очень слабая	1,57	—	—	Оч. слабая	1,58
Сильная	1,49	Средняя размытая	1,48	Сильная	1,51
Слабая размытая	1,32	Слабая	1,40	Слабая	1,43
»	1,29	Средняя слабая	1,32	Средняя	1,34
—	—	—	—	»	1,31
—	—	Оч. слабая	1,19	Слабая	1,24

мерное изменение параметров решетки лепидолита, постепенно несколько увеличиваются все межплоскостные расстояния, изменяется интенсивность некоторых линий (ослабевает интенсивность линии 9,90, увеличивается интенсивность линии 1,93—1,98).

Весьма любопытное строение имеют циннвальдиты из пегматитов Монголии (образцы Минералогического музея Академии Наук СССР), пластинки которых состоят из большого количества зональноокрашенных ромбиков (рис. 10), имеющих различную оптическую ориентировку. Характерно, что такие зональные, сросшиеся друг с другом индивиды часто обрастают более светлым циннвальдитом. Спектральные анализы темной центральной части и более светлой периферической (см. подписи к рис. 10) показывают уменьшение содержания к периферии Mn и Ti, увеличение Li и появление Tl.

Тот факт, что значительная часть лепидолитов образуется в результате метасоматического замещения биотита, так же как и факт значительного содержания лития в биотитах, явления переходов биотита в циннвальдит и последних в лепидолит требуют рассмотрения вопроса о возможных изоморфных замещениях в группе флогопита-биотита.

Существующий в настоящее время по этому вопросу материал позволяет говорить о возможностях проявления в этой группе минералов следующих типов гетеровалентного изоморфизма:

1. Несомненно, что Mg и Fe во флогопите в каких-то пределах могут замещаться Al. Компенсация валентности в этом случае осуществляется путем уменьшения количества Si. По существу мы имеем дело с

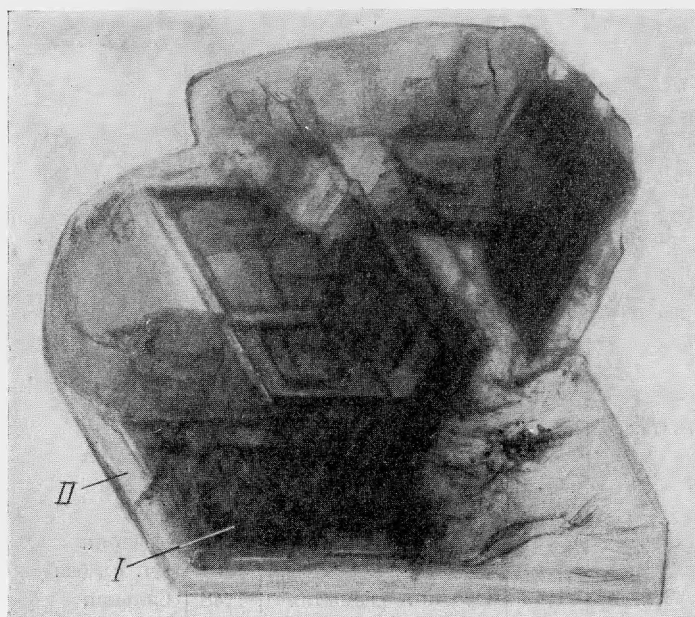


Рис. 10. Зональная пластинка цинвальдита сложного строения, состоит из отдельных сросшихся параллельно друг другу индивидуумов зонального строения. Обрастает почти бесцветным желтоватым цинвальдитом.

I—темная зона, II—светлая зона.
Снята на просвет. $\times 2$.

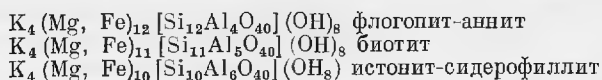
Состав зон по данным спектральных анализов:

	Si	Al	K	Fe	L	Mn	Na	Ca	Mg	Ti	Ga	Sn	Tl
II	10	10	10	10	9 ^{1/2}	6 ^{1/2}	5	5	5	6	3	—	1/2
I	10	10	10	10		7	5	5	5	7	3	2	—

Условные обозначения интенсивности линий те же, что и в рис. 8.

замещением группы $Mg_{(VI)}Si_{(IV)}$ группой $Al_{(VI)}Al_{(IV)}$, где поставленные внизу у элементов в скобках римские цифры показывают координационную группу, в которой находится данный элемент.

Вследствие проявления такого изоморфизма образуются минералы ряда флогопит-биотит, как это видно из следующих формул:



Переходные ряды литиевых слюд от флогопит

	Флогопит-анвигт $K_4R_{12}^{II}[Si_{12}Al_4O_{40}](OH)_8$	$K_4R_{11}^{II}Al[Si_{11}Al_5O_{40}](OH)_8$	Истонит-сидерит $K_4R_{10}^{II}Al_2[Si_{10}Al_6O_{40}](OH)_8$
Литиевые слюды	$K_4R_{10}^{II}LiAl[Si_{12}Al_4O_{40}](OH,F)_8$ $KR_{2,50}^{II}Li_{0,25}Al_{0,25}[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$	$K_4R_9^{II}LiAl_2[Si_{11}Al_5O_{40}](OH,F)_2$ $KR_{2,25}^{II}Li_{0,25}Al_{0,50}[Si_{2,75}Al_{1,25}O_{10}](OH,F)_2$	$K_4R_8^{II}LiAl_3[Si_{10}Al_6O_{40}](OH,F)_2$ $KR_2^{II}Li_{0,25}Al_{0,75}[Si_{2,50}Al_{1,50}O_{10}](OH,F)_2$
Проглиттониты	$K_4R_8^{II}Li_2Al_2[Si_{12}Al_4O_{40}](OH,F)_8$ $KR_3^{II}Li_{0,50}Al_{0,50}[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$	$K_4R_7^{II}Li_2Al_3[Si_{11}Al_5O_{40}](OH,F)_8$ $KR_{1,75}^{II}Li_{0,50}Al_{0,75}[Si_{2,75}Al_{1,25}O_{10}](OH,F)_2$	Теоретическая форма титонит $K_4R_6^{II}Li_2Al_2[Si_{12}Al_4O_{40}](OH,F)_8$ $KR_2^{II}Li_{0,50}Al_{0,50}[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$
Цинвальдиты	$K_4R_6^{II}Li_3Al[Si_{14}Al_2O_{40}](OH,F)_8$ $KR_2^{II}Li_{0,75}Al_{0,25}[Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](OH,F)_2$	$K_4R_5^{II}Li_3Al_2[Si_{13}Al_3O_{40}](OH,F)_8$ $KR_{1,75}^{II}Li_{0,75}Al_{0,50}[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](OH,F)_2$	$K_4R_4^{II}Li_3Al_3[Si_{12}Al_4O_{40}](OH,F)_8$ $KR_{1,50}^{II}Li_{0,75}Al_{0,75}[Si_{3,00}Al_{1,00}O_{10}](OH,F)_2$
	$K_4R_4^{II}Li_4Al_2[Si_{14}Al_2O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{1,50}^{II}LiAl_{0,50}[Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](F,OH)_2$	$K_4R_5^{II}Li_4Al_3[Si_{13}Al_3O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{1,25}^{II}LiAl_{0,75}[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](F,OH)_2$	Теоретическая форма дита $K_4R_4^{II}Li_4Al_4[Si_{12}Al_4O_{40}](F,OH)_8$ $KR^{II}LiAl[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$
	$K_4R_4^{II}Li_5Al_3[Si_{14}Al_2O_{40}](F,OH)_8$ $KR^{II}Li_{1,25}Al_{0,75}[Si_{3,00}Al_{0,50}O_{10}](F,OH)_2$	$K_4R_3^{II}Li_5Al_4[Si_{13}Al_3O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{0,75}^{II}Li_{1,25}Al[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](F,OH)_2$	$K_4R_2^{II}Li_5Al_5[Si_{12}Al_4O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{0,50}^{II}Li_{1,25}Al_{1,25}[Si_{3,00}Al_{1,00}O_{10}](F,OH)_2$
Лепидолиты	Криофилит $K_4R_2^{II}Li_6Al_4[Si_{14}Al_2O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{0,50}^{II}Li_{1,50}Al[Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](F,OH)_2$	$K_4R^{II}Li_6Al_5[Si_{13}Al_3O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{0,25}^{II}Li_{1,50}Al_{1,25}[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](F,OH)_2$	Литиевый мусковит-литгонит, тип «Е» $K_4Li_6Al_6[Si_{12}Al_4O_{40}](F,OH)_8$ $KLi_{1,50}Al_{1,50}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$
	Лепидолит типа «С» по Стивенсу $K_4Li_7Al_5[Si_{14}Al_2O_{40}](F,OH)_8$ $KLi_{1,75}Al_{1,25}[Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](F,OH)_2$	$K_3R^{II}Li_7Al_4[Si_{13}Al_3O_{40}](F,OH)_8$ $KR_{0,25}^{II}Li_{1,75}Al[Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](F,OH)_2$	

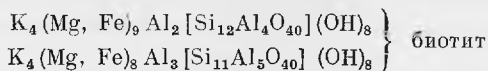
Переходные ряды литневых слюд от флогопита-биотита к группе лепидолита

Г р у п п а б и о т и т а			
Истонит-сидерофиллит			
$K_4 R_{11}^{II} Al [Si_{11} Al_5 O_{40}] (OH)_8$	$K_4 R_{10}^{II} Al_2 [Si_{10} Al_6 O_{40}] (OH)_8$	$K_4 R_9^{II} Al_2 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (OH)_8$	K
$4 R_9^{II} Li Al_2 [Si_{11} Al_5 O_{40}] (OH, F)_2$ $R_{2,25}^{II} Li_{0,25} Al_{0,50} [Si_{2,75} Al_{1,25} O_{10}] (OH, F)_2$	$K_4 R_8^{II} Li Al_3 [Si_{10} Al_6 O_{40}] (OH, F)_8$ $K R_2^{II} Li_{0,25} Al_{0,75} [Si_{2,50} Al_{1,50} O_{10}] (OH, F)_2$	$K_4 R_7^{II} Li Al_3 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (OH, F)_8$ $K R_{1,75}^{II} Li_{0,50} Al_{0,75} [Si_3 AlO_{10}] (OH, F)_2$	K K R_{1,50}^{II}
	Теоретическая формула протоли- ттионита		
$4 R_7^{II} Li_2 Al_3 [Si_{11} Al_5 O_{40}] (OH, F)_8$ $R_{1,75}^{II} Li_{0,50} Al_{0,75} [Si_{2,75} Al_{1,25} O_{10}] (OH, F)_2$	$K_4 R_6^{II} Li_2 Al_2 [Si_{12} Al_4 O_{10}] (OH, F)_8$ $K R_2^{II} Li_{0,50} Al_{0,50} [Si_3 AlO_{10}] (OH, F)_2$	$K_4 R_5^{II} Li_2 Al_4 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (OH, F)_8$ $K R_{1,25}^{II} Li_{0,75} Al [Si_3 AlO_{10}] (OH, F)_2$	K K R^{II} Li
$4 R_7^{II} Li_3 Al_2 [Si_{13} Al_3 O_{40}] (OH, F)_8$ $R_{1,75}^{II} Li_{0,75} Al_{0,50} [Si_{3,25} Al_{0,75} O_{10}] (OH, F)_2$	$K_4 R_6^{II} Li_3 Al_3 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (OH, F)_8$ $K R_{1,50}^{II} Li_{0,75} Al_{0,75} [Si_3 AlO_{10}] (OH, F)_2$	$K_4 R_5^{II} Li_3 Al_3 [Si_{14} Al_2 O_{40}] (OH, F)_8$ $K R_{1,25}^{II} Li_{0,75} Al_{0,75} [Si_{3,50} Al_{0,50} O_{10}] (OH, F)_2$	K R K R^{II}
	Теоретическая формула циниваль- дита		
$4 R_5^{II} Li_4 Al_3 [Si_{13} Al_3 O_{40}] (F, OH)_8$ $25 Li Al_{0,75} [Si_{3,25} Al_{0,75} O_{10}] (F, OH)_2$	$K_4 R_4^{II} Li_4 Al_4 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (F, OH)_8$ $K R^{II} Li Al [Si_3 AlO_{10}] (F, OH)_2$	$K_4 R_3^{II} Li_4 Al_4 [Si_{14} Al_2 O_{40}] (F, OH)_8$ $K R_{0,75}^{II} Li Al [Si_{3,50} Al_{0,50} O_{10}] (F, OH)_2$	K R K R_{0,50}^{II}
$4 R_3^{II} Li_5 Al_4 [Si_{13} Al_3 O_{40}] (F, OH)_8$ $75 Li_{1,25} Al [Si_{3,25} Al_{0,75} O_{10}] (F, OH)_2$	$K_4 R_2^{II} Li_5 Al_5 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (F, OH)_8$ $K R_{0,50}^{II} Li_{1,25} Al_{1,25} [Si_3 AlO_{10}] (F, OH)_2$	$K_4 R^{II} Li_5 Al_5 [Si_{14} Al_2 O_{40}] (F, OH)_8$ $K R_{0,25}^{II} Li_{1,25} Al_{1,25} [Si_{3,50} Al_{0,50} O_{10}] (F, OH)_2$	Lep K K Li_{1,50}
	Литневый мусковит, паук- литнионит, тип «Е» по Стивенсу		
$4 R^{II} Li_6 Al_5 [Si_{13} Al_3 O_{40}] (F, OH)_8$ $R_{0,25}^{II} Li_{1,50} Al_{1,25} [Si_{3,25} Al_{0,75} O_{10}] (F, OH)_2$	$K_4 Li_6 Al_6 [Si_{12} Al_4 O_{40}] (F, OH)_8$ $K Li_{1,50} Al_{1,50} [Si_3 AlO_{10}] (F, OH)_2$		
$4 R^{II} Li_7 Al_4 [Si_{15} AlO_{40}] (F, OH)_8$ $25 Li_{1,75} Al [Si_{3,75} Al_{0,25} O_{10}] (F, OH)_2$			

логопита-биотита к группе лепидолита

Г р у п п а б и о т и т а		
ит-сидерофиллит		
${}^2\text{[Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{40}\text{](OH)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_6^{\text{II}}\text{Al}_2\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](OH)}_8$	${}^1\text{K}_4\text{R}_5^{\text{II}}\text{Al}_3\text{[Si}_{11}\text{Al}_5\text{O}_{40}\text{](OH)}_8$
${}^1\text{[Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_7^{\text{II}}\text{LiAl}_3\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_6^{\text{II}}\text{LiAl}_4\text{[Si}_{11}\text{Al}_5\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$
${}^{,75}\text{[Si}_{2,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_{10}\text{](OH, F)}_2$	$\text{KR}_{1,75}^{\text{II}}\text{Li}_{0,50}\text{Al}_{0,75}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](OH, F)}_2$	$\text{KR}_{1,50}^{\text{II}}\text{Li}_{0,25}\text{Al}\text{[Si}_{2,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_{10}\text{](OH, F)}_2$
ая формула протоли- ттонита		
${}^1\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_5^{\text{II}}\text{Li}_2\text{Al}_4\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_4^{\text{II}}\text{Li}_2\text{Al}_5\text{[Si}_{11}\text{Al}_5\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$
$\text{Al}_{0,50}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](OH, F)}_2$	$\text{KR}_{1,25}^{\text{II}}\text{Li}_{0,75}\text{Al}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](OH, F)}_2$	$\text{KR}^{\text{II}}\text{Li}_{0,50}\text{Al}_{1,25}\text{[Si}_{2,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_{10}\text{](OH, F)}_2$
${}^3\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_5^{\text{II}}\text{Li}_3\text{Al}_3\text{[Si}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$	$\text{KR}_4^{\text{II}}\text{Li}_3\text{Al}_4\text{[Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{40}\text{](OH, F)}_8$
$\text{Al}_{0,75}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](OH, F)}_2$	$\text{KR}_{1,25}^{\text{II}}\text{Li}_{0,75}\text{Al}_{0,75}\text{[Si}_{3,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{10}\text{](OH, F)}_2$	$\text{KR}^{\text{II}}\text{Li}_{0,75}\text{Al}\text{[Si}_{3,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_{10}\text{](OH, F)}_2$
ая формула циниваль- дита		
${}^4\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$	$\text{K}_4\text{R}_3^{\text{II}}\text{Li}_4\text{Al}_4\text{[Si}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$	$\text{KR}_2^{\text{II}}\text{Li}_4\text{Al}_5\text{[Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$
$\text{Al}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](F, OH)}_2$	$\text{KR}_{0,75}^{\text{II}}\text{LiAl}\text{[Si}_{3,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{10}\text{](F, OH)}_2$	$\text{KR}_{0,50}^{\text{II}}\text{LiAl}_{1,25}\text{[Si}_{3,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_{10}\text{](F, OH)}_2$
${}^5\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$	$\text{K}_4\text{R}^{\text{II}}\text{Li}_5\text{Al}_5\text{[Si}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$	Лепидолит типа «Д» по Стив- венсу
$\text{Al}_{1,25}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](F, OH)}_2$	$\text{KR}_{0,25}^{\text{II}}\text{Li}_{1,25}\text{Al}_{1,25}\text{[Si}_{3,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{10}\text{](F, OH)}_2$	$\text{KLi}_5\text{Al}_6\text{[Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$
		$\text{KLi}_{1,25}\text{Al}_{1,50}\text{[Si}_{3,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_{10}\text{](F, OH)}_2$
и мусковит, паук- лици «Е» по Стивенсу		
${}^6\text{[Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}\text{](F, OH)}_8$		
${}^{,1,50}\text{[Si}_3\text{AlO}_{10}\text{](F, OH)}_2$		

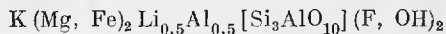
С другой стороны, несомненно, что $3(\text{Mg, Fe})_{(\text{VI})}$ могут замещаться $2\text{Al}_{(\text{Al})}$ без изменения состава тетрагональной группы, т. е. мы можем ожидать появление еще следующих членов этого ряда:



Действительно, общеизвестно, что биотиты всегда содержат какое-то количество Al в шестерной координации. Произведенные Е. Холцнером (1936) пересчеты 36 анализов биотита показали в среднем содержание в них от 2 до 3 атомов Al в шестерной координации.

2) Так же, как и во многих других минералах, следует ожидать в рассматриваемых слюдах замещение группы $2\text{Mg}_{(\text{VI})}$ группой $(\text{Li, Al})_{(\text{VI})}$. Замещающая в формуле флогопита последовательно каждые два атома Mg или Fe^{II} группой LiAl, мы можем теоретически вывести все получающиеся при этом члены ряда флогопит-лепидолит:

Флогопит $\text{K}_4(\text{Mg, Fe})_{12} [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{OH})_8$ или $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{OH})_2$ или $\text{K}_4(\text{Mg, Fe})_{10} \text{LiAl} [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{OH, F})_8$ или $\text{K}(\text{Mg, Fe})_{2,50} \text{Li}_{0,25} \text{Al}_{0,25} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{OH, F})_2$
Протолитионит $\text{K}_4(\text{Mg, Fe})_8 \text{Li}_2 \text{Al}_2 [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{OH, F})_8$ или



$\text{K}_4(\text{Mg, Fe})_6 \text{Li}_3 \text{Al}_3 [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{F, OH})_8$ или $\text{K}(\text{Mg, Fe})_{1,50} \text{Li}_{0,75} \text{Al}_{0,75} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F, OH})_2$

Циннвальдит $\text{K}_4(\text{Mg, Fe})_4 \text{Li}_4 \text{Al}_4 [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{F, OH})_8$



$\text{K}_4(\text{Mg, Fe})_2 \text{Li}_5 \text{Al}_5 [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{F, OH})_8$ или $\text{K}(\text{Mg, Fe})_{0,50} \text{Li}_{1,25} \text{Al}_{1,25} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F, OH})_2$

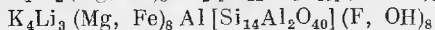
Литий-мусковит $\text{K}_4 \text{Li}_6 \text{Al}_6 [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{F, OH})_8$ или $\text{KLi}_{1,50} \text{Al}_{1,50} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F, OH})_2$

Как видно из приведенных формул, всего в данном ряду могут существовать 7 типов слюд, из которых некоторые имеют свои самостоятельные названия; так, минерал состава $\text{K}(\text{Mg, Fe})_2 \text{Li}_{0,5} \text{Al}_{0,5} [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{OH, F})_2$ принято называть протолитионитом. При замещении 8 атомов Mg или Fe группой 4 (LiAl) должен образоваться минерал $\text{KLi}(\text{Mg, Fe})\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F, OH})_2$; эта формула соответствует циннвальдиту. Наконец, последним членом ряда, получающимся при полном замещении (Mg, Fe) литием и алюминием, является гипотетический, предложенный Стивенсом, литий-мусковит.

Таким образом, если подходить чисто теоретически к изоморфным замещениям, которые должны иметь место во флогопитах-биотитах, по аналогии с другими алюмосиликатами, мы должны прийти к выводу, что флогопит или биотит должны перейти в лепидолит вполне определенного состава, при этом промежуточными между ними слюдами будут протолитионит и циннвальдит, что и подтверждается приведенным выше фактическим материалом.

3) Несомненно, что в биотитах, так же как и во всех промежуточных по составу минералах, между флогопитом и лепидолитом, т. е. во всех слюдах, содержащих Al в шестерной координации, может иметь замещение, подобное тому, какое мы разбирали в мусковитах, т. е. $\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Al}_{(\text{IV})}$ могут замещаться группой $\text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Si}_{(\text{IV})}$. Так, например, если такое замещение произвести с протолитионитом:

Протолитионит $\text{K}_4 \text{Li}_2 (\text{Mg, Fe})_8 \text{Al}_2 [\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}] (\text{OH, F})_8$ или



Тайнполит $\text{K}_4 \text{Li}_4 (\text{Mg, Fe})_8 [\text{Si}_{16}\text{O}_{40}] \text{F}_8$ или

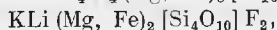
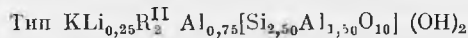


Таблица 3

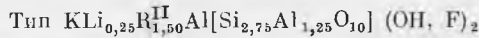
Состав литийсодержащих Fe—Mg-слюд
(Атомные количества, полученные при пересчетах анализов на 12 атомов кислорода)

Месторождение	K, Na, Rb, Cs	Li	Fe ^{II} + Mg + Mn	Al ^{VI} + Fe ^{III} VI	Si	F	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8

Литиевые биотиты



Борщевочный кряж	0,78	0,18	2,11	0,72	2,67	—	А. И. Гинзбург (1952)
Татры	0,89	0,04	2,01	0,76	2,48	—	К. Дельтер (1914)



Шюттенгофен (Чехо- словакия)	0,91	0,09	1,62	1,04	2,65	0,14	К. Дельтер (1914)
-------------------------------------------	------	------	------	------	------	------	-------------------

Протолитиониты



Циннвальд	1,03	0,44	1,37	0,89	2,91	1,37	В. Куниц (1924)
Циннвальд	—	0,47	1,46	1,05	2,98	1,17	»
Брэнчвилл*, шт. Кон- нектикут	1,09	0,35	1,17	1,00	2,95	0,56	К. Дельтер (1914)

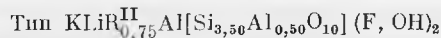
Циннвальдиты



Борщевочный кряж	0,98	0,99	1,14	1,09	3,08	—	А. И. Гинзбург (1952)
------------------	------	------	------	------	------	---	-----------------------



Альтенберг	1,06	0,70	0,98	1,03	3,03	1,48	—
----------------------	------	------	------	------	------	------	---



Циннвальд	1,04	0,97	0,73	1,27	3,37	1,84	К. Дельтер (1914)
Циннвальд	0,88	1,05	0,62	1,17	3,38	1,47	»
Циннвальд	0,97	0,92	0,77	1,05	3,18	1,74	»
Шлагенвальд	1,03	1,00	0,73	0,99	3,21	1,84	В. Куниц (1924)



Циннвальд	1,17	1,12	0,64	0,79	3,11	1,54	—
Альтенберг	0,89	1,27	0,85	1,16	3,42	0,33?	К. Дельтер (1914)

* В литературе описан как биотит. Все Fe^{III} рассчитано как Fe^{II}.

Таблица 8 (окончание)

Месторождение	K, Na, Rb, Cs	Li	Fe ^{II} + Mg + Mn	Al ^{VI} + Al ^{III} + Fe ^{VI}	Si	F	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8

Криофилиты

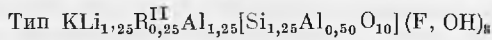


Рокпорт (Массачусетс, США)	1,07	1,34	0,46	1,00	3,56	1,63	К. Дельтер (1914)
Рокпорт (Массачусетс, США)	0,98	1,37	0,38	1,06	3,54	1,50	»
Рокпорт (Массачусетс, США)	1,06	1,36	0,38	1,06	3,56	1,47	»

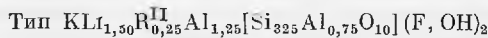
Лепидолиты



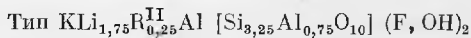
Вальдштейн	1,03	0,98	0,35	1,10	3,15	1,40	К. Дельтер (1914)
Антсонгомбато (Мадагаскар)	0,96	1,09	0,69	1,11	3,30	1,16	»
Борщевочный кряж (СССР)	0,97	1,21	0,48	1,35	3,25	0,88	А. Гинзбург (1952)
Аляска	1,03	1,02	0,45	1,18	3,19	1,86	К. Дельтер



Пениг-Хурдердф (Германия)	1,12	1,18	0,13	1,26	3,30	1,78	В. Куниц (1924)
Аурдорф (Германия)	1,14	1,17	0,16	1,40	3,36	1,36	»
Пениг (Германия)	1,09	1,22	0,13	1,37	3,38	1,39	»
Мурзинка (СССР)	1,10	1,29	0,29	1,16	3,43	1,63	»
Мурзинка (СССР)	1,11	1,31	0,12	1,24	3,49	1,66	»
Южаковка (СССР)	1,06	1,44	0,33	1,40	3,61	1,94	—
Южаковка (СССР)	1,07	1,56	0,31	1,30	3,50	1,89	—

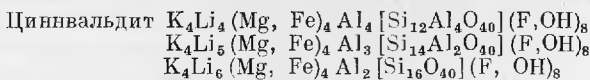


Огайо-Сити (Колорадо)	0,96	1,38	0,17	1,26	3,36	1,60	Р. Стивенс (1938)
Шюттенгофен (Чехословакия)	1,24	1,47	0,10	1,38	3,35	0,79	К. Дельтер (1914)
Ваффилд (Канада)	1,09	1,48	0,28	1,06	3,24	1,58	»



Рамона (Калифорния)	1,02	1,66	0,16	1,06	3,64	1,94	Р. Стивенс (1938)
-------------------------------	------	------	------	------	------	------	-------------------

то мы получим два вышеуказанных минерала, из которых последний, действительно, существует и называется тайниолитом. Аналогичным образом можно вывести два минерала и из циннвальдита:



Последние в настоящее время неизвестны, но существование их вероятно.

4) Поскольку произведенные анализы (табл. 5) показали, что при замещении биотита лепидолитом происходит привнос Li, Al, Si и вынос Mg и Fe, то несомненно, что при этом процессе происходит замещение $2\text{Mg}_{(\text{VI})}$ группой $(\text{LiAl})_{(\text{VI})}$ и частично замещение $\text{Al}_{(\text{VI})}$ $2\text{Al}_{(\text{IV})}$ группой $\text{Li}_{(\text{VI})}$ $2\text{Si}_{(\text{IV})}$. Если мы произведем такие замещения во всех пяти возможных членах ряда флогопит — биотит, указанных в пункте первом, то получим пять переходных рядов от флогопита — биотита к различным типам лепидолита, которые охватывают все переходные по своему составу типы слюды, в которые должны укладываться существующие анализы биотитов, протолитионитов, циннвальдитов и лепидолитов, содержащих значительное количество FeO, MgO и MnO.

В табл. 7 представлены выведенные таким образом ряды слюды. Обратимся теперь к фактическому материалу (табл. 8) и посмотрим, насколько он отвечает выведенным теоретическим формулам.

Как видно, в целом имеющиеся в литературе анализы укладываются в выведенные формулы. Наблюдающиеся отклонения от них легко объяснимы:

а) почти все циннвальдиты и многие лепидолиты содержат некоторое количество Fe_2O_3 . Весьма вероятно, что все это трехвалентное железо или часть его образовалось при окислении FeO. В этом случае следовало бы пересчитать Fe_2O_3 на FeO;

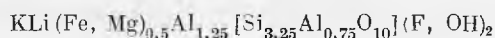
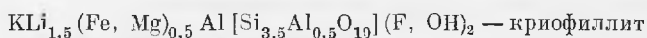
б) мы уже указывали, что большинство циннвальдитов и лепидолитов, генетически связанных с биотитами, имеют сложное зональное строение; приведенные выше анализы отчетливо показали, что состав различных зон существенно различен. Поскольку обычно делают химический анализ слюды, не разделяя ее отдельные зоны, которые далеко не всегда заметны и которые выделить весьма затруднено, то, естественно, получают какой-то средний состав, отличающийся от состава отдельных зон.

Из приведенной выше табл. 7 теоретических рядов литиевых слюды, переходных от биотита к лепидолиту, можно сделать ряд существенных выводов:

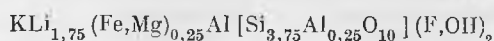
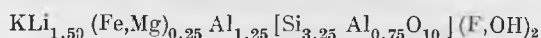
1. При процессах метасоматического замещения в биотитовых гранитных пегматитах, вследствие замещения в кристаллической решетке биотита Fe и Mg на LiAl, образуется ряд литийсодержащих слюды в следующей последовательности: литиевый биотит — протолитионит — циннвальдит — лепидолит. Появление тех или иных членов данного ряда зависит в основном от интенсивности проявления этого своеобразного процесса литиевого метасоматоза.

2. Состав образующихся при таком замещении циннвальдитов и лепидолитов зависит в значительной степени от состава первоначальных Fe — Mg слюды, по которым они развиваются.

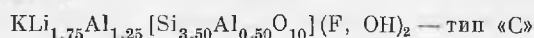
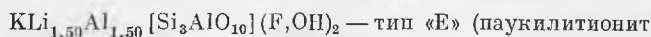
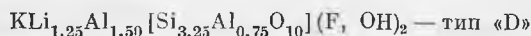
3. Поскольку процесс замещения чаще всего доходит не до конца, то лепидолиты, образовавшиеся таким путем, обычно содержат некоторое количество Fe и Mg. Поэтому можно среди них выделить лепидолиты, богатые Fe и Mg, которые имеют состав:



и лепидолиты, содержащие незначительное количество Fe и Mg. Состав последних определяется следующими формулами:



При полном замещении всего Fe и Mg в биотите литием и алюминием образуются те же типы лепидолитов, что и при замещении мусковита, но с той только разницей, что при этом могут образоваться не все указанные ранее 12 типов лепидолитов, а только три, наиболее богатые литием:



5. На основе выведенных формул, представленных в табл. 7, может быть дана рациональная классификация Fe и Mg-содержащих литиевых слюд. В основу этой классификации следует положить количество атомов Li и (Fe + Mg) в эмпирических формулах, полученных при пересчете химических анализов. Не желая вводить новых названий, мы предлагаем сохранить имеющиеся в минералогической литературе названия для отдельных разновидностей литиевых слюд и делить их на следующие группы:

Количество атомов Li в элементарной ячейке *	Количество атомов Fe и Mg в элементарной ячейке *	Название группы
1 (0,25)	6—10 (1,5—2,5)	Литиевый биотит
2 (0,5)	4—8 (1—2)	Протолитионит
3—5 (0,75—1,25)	3—8 (0,75—2)	Циннвальдит
4—6 (1—1,5)	2 (0,5)	Криофиллит
5—7 (1,25—1,75)	1 (0,25)	Железистый лепидолит
5—7 —	—	Лепидолит

* В скобках указано атомное количество в эмпирических формулах, получаемых при пересчете результатов химических анализов на 12 атомов кислорода.

Поскольку оптические свойства слюд зависят от их состава и в первую очередь от содержания в них Fe, Mg и (OH), то очевидно, что в ряду биотит—циннвальдит—лепидолит оптические свойства будут закономерно изменяться по мере уменьшения количества Fe, Mg и (OH) и увеличения Li, Al, F. Особенно характерно изменение угла оптических осей, тем более что он может быть легко и быстро измерен под микроскопом непосредственно в пластинке слюды коноскопическим методом. Общеизвестно, что 2V у биотитов обычно не более 5—7°, у циннвальдитов порядка 20—30°, у лепидолитов варьирует обычно от 40 до 50°. В связи с этим возникает вопрос о возможности отнесения железисто-литиевых слюд к той или иной выделенной выше группе по оптическим свойствам, вернее по величине 2V. С этой целью была построена кривая зависимости угла оптических осей слюд от атомных количеств Fe, Mg и Mn, пересчитанных на 12 атомов кислорода.

Данные межплоскостных расстояний биотита и обра

Биотит Обр. № 16 Чула (Карелия)		Биотит литиевый Обр. № 10 Борщевочный край		Циннвальдит Обр. № 11 Борщевочный край		Лецидолит Обр. № 12 Борщевочный край	
Г	d Å	Г	d Å	Г	d Å	Г	d Å
Сильная	9,90	Сильная	9,90	Сильная	9,90	Сильная	9,90
—	—	—	—	Слабая	4,97	Средняя	4,93
Слабая размытая	4,50	Оч. слабая	4,49	Оч. слабая	4,49	»	4,53
—	—	—	—	» »	4,10	»	4,13
Оч. слабая	4,02	Оч. слабая	3,91	—	—	—	—
—	—	Слабая	3,59	Сильная	3,70	Сильная	3,66
Сильная	3,34	Сильная	3,25	»	3,34	»	3,30
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Средняя	3,14	Сильная	3,08
—	—	Слабая	2,85	»	2,92	Средняя	2,88
—	—	—	—	Слабая	2,72	—	—
Сильная	2,61	Сильная	2,57	Средняя размытая	2,62	Сильная широкая	2,58
—	—	—	—	Средняя	2,50	—	—
Слабая размытая	2,42	Слабая	2,45	Слабая	2,43	Слабая	2,48
—	—	—	—	»	2,31	»	2,38
—	—	Оч. слабая	2,25	Слабая	2,21	»	2,26
Слабая широкая	2,16	Средняя	2,15	»	2,17	»	2,19
—	—	—	—	—	—	Слабая широкая	2,12
Слабая	1,98	Средняя	1,97	Сильная	2,00	Сильная	1,98
Оч. слабая	1,69	—	—	Слабая	1,84	—	—
Слабая	1,66	Средняя	1,63	Средняя размытая	1,67	Средняя широкая	1,65
—	—	—	—	Средняя широкая	1,59	—	—
Сильная	1,53	Сильная	1,52	Слабая	1,49	Сильная	1,51
—	—	—	—	»	1,46	—	—
—	—	Оч. слабая	1,45	Средняя	1,43	—	—
Слабая	1,36	—	—	—	—	—	—
Оч. слабая	1,32	Слабая	1,33	Слабая	1,35	Слабая	1,35
—	—	—	—	Средняя	1,33	Средняя	1,34
—	—	Оч. слабая	1,31	»	1,31	»	1,31
—	—	—	—	Слабая	1,27	»	1,29
—	—	—	—	Средняя	1,26	Слабая	1,25
—	—	—	—	Слабая	1,21	Средняя	1,21

Как видно из рис. 11, такая зависимость явно существует, и по величине $2V$, несомненно, можно судить о составе литиевых слюд.

Так же как и лепидолиты, образовавшиеся по мусковиту, слюды ряда биотит — циннвальдит — лепидолит подверглись рентгенографическому исследованию. Прежде всего был изучен литийсодержащий биотит из Борщевочного кряжа, химический анализ которого приведен в табл. 5. При сравнении его рентгенограммы (табл. 9) с рентгенограммой специально снятого в тех же условиях биотита из пегматитов Карелии (Чупа) обращает внимание их близость. Наблюдающееся отличие в значении межплоскостного расстояния для линии с 3,34 и 3,25 Å легко объяснимо. Из литературы.

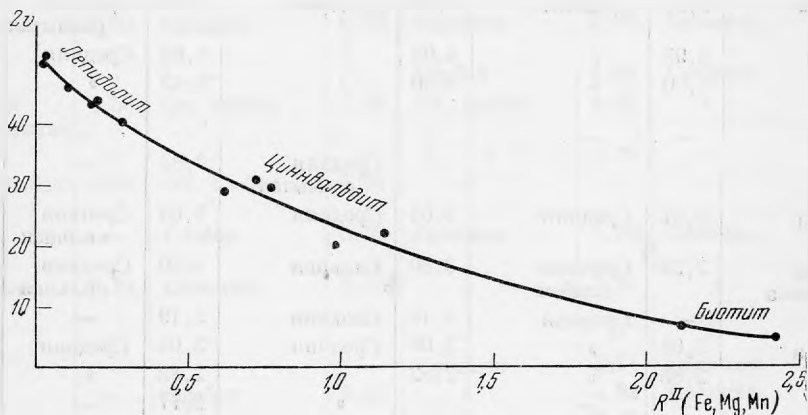


Рис. 11. Кривая зависимости угла оптических осей слюд ряда биотит — лепидолит от содержания в них R^{II} , где R^{II} — атомное количество суммы Fe, Mg, Mn, рассчитанное на 12 атомов кислорода.

а также по собственным наблюдениям, известно, что у слюд, помимо линии 3,37—3,30 Å, проявляется линия интерференции более слабой интенсивности со значением в 3,20—3,25 Å, которая имеет меняющуюся интенсивность. Обычно ее легко можно отличить от линии интерференции в 3,34 Å, но в некоторых случаях она имеет достаточную интенсивность, и обе эти линии сливаются; создается впечатление одной широкой интенсивной линии. При измерении линий на рентгенограмме по внешнему краю получается одно значение для обеих слившихся линий, равное значению линии 3,20—3,25. Подобное явление, повидимому, наблюдается в случае сравниваемых биотитов.

В табл. 9 рядом с литиевым биотитом приведены рентгенограммы циннвальдита и лепидолита, образующихся по биотиту. Как видно, при переходе от биотита через промежуточную слюду — циннвальдит — изменяется структура, и в конечной стадии образуется новый минерал, по своей рентгеноструктурной характеристике относящийся к группе лепидолита. Рентгенограмма конечного продукта — лепидолита — отличается от таковой исходного биотита большим количеством линий интерференции, большей их интенсивностью и отличием в значениях межплоскостных расстояний. У промежуточного продукта — циннвальдита — и конечного появляются новые линии интерференции со значениями d : 3,14—3,08 Å; 2,62—2,67 Å; 2,31—2,38 Å; 1,27—1,29 Å; 1,25 и 1,21 Å; некоторые из них имеют достаточно сильную интенсивность, что указывает на хорошее развитие соответствующих плоскостей.

Таким образом, структура лепидолита, имея сходные черты со структурой биотита, кроме того, имеет и свои отличительные особенности.

Из приведенных рентгенограмм можно сделать следующие выводы:

1) вхождение небольшого количества Li в биотит в целом не сказывается на его структуре;

2) цинвальдит по своим межплоскостным расстояниям занимает до известной степени промежуточное положение между биотитом и лепидолитом, но тяготеет ближе к последнему;

3) цинвальдит имеет и некоторые свои специфические особенности; так, в отличие от биотита и лепидолита, для него характерна слабая интенсивность линии с $d = 1,49-1,50 \text{ \AA}$;

4) лепидолит, развивающийся по биотиту, отличен по своей структуре от лепидолита, замещающего мусковит.

К описанному выше лепидолиту из Борщевочного кряжа весьма близки по своим рентгенограммам лепидолиты из Мурзинки¹, Манитобы¹ (Канада), Нью-Швабен¹, Антсонгомбат¹ (Мадагаскар).

Рентгенограммы цинвальдитов (табл. 10) из Цинвальда¹ и из Монголии¹ (снимались две различные зоны одной пластинки: темная — центральная, и светлая, буровато-желтая — периферическая) показали, что для них характерно полное отсутствие или незначительное количество линий сильной интенсивности, в частности отсутствие сильных линий с $d = 2,55-2,61 \text{ \AA}$ и $1,49-1,51 \text{ \AA}$. Необходимо также отметить, что рентгенограммы различных образцов цинвальдита значительно отличаются друг от друга, что вполне понятно, так как состав их может варьировать, как это было нами выше показано, в широких пределах.

3. О СОСТАВЕ ЛИТИЕВЫХ СЛЮД И ЕГО ГРАФИЧЕСКОМ ИЗОБРАЖЕНИИ

Согласно современным представлениям, основанным на кристаллохимических исследованиях (Н. Белов), в структуре слюд выделяются следующие группы элементов, находящиеся в различной координации, пространственно занимающие в кристаллической решетке различное положение и играющие различную роль в самой структуре:

1. Одновалентные катионы большого ионного радиуса с координационным числом 12, располагающиеся между слоистыми пакетами состава $R_n[Si_{4-m}Al_mO_{10}](OH,F)_2$. Таким одновалентным катионом во всех слюдах является K. Однако в лепидолитах K всегда в той или иной степени замещен Na, Rb, Cs, Tl. Структура слюды требует, чтобы количество катионов K всегда равнялось бы единице. Но произведенные пересчеты имеющихся анализов лепидолитов показывают, что в преобладающем большинстве это количество несколько больше единицы. Нами выше было высказано предположение, что это может быть объяснено тем обстоятельством, что Na может не только замещать K, но и в незначительных количествах замещать Li и совместно с ним входить в группу с координационным числом 6.

Особый интерес представляет общеизвестный факт накопления в лепидолитах Rb, Tl и Cs. В большинстве литиевых пегматитов соотношение между Rb : Cs в лепидолитах варьирует от 20 : 1 до 2 : 1. В пегматитах, богатых Cs и содержащих поллуцит, это соотношение меняется и достигает 1 : 1 и даже 0,5 : 1. Такие богатые цезием лепидолиты были нами названы цезий-лепидолитами. По соотношению Rb : Cs в лепидолитах можно, таким образом, судить о концентрации цезия в исходном расплаве и о вероятности нахождения в этих пегматитах поллуцита.

¹ Образцы Минералогического музея Академии Наук СССР.

Данные межплоскостных расстояний для пиннальдитов

Циннвальдит. Циннвальд, обр. № 19		Циннвальдит. Борщевочный кряж, обр. № 11		Циннвальдит, темная зона. Монголия, обр. № 20		Циннвальдит, светлая зона. Монголия, обр. № 21	
I	$d \text{ \AA}$	I	$d \text{ \AA}$	I	$d \text{ \AA}$	I	$d \text{ \AA}$
Средняя	9,90	Сильная	9,90	Средняя	9,96	Сильная	10,26
—	—	Слабая	4,97	—	—	—	—
—	—	Оч. слабая	4,49	Оч. слабая	4,66	—	—
—	—	» »	4,10	Слабая	4,17	—	—
—	—	—	—	—	—	Средняя	3,88
Средняя	3,68	Сильная	3,70	Средняя	3,68	»	3,50
»	3,30	»	3,34	»	3,36	Средняя слабая	3,30
Слабая	3,09	Средняя	3,14	Слабая	3,11	Средняя	3,06
Средняя	2,88	»	2,92	»	2,93	»	2,88
—	—	Слабая	2,72	—	—	»	2,77
Средняя	2,60	Средняя размытая	2,62	Средняя слабая	2,66	Слабая	2,62
—	—	Средняя	2,50	—	—	Средняя	2,55
Слабая	2,41	Слабая	2,43	Средняя слабая	2,44	—	—
—	—	»	2,31	—	—	Оч. слабая	2,31
Оч. слабая	2,26	»	2,21	—	—	Средняя	2,27

Таблица 10 (окончание)

Циннвальдит. Циннвальд, обр. № 19		Циннвальдит. Борщевочный криж, обр. № 11		Циннвальдит, темная зона. Монголия, обр. № 20		Циннвальдит, светлая зона. Монголия, обр. № 21	
Г	d Å	Г	d Å	Г	d Å	Г	d Å
Слабая	2,18	Слабая	2,17	Слабая широкая	2,18	—	—
Средняя	1,97	Сильная	2,00	Средняя	2,00	Сильная	2,09
—	—	Оч. слабая	1,90	—	—	Оч. слабая	1,93
Оч. слабая	1,82	Слабая	1,84	Оч. слабая	1,84	—	—
Средняя	1,65	Средняя размытая	1,67	Средняя слабая	1,68	Средняя	1,74
—	—	—	—	Оч. слабая	1,61	—	—
—	—	Средняя широкая	1,59	Средняя	1,55	Средняя сильная	1,59
Сильная	1,51	Слабая	1,49	—	—	Оч. слабая	1,49
—	—	»	1,46	—	—	—	—
Оч. слабая	1,43	Средняя	1,43	Оч. слабая	—	Оч. слабая	1,42
—	—	Слабая	1,35	—	—	Слабая	1,36
—	—	Средняя	1,33	Средняя слабая	1,32	Оч. слабая	1,33
Оч. слабая	1,30	»	1,31	—	—	» »	1,29
—	—	Слабая	1,27	—	—	» »	1,28
—	—	Средняя	1,26	—	—	—	—
—	—	Слабая	1,21	—	—	Оч. слабая	1,23

Однако необходимо учитывать, что ион Cs обладает по сравнению с ионом K значительно большим ионным радиусом (1,65 Å у Cs и 1,38 Å у K), вхождение его в значительных количествах в лепидолит вместо K должно, естественно, сказаться на структуре слюды. С целью проверки этого положения была снята рентгенограмма цезий-лепидолита. При сравнении ее с лепидолитом из того же месторождения, содержащим меньшее количество цезия, отчетливо видна разница в их межплоскостных расстояниях. Как и следовало ожидать, вхождение в решетку иона с большим ионным радиусом приводит к расширению кристаллической решетки, ряд линий интерференции у цезий-лепидолита имеет большее межплоскостное расстояние, нежели у обычного лепидолита (табл. 11).

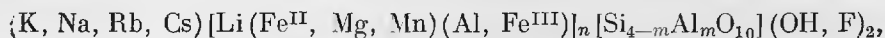
Таблица 11
Межплоскостные расстояния цезий-лепидолита

Лепидолит		Цезий-лепидолит	
I	d Å	I	d Å
Средняя слабая	10,08	Средняя слабая	10,16
Средняя	4,84	» »	5,10
Слабая	4,36	Слабая	4,60
»	3,53	Средняя	3,55
»	3,40	—	—
Сильная	3,23	Средняя сильная	3,27
Слабая	3,12	—	—
»	2,98	Слабая	3,01
Средняя	2,79	Средняя	2,73
Сильная	2,51	Сильная	2,53
Слабая	2,35	Средняя слабая	2,42
—	—	Слабая	2,34
Слабая	2,15	Средняя	2,14
Сильная	1,95	Сильная	1,94
—	—	Слабая	1,79
Слабая	1,65	Оч. слабая	1,70
—	—	Средняя размытая	1,63
—	—	Слабая	1,61
Слабая	1,55	Оч. слабая	1,56
Средняя	1,48	Средняя размытая	1,48
Слабая	1,36	—	—
»	1,31	—	—
Средняя слабая	1,28	—	—

2. Двух- или трехвалентные катионы, находящиеся в шестерной координации и образующие совместно с (OH) или F своеобразные «бруситовые» или «гидраргиллитовые» слои состава $Mg(OH)_2$ или $Al(OH)_3$. В эту октаэдрическую группу входят Mg, Fe^{II} , Mn, Li, Ca, Al^{III} , Fe^{III} , Ga, а также, повидимому, некоторая часть Ti. О возможных замещениях в пределах этой группы мы уже говорили выше, поэтому подробно мы на этом здесь не останавливаемся. Важно только отметить, что почти во всех литиевых слюдах в эту группу входят как одновалентные катионы (Li), так и двухвалентные (Mg, Fe^{II} , Mn, реже Ca) и трехвалентные (Al, Fe^{III}). Суммарное количество катионов в этой группе всегда варьирует от двух до трех.

3. Слои, образованные кольцами из кремнекислородных тетраэдров, состав которых $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ или $[\text{Si}_{4-m}\text{Al}_m\text{O}_{10}]$.

Состав всех литиевых слюд может быть выражен следующей общей формулой:



где n варьирует от 2 до 3, а m от нуля до 1—1,5.

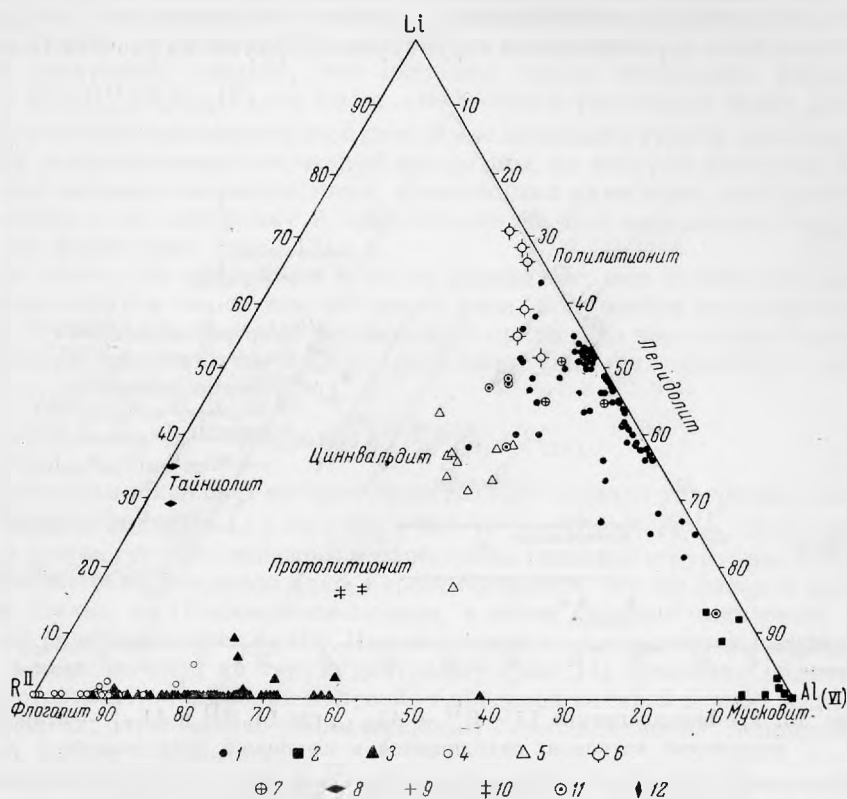


Рис. 12. Тройная диаграмма $\text{Li} - R^{\text{II}} - \text{Al}_{(\text{VI})}$, где Li , R^{II} и $\text{Al}_{(\text{VI})}$ — атомные количества катионов, находящихся в шестерной координации.

1 — лепидолит; 2 — мусковит; 3 — биотит; 4 — флогопит; 5 — циннвальдит; 6 — полилитнионит; 7 — првилит; 8 — тайниолит; 9 — фенгит; 10 — протолитнионит; 11 — криофиллит; 12 — кукцит.

Во всех слюдах количество катионов K равно единице, количество анионов (OH, F) равняется двум, а сумма количества Si и $\text{Al}_{(\text{IV})}$, находящаяся в четвертной координации, равняется четырем. Отдельные слюды отличаются одна от другой только по составу и количеству катионов, входящих в октаэдрическую группу, и количеству Si в тетраэдрической группировке. Поэтому все разнообразие слюд обусловлено соотношением между количеством Li , $(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn})$, $(\text{Al} + \text{Fe}^{\text{III}})_{(\text{VI})}$ и Si . Если бы удалось построить четырехкомпонентную диаграмму с координатными осями Li , $R^{\text{II}} = \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$, $R^{\text{III}} = \text{Al}_{(\text{VI})} + \text{Fe}^{\text{III}}$ и Si и на этой диаграмме нанести атомные количества их, пересчитанные из расчета наличия в структуре слюд 12 атомов кислорода, то такая диаграмма охватывала бы все существующие разновидности слюд. Поскольку, однако, оперировать с четырехкомпонентной диаграммой затруднительно, то мы предлагаем вместо нее

рассматривать две трехкомпонентные, из которых одна давала бы представление о составе октаэдрической группы слюды, а другая показывала бы соотношение между октаэдрической группой и тетраэдрической.

Рассмотрим более подробно обе диаграммы.

Диаграмма $\text{Li} - \text{R}^{\text{II}} - \text{Al}_{(\text{VI})}$

Нами были собраны результаты более ста химических анализов лепидолитов, мусковитов, циннвальдитов, биотитов и флогопитов; все данные анализов были пересчитаны на структурные формулы из расчета 12 атомов

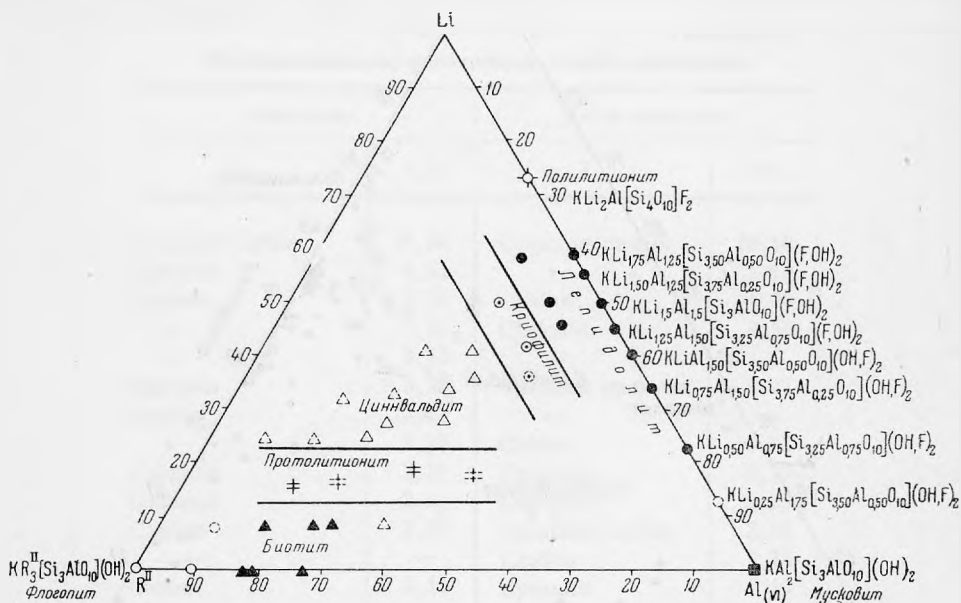


Рис. 13. Тройная диаграмма $\text{Li} - \text{R}^{\text{II}} - \text{Al}_{(\text{VI})}$, где Li , R^{II} и $\text{Al}_{(\text{VI})}$ — атомные количества катионов, находящихся в шестерной координации.

На диаграмме нанесены идеальные, теоретически выведенные составы слюд. Пунктиром показаны слюды, до настоящего времени в природе не известные. Условные обозначения см. на рис. 12.

кислорода. Полученные атомные количества Li , $\text{R}^{\text{III}} = \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$, $(\text{Al} + \text{Fe}^{\text{III}})_{(\text{VI})}$ пересчитывались на 100 и наносились на тройную диаграмму. Все пересчитанные данные анализов мусковита легли, естественно, в одном углу треугольника, где $\text{Al}_{(\text{VI})}$ составляет 100%, поскольку теоретически у мусковита в октаэдрической группе находится Al . Пересчеты флогопита тяготеют к другому углу треугольника, где R^{II} составляет 100%, но располагаются на линии $\text{R}^{\text{II}} - \text{Al}_{(\text{VI})}$.

Как видно из диаграммы (рис. 12) все точки, выражающие состав слюд, вытягиваются в три ряда:

I. Мусковит-полиитионит. Основная масса лепидолитов ложится на линии $\text{Li} - \text{Al}_{(\text{VI})}$, при этом максимальное количество данных располагается между 45 и 70% $\text{Al}_{(\text{VI})}$. Пересчеты политионита располагаются несколько вдали от лепидолитов. Как следует из диаграммы, непрерывного изоморфного ряда между мусковитом и политионитом здесь нет.

II. Флогопит-биотит. От теоретического состава флогопита, располагающегося в одном углу диаграммы, фигуративные точки состава

непрерывной полосой протягиваются до биотита, содержащего 30—40% Al в шестерной координации, подтверждая тем самым наличие непрерывного изоморфного ряда флогопит-биотит.

III. Биотит-ленитидолит. От биотита, содержащего в шестерной координации приблизительно 15—25% Al и 75—85% R^{II}, фигуративные точки состава слюд протягиваются широкой полосой к ленидолиту, содержащему примерно 50% Al_(VI), т. е. имеющему состав $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$. В этой полосе располагаются литиевые биотиты, протолитиониты, цинвальдиты, криофилиты и железистые лепидолиты.

Из диаграммы следует, что литиевая слюда тайниолит, имеющая состав $KLi_2R_2^{II}[Si_4O_{10}]F_2$, не имеет отношения к указанным выше рядам. Литиевая слюда ирвингит на этой диаграмме попадает в группу лепидолита.

Для сопоставления полученной диаграммы, на которой нанесены фактические данные с теоретическими, выведенными нами выше, мы приводим аналогичную же диаграмму с нанесенными на ней идеальными теоретическими формулами (рис. 13).

Как видно, обе диаграммы в целом совпадают; они отличаются существенным образом только тем, что члены ряда, полученные нами при замене R^{II} на LiAl в формуле флогопита, в природе до настоящего времени не известны, что легко объяснимо, поскольку флогопит обычно не встречается в литиевых пегматитах.

Диаграмма R^{II} — R^{III}_(VI) — Si_(IV)

Значительно больший интерес представляет тройная диаграмма с координатными осями R^{II} = Li + Fe + Mg + Mn, R^{III} = Al_(VI) + Fe^{III}_(VI), Si. По существу на ней могут быть нанесены все минералы слоистой структуры. Результаты химических анализов слюд пересчитываются, так же как и в предыдущем случае, на 12 атомов кислорода, а затем атомные количества R^{II}, R^{III} и Si рассчитываются на 100. При нанесении всех пересчитанных результатов анализов слюд на такую диаграмму (рис. 14) отчетливо видно, что они протягиваются широкой полосой, в пределах которой можно выделить три участка, отвечающие рядам мусковит — полилитионит, лепидолит — биотит, биотит — флогопит.

Выше ряда мусковит — полилитионит располагаются слюды, отличающиеся повышенным содержанием Si, т. е. так называемые фенгиты и ирвингиты. На диаграмме видно, что ирвингит также относится к лепидолиту, как фенгит к мусковиту, т. е. ирвингит можно рассматривать как своеобразный литиевый фенгит.

На данной диаграмме находят себе место все минералы слоистой структуры. Любопытно, что все они располагаются в многоугольнике, в углах которого находятся: тальк — пирофиллит — каолинит — амезит — антигорит. На ряду с полосой, занимаемой собственно слюдами, на диаграмме четко выделяется ряд хлоритов от антигорита через пеннин, клинохлор, прохлорит, корундофиллит к амезиту; параллельно ему протягивается ряд лептохлоритов (шамуазит — тюрингит). Весьма достопримечательно, что хрупкие слюды (хлоритоид — маргарит) располагаются на одной линии с амезитом — каолинитом. Между мусковитом и каолинитом располагается поле так называемых гидрослюд. Измененные гидратированные биотиты и вермикулиты находят себе место несколько ниже биотита.

Составленная диаграмма представляет интерес со многих точек зрения:

а) На ней находят себе место все слюдястые минералы, положение которых до настоящего времени не совсем ясно. Так, например, литиевая слюда тайниолит располагается между флогопитом и тальком; литиевые

слюдистые минералы, относимые к хлоритам, так называемые кукейты, не попадают в поле собственно хлоритов, а занимают промежуточное положение между амезитом и каолинитом и подходят близко к полю хрупких слюд, в частности к маргариту. В связи с этим, естественно, возникает вопрос, существуют ли в природе литиевые хрупкие слюды, литиевые маргариты? Для проверки этого положения, по нашей просьбе, Н. В. Лизуновым были проведены спектральные анализы многих маргаритов

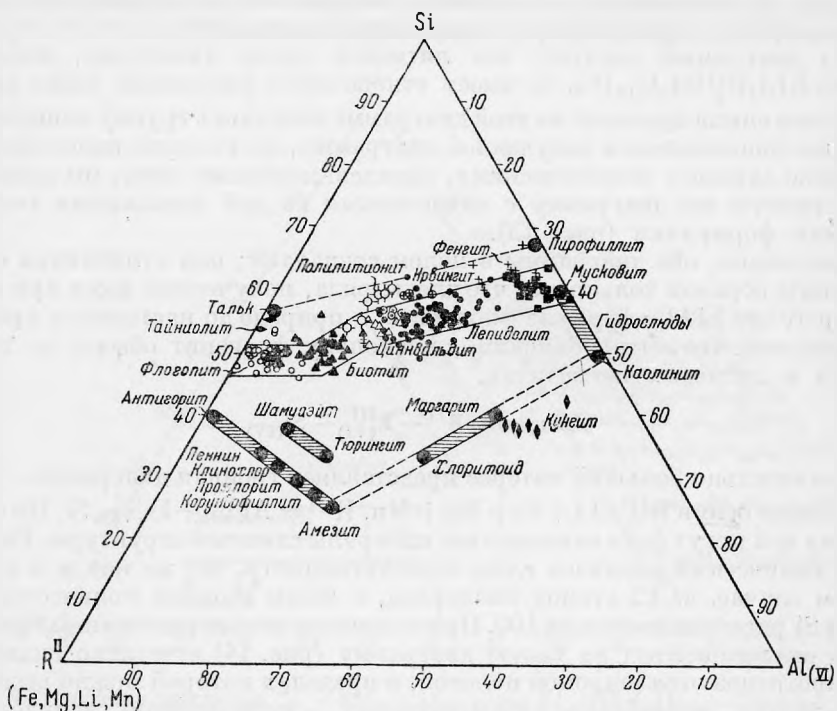


Рис. 14. Тройная диаграмма Si — R^{II} — Al_(VI), где R^{II} = Li + Fe + Mg + Mn Al_(VI) — атомные количества находящихся в шестерной координации, а Si — атомное количество Si в четверной координации.

Условные обозначения см. на рис. 12.

имеющихся в коллекциях Минералогического музея Академии Наук СССР; большинство из них оказалось литиевыми, при этом наибольшее количество лития обнаружено в так называемом эфесите из Постмасбурга в Южный Африке, рассматриваемом как литиевый маргарит, в котором весь Ca замещен на Li и Na, т. е. состав которого уже не CaAl₂[Si₂Al₂O₁₀](OH)₂, а NaLiAl₂[Si₂Al₂O₁₀](OH)₂.

б) Предлагаемая диаграмма может быть применена для определения минералов по данным химических анализов. Она представляет особый интерес для различных переходных и измененных разновидностей. Точно так же она может быть использована и в классификационных целях.

в) Несомненно, что диаграмма представляет и генетический интерес, поскольку она позволяет сказать, как при изменении содержания Si, Al или R^{II} будут изменяться те или другие слоистые минералы.

Однако при всех своих достоинствах построенная диаграмма имеет и существенный недостаток, состоящий в том, что, для того чтобы нанести на

нее данные химических анализов, необходимо знать, с минералом какой группы мы имеем дело, поскольку слюды рассчитываются на 12 или 11 атомов кислорода, хлориты на 18 и т. д. Если мы рассчитываем минерал слоистой структуры на 12 атомов кислорода, то тем самым мы заранее предполагаем, что имеем дело со слюдой, и, естественно, при этом можно впасть в ошибку. Этот недостаток устраняется, если вместо $Al_{(VI)}$ в шестерной координации рассматривать весь Al и всё Fe^{III} , показываемые химическими анализами, при этом нет необходимости рассчитывать атомные количества на какое-либо заранее заданное число атомов кислорода: достаточно атом-

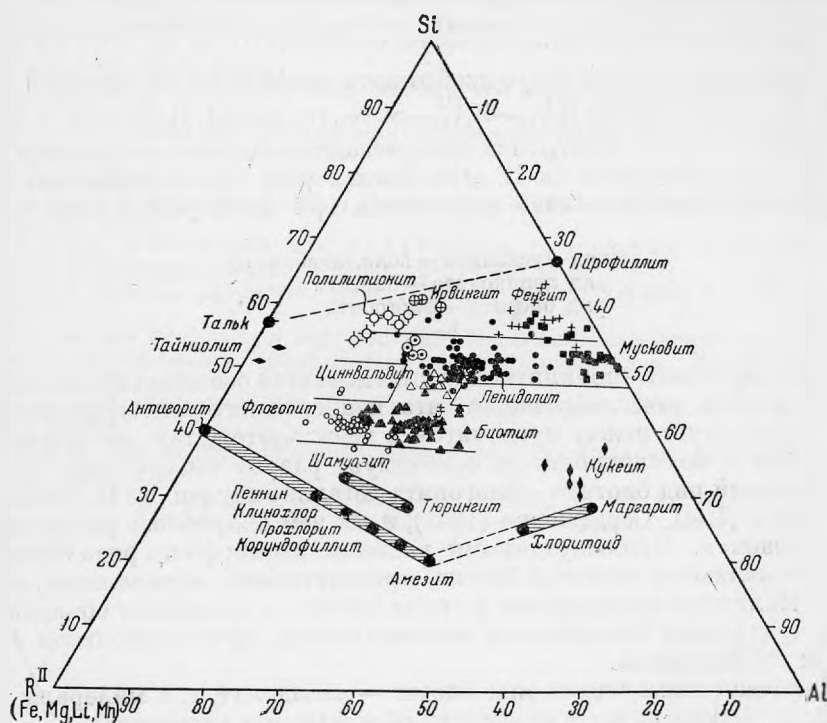


Рис. 15. Тройная диаграмма Si — R^{II} — Al, где Si, $R^{II} = Zr + Fe + Mg + Mn$, Al — атомные количества.
Условные обозначения см. на рис. 12.

ные количества R^{II} , R^{III} и Si пересчитать на 100 и полученные данные нанести на тройную диаграмму. Как видно из рис. 15, построенная таким образом диаграмма принципиально не отличается от предыдущей. Существенное ее отличие состоит в том, что на ней каолинит наложился на место, занимаемое мусковитом, и поле гидрослюд вообще вышло. Что же касается собственно слюд, то выделенные ранее ряды мусковит — полиэтионит, лепидолит — биотит и биотит — флогопит на ней очерчены весьма четко.

ВЫВОДЫ

Из всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Значительная часть лепидолитов в пегматитах образуется вследствие метасоматического замещения мусковита или биотита. На последних стадиях развития литиевых пегматитов иногда протекает своеобразный

процесс «лепидолитизации» мусковита или биотита, в зависимости от того, какие слюды были развиты в пегматитах до начала развития этого процесса.

2. По своему составу, строению и структуре лепидолиты, развивающиеся по мусковиту и по биотиту, несколько различны, первые обычно содержат механические включения — реликты мусковита, для вторых характерно зонарное строение.

3. Сущность процесса перехода мусковита и биотита в лепидолит состоит в замещении в решетке мусковита $3Al$ на $2Si + Li$ или $2Al$ на $Si + 2Li$ и в решетке биотита — $2Mg$ на $LiAl$. Производя соответствующие замещения в формуле элементарной ячейки мусковита и флогопита или биотита, можно теоретически вывести состав всех возможных литиевых слюд.

4. Состав слюд удобнее всего изображать графически на тройных диаграммах $Li-R_{(VI)}^{II}-R_{(VI)}^{III}$ и $R_{(VI)}^{II}-R_{(VI)}^{III}-Si_{(IV)}$, где под Li , $R_{(VI)}^{II} = Fe + Mg + Mn$, $R_{(VI)}^{III} = Al_{(VI)} + Fe_{(VI)}$, Si подразумеваются атомные количества этих элементов, пересчитанные на 12 атомов кислорода. На построенных диаграммах совершенно отчетливо выделяются три изоморфных ряда слюд:

ряд мусковита — полилитионита \uparrow
 ряд лепидолита — биотита
 ряд биотита — флогопита

5. В ряд мусковит—полилитионит укладывается основная масса лепидолитов, при этом отчетливо видно, что непрерывного изоморфного ряда здесь не существует между мусковитом и лепидолитом, так же как между лепидолитом и полилитионитом, существует разрыв смешимости.

Изоморфный ряд биотита—флогопита детально изучен Д. П. Григорьевым (1935) и Д. П. Сердюченко (1951), и на нем подробно в работе мы не останавливаемся. Промежуточными членами изоморфного ряда биотит — лепидолит являются литиевый биотит, протолитионит, циннвальдит, криофиллит. Наличием изоморфизма в серии биотит — лепидолит объясняется зональное строение большинства циннвальдитов, протолитионитов и железистых лепидолитов.

6. Промежуточные члены ряда биотит — лепидолит, т. е. минералы протолитионит, циннвальдит, криофиллит образуются в пегматитах в случае, когда количество лития в исходном остаточном расплаве было не очень велико и процесс «лепидолитизации» протекал не до конца. Этим объясняется, как правило, отсутствие в циннвальдитсодержащих пегматитах других литиевых минералов (сподумена, петалита, амблигонита, трифиллина и др.) и отсутствие в пегматитах, содержащих эти минералы, протолитионита и циннвальдита.

7. В ряду биотит — лепидолит наблюдается закономерное изменение оптических свойств по мере перехода от биотита через все промежуточные минералы к лепидолиту. На основе этой закономерности можно легко определять минералы этого ряда по оптическим данным, в частности по углу оптических осей.

8. Под лепидолитом, циннвальдитом, криофиллитом следует понимать не один минерал определенного химического состава, а целую серию минералов несколько различного состава, классифицировать которые удобнее всего по количеству Li и $R^{II} = Fe^{II} + Mg$ в структурных формулах этих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. I, II. Минералогический сборник Львовского геологического общества № 4, 1951 и № 5, 1952.
- Болдырев А. К. Химическая конституция и кристаллическая структура слюд. Сб. «Слюды СССР», 1937.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. М. — Л., 1949.
- Григорьев Д. П. Изучение магнезиально-железистых слюд. Записки Минералогического об-ва, вып. 1, 1935.
- Сердюченко Д. П. О некоторых магнезиально-железистых слюдах. Записки Минералогического об-ва, вып. 3, 1951.
- Сердюченко Д. П. О химической конституции и классификации слюд. Докл. АН СССР, т. LIX, № 3, 1948.
- Сердюченко Д. П. О кристаллохимической роли титана в слюдах. Докл. АН СССР, т. LIX, № 4, 1948.
- Berggren T. Analyses of the Mica Minerals and their Interpretation. Geol. Förh., 63, 2, 1940.
- Berggren T. Some new analyses of lithiumbearing mica minerals Geol. Förh., 63, 3, 1941.
- Doelter C. Handbuch d. Mineralchemie. 1914.
- Hallimond A. F. On the chemical classification of the mica group. Mineral Magaz., 21, p. 25, 1926.
- Hendricks, Sterling and Jefferson. Polymorphism of the micas with optical measurements. Amer. Mineral., 24, № 12, 1939.
- Holzner J. Über den «anomalen» Kristallbau der Biotite. Zeitschr. f. Krist. 95, 435, 1936.
- Kunitz W. Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glimmergruppe. Neues Jahrb. f. Miner., 50, 435, 1924.
- Lundblad B. Optical studies of the analysed Micas from Varuträsk. Geol. Förh., 64, 1, 1942.
- Stevens R. New analyses of lepidolites and their interpretation. Amer. Miner., 23, № 10, 1938.
- Winchell A. The lepidolite system. Amer. Miner., 17, № 1, 1932.
- Winchell A. Further studies of the lepidolite system. Amer. Miner., 27, № 2, 1942.