

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

О ХИМИЧЕСКОЙ КОНСТИТУЦИИ И КЛАССИФИКАЦИИ СЛЮД

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 17 XI 1947)

1. При сопоставлении химических и рентгеноструктурных формул мусковита и флогопита всегда обращалось внимание на одинаковую роль в их октаэдрических слоях соответственно Al_2 и Mg_3 . Однако вопрос об изоморфизме типа $R_3^{''}$ — $R_3^{'''}$ в слюдах, об его значении в конституции и рациональной классификации слюд до последнего времени не находил в специальной литературе достаточно ясного и полного освещения.

Куниц (18) и Уинчелл (24), ошибочно считая большинство атомов $Fe^{''}$ за окислившиеся $Fe^{'}$, пришли к неверному выводу, что в слюдах магний (Mg_3) замещает алюминий (Al_2) только в строго стехиометрическом отношении и поэтому „о смешимости между мусковитами и магнезиально-железистыми слюдами не может быть и речи“ (стр. 404). Однако из диаграммы состава слюд Халлимонда, построенной им на основе пересчета многочисленных надежных анализов (до 1926 г.) и нанесения их на диаграмму с координатными осями $R^{''}O/SiO_2$ и R_2O_3/SiO_2 , видно, что биотиты по своему составу занимают промежуточное положение между мусковитами и флогопитами. Автор пришел к выводу, что между мусковитами и биотитами в результате замещения $R_2O_3 - R^{''}O$ наблюдается лишь ограниченная смешимость, так как имелось очень немного (только 5) анализов слюд переходного между ними, промежуточного состава. Халлимонд при этом (ошибочно!) полагал, что замещение R_2O_3 через $R^{''}O$ (и Li_2O) происходит в слюдах молекула за молекулу.

Классификационные подразделения магнезиально-железистых слюд у Д. П. Григорьева (5) производятся на основе количественных молекулярных отношений однотипных окислов, например $FeO : (MgO + FeO)$; $Fe_2O_3 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$; возможность изоморфных замещений между $R_2O_3 - R^{''}O$ автором не учитывается, и фактические вариации в отношениях $R^{''}O$ - и $R_2^{''' }O_3$ -групп в составе этих слюд для целей классификации не используются. Среди слагающих магнезиально-железистые слюды молекул у Д. П. Григорьева отсутствуют молекулы типа мусковита с $R_2^{'''}$ вместо $R_3^{''}$. Вследствие этого классификация этого автора по существу могло бы охватить только флогопиты в узком смысле, а не магнезиально-железистые слюды в целом.

Хольцнер (16) пересчитал 36 новых анализов биотита на основе структурной формулы с 11 кислородными атомами и пришел к выводу, что состав биотита — промежуточный между составом флогопита и мусковита и что его кристаллическая структура („слоистые двойные соли, аномальные смешанные кристаллы“) строится из количественно колеблющихся слоев двух слюдяных типов: большинство биотитов приближается к составу из двух флогопитов и одного мусковита с

суммарной формулой $KMg_2Al_{0.667}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, где имеет место обычное замещение K, Mg, Al соответственно на Na, Fe^{2+}, Fe^{3+} .

2. Детальное рассмотрение средних составов биотитов из разных изверженных пород по П. Н. Чирвинскому, суммирующих более 100 анализов, и собранных нами данных (25 анализов), а также 30 анализов биотитов и 20 анализов флогопитов, объединенных у Хольцнера, с нанесением фигуративных точек состава октаэдрических слоев на диаграмму (рис. 1) с координатными осями R^{2+}/Si^{IV} и R^{3+}/Si^{IV} (где $\text{Si}^{IV} = Si + Al^{(4)} + Ti^{(4)} + Fe^{(4)} = 4$) показывает, что флогопит и биотит образуют непрерывный изоморфный ряд не только замещениями типа $Mg-Fe^{2+}$ или $Al-Fe^{3+}-Cr$, но и замещениями типа $R_3^{2+}-R_2^{3+}$ в октаэдрических слоях. Последнее характеризует послей-

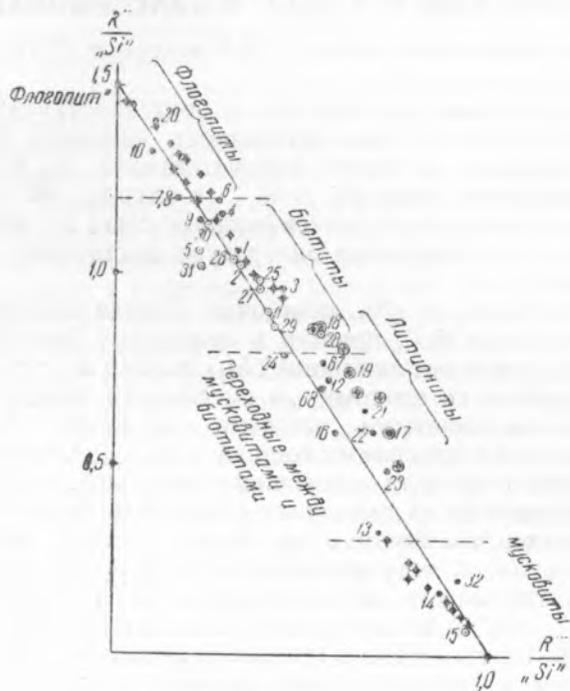


Рис. 1. Диаграмма ($R_3^{2+}-R_2^{3+}$) изоморфного ряда слюд флогопит—мусковит. 1—биотит из гранитов Ю. Тмана, Д. П. Сердюченко, 1943; 2—биотит из гранитов, средний из 34 анализов (¹⁰); 3 и 4—анниты из пегматитов Вольны (°); 5—воданит из шонкинита, Odenwald, средний из 3 анализов (¹⁰); 6—флогопит титанистый, Зап. Австралия (²¹); 7—флогопит из вайомингита, США, W. Cross, 1897; 8—лепидомелан, Хибины (°); 9—лепидомелан, Хибины (°); 10—лепидомелан, Ильменские горы (°); 11—биотит из нефелиновых сиенитов, средний из 18 анализов (¹⁰); 12—махадевит, Индия (²²); 13—онкозин, Variney, Италия, G. Piolti, 1910; 14—мусковит, Stoncham, США, F. Clarke, 1910; 15—мусковит из гранитов, средний из 37 анализов (¹⁰); 16—лепидомелан, Лангезунд-фиорд (¹²); 17—лепидолит, Калифорния, W. Schaller, 1910; 18—цинвальдит, Массачусетс, F. Clarke, 1910; 19—цинвальдит, Аляска, W. Schaller, 1907; 20—флогопит, Большая Лаба, Кавказ (°); 21—24—слюды за №№ 21, 32, 18 и 100 (¹⁴); 25—биотит из гранитов, средний из 51 анализа (¹⁰); 26—биотит из лампрофиров, средний из 11 анализов (¹⁰); 27—биотит из диоритов, средний из 9 анализов (¹⁰); 28—биотит из базальтов, средний из 5 анализов (¹⁰); 29—биотит из трахитов и андезитов, средний из 6 анализов (¹⁰); 30—биотит из лампрофиров, средний из 11 анализов (¹⁰); 31—биотит из габбро, средний из 2 анализов (¹⁰); 32—фуксит, Salm Chateau, Бельгия, S. Klement, 1888; 33—42—мусковиты по 16 анализам (¹⁶); 43—51—флогопиты по 20 анализам (¹⁶); 52—61—биотиты по 30 анализам (¹⁶); 62—65—литиевые слюды по 11 анализам (¹⁶); 67—биотит из пегматита в Карелии (¹⁷); 68—биотит из топазового грейзена в Н. Ирландии (²⁰). Систематизированные нами анализы слюд на диаграмме показаны точками, средние анализы по Чирвинскому — кружками, средние по Хольцнеру — точками с крестиком (без номеров). Все литиевые слюды дополнительно к указанным обозначениям помещены в кружки

ный изоморфизм с чередованием $\dots 6\text{Mg}(\text{OH})_2\dots$ и $\dots 4\text{Al}(\text{OH})_3\dots$ слоев в решетке минералов. Биотиты (и лепидомеланы) строят свои решетки из слоев типа мусковита и типа флогопита и при этом с широкими изоморфными замещениями как в тетраэдрических, так и в октаэдрических слоях. Рассмотрение состава металлических атомов в тетраэдрических слоях показывает, что отношение $\text{Si}:\text{Al}$ широко колеблется в пределах от 2,4:1,6 до 3,6:0,4. Повышенное содержание в кремнекислородных листах Si (более 3) может объяснить состав богатых кремнеземом слюд — фенгитов (алургитов, марипозитов).

Рассмотрение анализов мусковитов, собранных Хольцнером (20 анализов) и Чирвинским (37 анализов), с нанесением точек состава на ту же диаграмму показывает, что и в этих слюдах имеет место значительное замещение $\dots 4\text{Al}(\text{OH})_3\dots$ на $\dots 6\text{Mg}(\text{OH})_2\dots$ в октаэдрических слоях. Сравнительно мало анализов известно сейчас для промежутка $\text{M}:\text{P}=1:1$ и $\text{M}:\text{P}=4:1$, где замещения, повидимому, ограничены. Однако Гранск (¹⁷), Nockolds и Richey (²⁰) описали „биотиты“, а Ramaseshan (²²) „махадевит“, разновидности слюд, промежуточные по составу между биотитами и мусковитом, причем в них отношение мусковитной молекулы к флогопитовой соответственно равно 1,1:1; 1,2:1; 1,2:1. Еще раньше были известны „онкозин“ (¹³) и лепидомелан (¹⁶), у которых это отношение соответственно равно 3:1 и 1,5:1. В этот же промежуток укладываются собранные Халлимондом (¹⁴) 4 анализа слюд, переходных между мусковитом и биотитом, а также литиевые слюды.

Таким образом, между мусковитом и флогопитом (в узком смысле этих терминов) устанавливается почти непрерывный изоморфный ряд слюд с замещениями $\text{R}_3^{2+} - \text{R}_2^{3+}$ в их октаэдрических слоях. Очень многие слюды, таким образом, представляют собой переходные образования между гептафиллитами и октофиллитами, в смысле Уинчелла.

Изучив оптически и рентгенометрически 99 образцов слюд из разных месторождений, Хендрикс (¹⁵) выделил 7 кристаллических полиморфных модификаций слюд, которые, имея одинаковую рентгеноструктурную формулу, отличаются по системе кристаллизации (ромбические, моноклинические, триклинические), константам решетки, пространственным группам. Автор отмечает 1-, 2-, 3-, 6- и 24-слойные модификации. В связи с наличием в группе слюд полиморфных модификаций, на линии нашей диаграммы могут разместиться точки состава разноструктурных слюд. Возможно также, что в слюдах послыйный ($\text{R}_3^{2+} - \text{R}_2^{3+}$) изоморфизм свойственен разным структурам в различной степени.

3. Предлагаемые нами основания для рациональной классификации слюд базируются прежде всего на рентгеновской их структуре, которая позволяет, как показали работы Хендрикса, выделить ряд (7) полиморфных модификаций. Далее, расчет химического состава слюд на рентгеноструктурную формулу Паулинга — Махачки показывает атомный состав тетраэдрических и октаэдрических слоев, а также слоя „К“ (с 12-координацией).

Количественная роль R_3^{2+} - и R_2^{3+} -группировок в октаэдрических слоях по отношению к „Si“ = 4 устанавливает принадлежность минерала к мусковитам, промежуточным (мусковито-биотитовым) слюдам, биотитам, флогопитам. Дополнительные подразделения можно сделать по отношению Si к $\text{Si} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{Fe}$ в составе тетраэдрических слоев.

Существенная роль лития в октаэдрических слоях или титана в октаэдрических (и тетраэдрических) слоях позволяет выделить литиевые (литнионы) или титанистые разновидности слюд. Соотношение $\text{FeO}:(\text{MgO} + \text{FeO})$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ в октаэдрических слоях дадут возможность установить границы для железистых (ферро- и

ферри-) разновидностей. Относительная роль К и Na в „калиевых“ слоях послужит основанием для выделения калиевых и натриевых слюд, а отношение $F_2:(H_2O+F_2)$ позволит провести границу между гидроксильными и фтористыми разновидностями слюд.

Следует иметь в виду, что в изоморфном ($R_3^{2+} - R_2^{3+}$) ряду слюд зависимость между положением минералов в этом ряду и изменением при этом их оптических и других физических свойств сильно осложняется и затушевывается одновременно действующими и различно (иногда противоположно) влияющими факторами: колебаниями в содержании FeO, Fe_2O_3 , TiO_2 , F, OH; $Al^{(6)}$ и $Al^{(4)}$; $Fe^{(6)}$ и $Fe^{(4)}$; $Ti^{(6)}$ и $Ti^{(4)}$; соотношением R_3^{2+} - и R_2^{3+} -групп в октаэдрических слоях и т. д. Вот почему установлены ясные общие тенденции и зависимости в изменении оптических свойств в слюдах (и других минералах) от возрастания FeO за счет MgO, Fe_2O_3 за счет FeO или Al_2O_3 ; от относительного увеличения $FeO + Fe_2O_3 + TiO_2$ и др. при прочих равных условиях. Для иллюстрации же изменений оптических свойств слюд (и других минералов со слоистыми решетками) в зависимости только от замещений $R_3^{2+} - R_2^{3+}$, в указанной сложной обстановке, пока нет достаточных данных, хотя сами эти замещения подтверждаются рентгеновскими и химическими исследованиями и не вызывают сомнений.

Поступило
17 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белякин, Изв. Петерб. политехн. ин-та, **12**, 144 (1909). ² А. К. Болдырев, Сб. Слюды СССР, 1937, стр. 33. ³ Е. З. Бурьянова, Зап. Мин. об-ва, **4**, 519 (1940). ⁴ С. Вейберг, Изв. Варшавск. ун-та (1909). ⁵ Д. П. Григорьев, Зап. Мин. об-ва, **1**, 21 (1935). ⁶ Б. В. Иванов, Тр. Ломоносовск. ин-та АН СССР, **10**, 37 (1937). ⁷ Е. Е. Костылева, Сб. Минер. Хибин. и Ловоз. тундр, 1937, стр. 282. ⁸ И. А. Островский и В. П. Петров, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, в. 36, **1** (1940). ⁹ Д. П. Сердюченко, Тр. Сев.-Кавказск. петр. эксп. АН СССР, 1933, стр. 51, 1936. ¹⁰ П. Н. Чирвинский, Изв. Дон. политехн. ин-та, **11**, 1 (1928). ¹¹ Н. Верман, Amer. Miner., **22**, 342 (1937). ¹² W. G. Brögger, Z. Krist., **16**, 191 (1890). ¹³ C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie, **2**, T. 1, 2, S. 425, 429 (1914). ¹⁴ A. F. Hallimond, Min. Mag., **21**, 25 (1926). ¹⁵ St. B. Hendricks, Amer. Miner., **24**, 729 (1939). ¹⁶ J. Holzner, Z. Krist., **95**, 435 (1936). ¹⁷ E. H. Kranser, C. R. Soc. Géol. Finlande, No. 1, 70 (1929). ¹⁸ W. Kunitz, Neues Jahrb. f. Miner., **50**, 365 (1924). ¹⁹ E. Machatschki, Zbl. f. Miner., Abt. A, **6**, 255 (1930). ²⁰ S. R. Nockolds and J. E. Richey, Amer. J. Sci., **237**, 27 (1939). ²¹ R. T. Prider, Miner. Mag., **25**, 373 (1939). ²² S. Ramaseshan, Proc. Indian. Acad. Sci., **22 A**, 177 (1945). ²³ H. Rosenbusch, Gesteinslehre, 1910. ²⁴ A. N. Winchell, Amer. Miner., No. 11, 773 (1935). ²⁵ D. Whitmore, L. Berry and J. Hawley, ibid., No. 1—2, 1 (1946).