

А. Н. ГИНЗБУРГ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЛИТИЯ

Общеизвестно, что литий является типичным литофильным элементом, концентрирующимся совместно с натрием в месторождениях преимущественно остаточной кристаллизации. Несмотря на то, что ионный радиус лития близок к магнию и литий легко во всех минералах замещает Mg и Fe, мы не встречаем каких-либо значительных концентраций Li в магматических породах, богатых Mg и Fe.

Наоборот, данные В. М. Гольдшмидта, Г. Бермана, Г. Гауптмана и К. Петерса (Goldschmidt, Berman, Hauptmann u. Peters, 1933) убедительно показывают, что Li резко концентрируется в гранитных породах и особенно в связанных с ними постмагматических образованиях. Объясняется это, по-видимому, совершенно различными ионными потенциалами Mg, Fe и Li, различными величинами энергий этих ионов.

Наиболее близким ионом к литию по своей энергетической характеристике является натрий. Возможно поэтому эти два элемента постоянно ассоциируют друг с другом и геохимическая история их идет как бы параллельными путями. Почти во всех известных месторождениях минералы лития тесно связаны с натриевыми минералами. Эта связь лития с натрием в природных процессах необычайно характерна. На нее впервые обратил внимание акад. А. Е. Ферсман, весьма удачно назвав главнейший промышленный тип литиевых пегматитовых месторождений натро-литиевым.

Действительно, в гранитных пегматитах появление литиевых минералов только в альбитизированных типах особенно резко бросается в глаза. Несмотря на то, что литиевые минералы выделяются во многих случаях раньше развития процесса альбитизации и генетически с ним могут быть и не связаны, мы не знаем ни одного примера появления литиевых минералов в совершенно не замещенных пегматитах без присутствия альбита. Однако связь лития с натрием наблюдается не только в гранитных пегматитах. Если обратиться к пегматитам нефелиновых сиенитов, то и там изредка появляющиеся литиевые минералы (полилитнионит, првингит, тайинолит) встречаются в телах, богатых натрием, — патролитовых пегматитах. Необходимо также указать, что литий появляется в виде минерала криолитионита $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ в своеобразных пегматито-пневматолитовых криолитовых месторождениях, где он всегда тесно ассоциирует с криолитом Na_3AlF_6 . Наконец, следует напомнить, что в осадочном цикле литий концентрируется в маточном рассоле-рапе ряда содовых, существенно натриевых озер, примером которых может служить озеро Сирлс в Калифорнии, откуда добывается значительная часть мировой продукции лития.

Вторая характерная черта геохимии лития состоит в том, что во всех пневматолитовых месторождениях или вернее на всех пневматолитовых этапах развития постмагматического процесса литий необычайно тесно ассоциирует с фтором. Это положение подтверждается следующими фактами.

1. В гранитных пегматитах на последних, явно пневматолито-гидротермальных стадиях развивается иногда мощный процесс лепидолитизации, приводящий к замещению мусковита или биотита лепидолитом. Этот процесс протекает, как это было нами показано¹, только при наличии значительных количеств фтора, при этом отношение $Li : F$ в лепидолитах обычно колеблется около 1 : 1. Помимо того, что сам лепидолит всегда содержит фтор, он сопровождается обычно другими фторсодержащими минералами, в частности — амблигонитом, топазом, мангананатитом, марганцевистым триплитом, микролитом и др.

2. Литиевые минералы, появляющиеся на последних стадиях развития процесса в нефелиновых сиенитах, — полилитнионит, ирвингит и тайнолит являются фторсодержащими и отличаются от всех других литиевых слюд максимальным содержанием фтора.

3. Все типично пневматолито-гидротермальные литиевые месторождения всегда отличаются исключительно большим содержанием фтора. Литиевые минералы в них представлены обычно либо богатым фтором циннвальдитом (месторождения типа Циннвальда), тесно ассоциирующим с топазом, либо же амблигонитом (месторождения типа Кацерес в Испании). В тех случаях, когда пневматолито-гидротермальный процесс развивается в карбонатной среде, образуется литиевый маргарит-эфесит, тесно ассоциирующий всегда с флюоритом.

4. Весьма любопытно появление среди своеобразных пегматито-пневматолитовых криолитовых месторождений фторида лития — криолитионита.

Таким образом, весь имеющийся фактический материал свидетельствует о том, что в тех случаях, когда литиевые минералы выделяются на пневматолитовой стадии развития постмагматического процесса (будь это конечные стадии развития пегматитового процесса или пневматолито-гидротермальные образования), в состав их входит в повышенном количестве фтор; кроме того, литиевые минералы сопровождаются другими фторсодержащими минералами. Указанные обстоятельства позволяют предположить, что литий выносился при пневматолитовых процессах в форме $NLiF$.

Помимо натрия и фтора, литий в целом ряде пегматитовых и пневматолитовых месторождений тесно ассоциирует с другими легкими элементами, в частности — с бериллием и бором. Бериллы, так же как и берилловые фосфаты, являются типичными спутниками литиевых минералов в гранитных пегматитах, не говоря уже о том, что бериллы литиевых пегматитов сами содержат в своем составе литий. В нефелиновых сиенитах постоянными спутниками литиевых слюд являются эвдидимит и эпидидимит, в пневматолитовых месторождениях обычен берилл (совместно с топазом и циннвальдитом) или фенакит (совместно с флюоритом и литиевым маргаритом). Точно так же литий ассоциирует с бором, входя совместно с ним в ряд минералов (литиевый турмалин-эльбаит, родицит, манандонит). Боровые минералы (турмалин, гамбергит, данбурит и др.) также часто являются спутниками литиевых минералов. Весьма любопытен факт

¹ См. статью А. И. Гинзбурга «Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах» (в этом выпуске).

совместной концентрации лития и бора в глаукононитах (Пилипенко, 1934), а также нахождение лития в боровых озерах. Следует указать на постоянное нахождение в литиевых минералах повышенных количеств гелия (Хлопин, 1949) и на наличие зависимости между содержанием в минеральных водах лития и гелия. Все наиболее богатые литием источники содержат обычно и наибольшее количество гелия.

Таким образом, наиболее типичными элементами-спутниками лития во всех типах эндогенных месторождений являются: Na, Be, B, частично F, также H и He, т. е. элементы, окружающие литий в таблице Менделеева, что следует из «геохимической звезды» лития (рис.1).

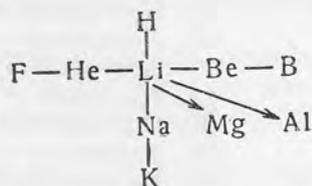


Рис. 1. «Геохимическая звезда» лития.

Обратимся теперь непосредственно к литиевым минералам. Ниже приводятся все известные в природе минералы, содержащие литий, расположенные по классам. Как видно, далеко не во всех классах существуют минералы, содержащие литий.

Самородные элементы _____

Сульфиды _____

Галоиды _____

1. Криолитионит — $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

Оксиды

2. Литиофорит — $m(\text{Mn}, \text{Li}_2)\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Иодаты _____

Нитраты _____

Карбонаты _____

Сульфаты _____

Хроматы, молибдаты, вольфраматы

Фосфаты

3. Трифилин-литофилит — $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}) [\text{PO}_4]$
 4. Гр. сиклерита — $\text{Li}_{1-n}(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-n} \text{Fe}_n^{\text{III}} [\text{PO}_4]$
 5. Амблигонит-монтебразит — $\text{LiAl} [\text{PO}_4](\text{F}, \text{OH})$
 6. Таворит — $\text{LiFe} [\text{PO}_4](\text{OH})$
 7. Фремонтит — $(\text{Na}, \text{Li})\text{Al} [\text{PO}_4](\text{F}, \text{OH})$

Арсенаты, ванадаты _____

Бораты

8. Родицит — $\text{NaKLi}_4\text{Al}_4\text{Be}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}$

Силикаты

- I. Силикаты с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$
 II. Силикаты со сдвоенными тетраэдрами
 III. Силикаты кольцевые
 9. Литиевый берилл
 10. Литиевый турмалин-эльбаит
 IV. Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров
 11. Сподумен — $\text{LiAl} [\text{Si}_2\text{O}_6]$
 V. Силикаты ленточные
 12. Гольмквистит — $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Al})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$

VI. Силикаты слоистые

13. Литиевый биотит — $K(Mg, Fe, Li)_3 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2$
 14. Протолитионит — $KLi_{0,5} Al_{0,5} (Mg, Fe)_2 [Si_3AlO_{10}] (OH, F)_2$
 15. Циннвальдит — $KLiAl (Fe, Mg) [Si_3AlO_{10}] (F, OH)_2$
 16. Криофилит — $KLi_{1,5} Al (Fe, Mg)_{0,5} [Si_{3,5} Al_{0,5} O_{10}] (F, OH)_2$
 17. Лепидолит — $KLi_{1,5} Al_{1,5} [Si_{3,0} AlO_{10}] (F, OH)_2$
 18. Литиевый мусковит — —
 19. Ирвингит — $KLi_{1,25} Al_{1,25} [Si_4O_{10}] (F, OH)_2$
 20. Полилитионит — $KLi_2 Al [Si_4O_{10}] F_2$
 21. Тайниолит — $KLiMg_2 [Si_4O_{10}] F_2$
 22. Битнит (боулит) — $CaLiAl_2 [Si_2BeAlO_{10}] (OH)_2 \cdot 0,5H_2O$
 23. Кукцит — $LiAl_4 [Si_3AlO_{10}]_8 (OH)_8$
 24. Манандонит — $Li_{1,5} Al_4 [Si_{1,5} BA_{0,5} O_{10}] (OH)_8$
 25. Литийсодержащий монтмориллонит (гекторит)
 26. Литийсодержащий керолит.

VII. Силикаты каркасные

27. Эвкрипит — $Li [AlSi_4O_4]$
 28. Петалит — $Li [AlSi_4O_{10}]$

Как видно из приведенного списка, в природе широко распространены в основном силикаты и фосфаты лития. Единственно известный фторид Li , Na и Al — криолитионит встречается необычайно редко и только в специфических условиях. Единственно известный борат лития — родичит весьма плохо изучен и состав его вызывает большие сомнения, поскольку спектральные анализы всех образцов его, имеющих в Минералогическом музее АН СССР, не показывают в нем наличия даже следов лития. Единственный литийсодержащий окисел — литиофорит представляет собой разновидность псиломелана-вада, содержащую незначительное количество адсорбированной Li_2O (до 1,5%); встречается он также весьма редко.

Сравнение состава приведенных выше минералов лития позволяет установить некоторые характерные их особенности.

1. Литий не входит в состав силикатов с изолированными или со двояными тетраэдрами. В кольцевых силикатах (биритл, турмалин) он встречается только в виде примеси в поздних, низкотемпературных разностях. Собственно литиевыми являются более сложные кристаллические постройки (цепочечные, слоистые и каркасные силикаты), при этом наиболее широко распространены в природе слоистые силикаты лития.

2. В большинстве минералов литий тесно ассоциирует с алюминием и находится чаще всего в одной с ним координации — шестерной. Только в одном минерале — эвкриптите литий и алюминий занимают различное положение (Li находится в шестерной координации, а Al — в четверной). В связи с этим следует указать, что эвкрипит весьма неустойчив, необычайно легко переходит в слоду, а при нагревании превращается в полиморфную модификацию состава $LiAl [SiO_4]$, структурный аналог фенакита $Be_2 [SiO_4]$. Второй литиевый силикат каркасной структуры — петалит отличается согласно последним исследованиям А. Земан-Хедлик и И. Земан (Zemann-Hedlik, Zemann, 1955) тем, что часть Si в нем замещена Al , алюминиево-кислородные тетраэдры соединены между собой Li , находящимся в четверной координации. Петалит является единственным минералом, в котором Li имеет координационное число 4. Он так же, как и эвкрипит, весьма неустойчив и легко переходит в различные цеолиты, в частности — гейландит.

Неустойчивость указанных минералов лития вполне понятна, так как структура каркасных алюмосиликатов требует вхождения в катионную

часть ионов с большими ионными радиусами и соответственно большим координационным числом (Na, K, Ca, Ba, Sr, Cs). Эвкрипит и петалит являются единственными каркасными силикатами, содержащими катионы небольшого размера (0,68 Å), что находится в резком несоответствии с правилом Паулинга. Естественно, что эти минералы весьма неустойчивы и быстро изменяются.

Таким образом, наиболее типичными литиевыми силикатами являются печочные и слоистые. Характернейшей особенностью литиевых минералов является тесная ассоциация Li с Al, на что в свое время обращал внимание еще В. Куниц (Kunitz, 1924).

3. Помимо алюминия, литий тесно ассоциирует в минералах с Mg и Fe^{II} (трифилин, сиклерит, биотит-протолитионит-циннвальдит, гольмквистит, турмалины и др.), изоморфно замещая их в шестерной координации. Компенсация валентности при таком замещении осуществляется за счет параллельного замещения Mg_(VI) на Al_(VI) (2 Mg_(VI) замещаются группой Li_(VI) Al_(VI)) или Al_(IV) на Si_(IV) (группа Mg_(VI) Al_(IV) замещается на Li_(VI) Si_(IV)). Наконец, замещение Mg_(VI) на Li_(VI) может компенсироваться и в анионной части минералов путем замещения O на F, т. е. группа Mg_(VI)O может замещаться на Li_(VI)F. В связи с этим необходимо указать, что MgO и LiF кристаллизуются в одной и той же структуре NaCl и имеют весьма близкие параметры (a_0 для MgO = 4,017 Å, а для Li — a_0 = 4,203 Å).

Таким образом, главнейшая геохимическая особенность лития состоит в том, что он, будучи одновалентным катионом, близким к натрию, с которым он тесно в природе ассоциирует, в то же время находится, как правило, в шестерной координации и играет во всех минералах роль Mg, Fe или Al, а не Na и K.

Вследствие этой двойственной роли он легко входит в состав многих магнезиально-железистых минералов, и мы встречаем литиевые аналоги почти всех известных силикатов Mg и Fe. Так выделяются следующие литиевые силикаты:

Литиевые аналоги силикатов с изолированными тетраэдрами — высокотемпературный эвкрипит

Литиевые турмалины — эльбаит

Литиевые пироксены — сподумен

Литиевые амфиболы — гольмквистит

Литиевые слюды — циннвальдит, лепидолит и др.

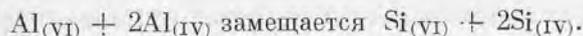
Литиевые хрупкие слюды — битит

Литиевые хлориты — кукеит

Литиевые монтмориллониты — гекторит

Литиевые керолиты

4. Благодаря своему незначительному ионному радиусу (0,68 Å по последним данным Н. В. Белова и Г. Б. Бокия; 0,78 Å по данным В. М. Гольдшмидта) литий может изоморфно замещать в некоторых минералах (например мусковитах) не только Mg, но и Al. Это замещение осуществляется, как это было нами ранее показано (Гинзбург и Берхин, 1953) по схеме:



Выше мы указывали, что литий входит в состав 28 различных минералов. В связи с этим представляет интерес выяснить, в каких условиях образуются эти минералы и с какими процессами минералообразования они генетически связаны. Весь имеющийся фактический материал позволяет вполне однозначно говорить о главнейших процессах образования литиевых минералов, разобранных ниже.

1. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ-РАСТВОРОВ С ВМЕЩАЮЩИМИ ПОРОДАМИ

При внедрении пегматитов различного состава, так же как и при образовании пневматолито-гидротермальных тел, всегда протекают определенные реакции взаимодействия между внедрившимися постмагматическими расплавами-растворами и боковыми породами. Околожильные процессы изменения боковых пород, развитые незначительно вокруг простых незамещенных пегматитов, приобретают большее развитие вокруг сильно замещенных литиевых пегматитов и весьма широко распространены вокруг пневматолито-гидротермальных образований. Детальное изучение этих процессов позволяет почти во всех случаях установить значительный вынос из расплавов-растворов во вмещающие породы щелочей, в первую очередь калия, лития и натрия. Эти щелочи либо входят в кристаллические решетки минералов, слагающих боковые породы, изоморфно замещая в них другие элементы, либо же дают начало специфическим минералам новообразования, контактовым минералам, появляющимся вокруг рудных тел.

Вокруг каждого литиевого месторождения, вследствие развития этих околожильных процессов, можно при детальном изучении обнаружить определенный литиевый ореол, в пределах которого боковые породы бывают обогащены литием. Мощность таких ореолов сильно колеблется на различных месторождениях от нескольких сантиметров до десятков метров. Выносимый из рудных тел литий входит в первую очередь в состав Mg—Fe — минералов боковых пород, таких, как биотит, роговая обманка, антофиллит и др. Вследствие этого, вокруг литиевых пегматитов и пневматолито-гидротермальных жил биотиты боковых пород всегда содержат некоторые количества лития и по составу часто отвечают протолициониту или даже циннвальдиту. Точно так же в тех случаях, когда вмещающие породы обогащены амфиболами, литий входит в состав последних, давая начало литиевому амфиболу — гольмквиститу. Появление в определенных районах среди основных пород гольмквистита является замечательным поисковым признаком, позволяющим безошибочно говорить о наличии поблизости литиевых пегматитов (А. Гинзбург и И. Гинзбург, 1951). Точно так же при обогащении боковых пород кальцием вокруг пневматолито-гидротермальных рудных тел развивается литиевый маргарит-эфесит или битиит.

Таким образом, вокруг постмагматических литиевых месторождений развивается своеобразный процесс литиевого метасоматоза, приводящий к образованию во вмещающих породах литиевых ореолов. В их пределах появляются в различных условиях такие минералы, как литиевый биотит, протолиционит, циннвальдит, гольмквистит, литиевый мусковит, литиевый маргарит, литиевый фенгит или добассит и др. Указанные ореолы хорошо прослежены для литиевых грейзеновых месторождений Рудных Гор (Koch a. Teucher, 1951).

2. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ ГРАНИТНОЙ МАГМЫ

Как мы уже ранее указывали (А. Гинзбург, 1955), в ходе развития пегматитового процесса можно выделить особый литиевый этап, на протяжении которого происходит образование основной массы литиевых минералов, в частности сподумена, иногда пегалита, трифилина и монтебразита. Эти минералы (за исключением монтебразита) не содержат в своем

составе летучих и выделяются в основной своей массе после образования микроклина, но до развития процессов замещения, в частности альбитизации. В зональных пегматитовых телах они обычно локализируются в пределах одной литиевой (кварц-сподуменовый) зоны, располагающейся либо в центральной части пегматитовых тел, либо же по краям центрального кварцевого «ядра». Петалит обычно образуется не одновременно со сподуменом, поэтому он встречается либо в тех пегматитах, где сподумен вообще отсутствует, либо же образуется позже сподумена и интенсивно его замещает. Во всех указанных случаях он выделяется до развития процесса альбитизации.

3. ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ РАННЕ ОБРАЗОВАВШИХСЯ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВЫХ ТЕЛ В ПНЕВМАТОЛИТО-ГИДРОТЕРМАЛЬНУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ ПЕГМАТИТОВОГО ПРОЦЕССА

Целый ряд литиевых минералов, в первую очередь ленидолит, амблигонит, литиевые бериллы и литиевые турмалины — развиваются на конечных стадиях пегматитового процесса метасоматически и интенсивно замещают ранее образовавшиеся минералы пегматитов, в частности — микроклин, мусковит, биотит, сподумен, кварц и др. В случаях широкого распространения процессов «ленидолитизации» можно говорить о развитии в пегматитах позднего литиевого этапа, отличающегося от раннего, указанного выше, тем, что выделение Li здесь сопровождается выделением K, Rb и особенно Cs, вследствие чего этот этап мог бы быть назван цезиево-литиевым. Мы уже выше указывали, что образующиеся здесь литиевые минералы обычно обогащены летучими, в первую очередь фтором. В щелочных пегматитах в метасоматическую стадию образуются своеобразные литиевые слюдки типа полилитиионита или ирвингита, развивающиеся по натролиту (Шилин, 1953). Образование криолитиионита в некоторых пегматитах (Ильменские горы, Урал; Пайкс Пик в Колорадо, США) также, по-видимому, связано с этой же стадией процесса.

4. ПРОЦЕССЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛИТИЯ ИЗ РАННЕ ОБРАЗОВАВШИХСЯ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ В ПУСТОТАХ И ТРЕЩИНАХ МИНЕРАЛОВ НОВООБРАЗОВАНИЙ ЛИТИЯ

В последние годы нами были обнаружены весьма своеобразные игольчатые прозрачные кристаллы петалита, находящиеся в удлиненных пустотах растворения, образовавшихся на месте ранее бывших кристаллов сподумена (А. Гинзбург и Гущина, 1954). В некоторых случаях эти удлиненные кристаллы петалита располагались и в открытых трещинах, рассекающих сподуменовый пегматит. Точно так же в пустотах растворения турмалина часто встречаются сферолиты куккеита и прозрачные кристаллы кварца. Несомненно, что все эти литиевые минералы, встречающиеся в пустотах и трещинах, образовались вследствие выщелачивания лития из более ранних минералов. По-видимому, аналогичного же происхождения сподумены-гиддениты месторождения Александер Каунти в шт. Сев. Каролина, описанные Ч. Пэлач, С. Давидсон и Е. Горансоном (Palache, Davidson, Goranson, 1930). Указанное месторождение представлено трещинами в амфиболитовых и биотитовых гнейсах, на стенках которых нарастают прозрачные кристаллы зеленого, окрашенного хромом, сподумена-гидденита, адуляра, бронзита, граната, гольмквистита, рутила, кальцита, кварца и др.

По всей вероятности, эти гидденитовые «пегматиты» представляют собой подобие типично альпийских жил. Источником лития в данном случае могли служить сподуменовые пегматиты, встречающиеся в изобилии в районе развития гидденитовых месторождений.

5. ПНЕВМАТОЛИТО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Литий концентрируется не только в гранитных и щелочных пегматитах, но и в типично пневматолито-гидротермальных образованиях, где он всегда тесно связан с фтором. Состав образующихся в этом случае литиевых минералов зависит в значительной степени от состава вмещающих пород и наличия в исходных растворах высокой концентрации фосфора, связывающего литий в форме нерастворимых фосфатов. В настоящее время известно несколько типов подобных месторождений, отличающихся по характеру литиевой минерализации.

1. Циннвальдито-топазовые или циннвальдито-флюоритовые месторождения оловянно-вольфрамовой формации; представлены они обычно кварцевыми жилами с циннвальдитовыми оторочками или же неправильными по форме телами циннвальдито-топазовых грейзенов. Подобные образования развиваются обычно в алюмосиликатной среде.

2. В случае развития пневматолитового процесса в карбонатной среде, образуются метасоматические флюоритовые тела. Литий в этом случае входит в повышенном количестве в состав маргарита, образующегося вместо типичных грейзеновых слюд.

3. При наличии высокой концентрации фосфора весь литий связывается в форме амблигонита и вместо циннвальдито-топазовых грейзенов образуются амблигонито-апатитовые жилы с касситеритом, сульфидами и пирофиллитом. Таково месторождение Кацерес в Испании, детально описанное Дёрпингхаузом (Dörpinghaus, 1914); весьма близко к нему, по-видимому, месторождение Кёстер в Якутии (Устиев, 1945).

4. Судя по имеющейся литературе, криолитовое месторождение Ивигтут в Гренландии, содержащее криолитионит, является скорее пневматолито-гидротермальным, нежели пегматитовым, каковым его считал А. Е. Ферсман.

6. ГИПЕРГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гипергенных литиевых минералов мы знаем очень мало, при этом все они обычно содержат весьма незначительное количество лития, не превосходящее максимально 2—3%. Они образуются либо при изменении первичных фосфатов лития в условиях гипергенеза (минералы группы сиклерита), либо же путем адсорбции лития псиломеланами (литофорит) или монтмориллонитами (гекторит). Возможно, что Li в некоторых монтмориллонитах и керолитах замещает Mg.

* * *

Характернейшей особенностью большинства первичных литиевых минералов является необычайная легкость их изменения в гидротермальных и гипергенных условиях, причем все процессы изменения литиевых минералов приводят к выносу из них лития. Это обстоятельство во многих случаях губительно отражается на практической ценности ряда литиевых месторождений. Существуют многие пегматитовые тела, из которых литий

почти нацело вынесен, так что о том, что они были когда-то литиевыми, можно судить только по появлению в них различных псевдоморфоз по сподумену, петалиту, трифилину или характерных вторичных продуктов их изменения.

В пегматитах все литиевые минералы, образовавшиеся в стадию первичной кристаллизации (сподумен, петалит, трифилин, амблигонит), легко изменяются под воздействием последующего процесса натриевого метасоматоза — альбитизации и переходят в различные натриевые минералы, литий же при этом частично или полностью выносится. Эти процессы изменения протекают особенно интенсивно в спокойных тектонических условиях, когда происходит образование крупнопластинчатого альбитаклевеландита. Так, сподумен под воздействием этого процесса распадается на агрегат альбита и эвкрипитита, петалит нацело замещается альбитом, при этом выделяется избыточное количество SiO_2 в виде характерных мirmekитоподобных вростков кварца в альбите (А. Гинзбург, 1949), литиофилит замещается натрофилитом, трифилин — гедденитом (А. Гинзбург, 1952), амблигонит — фремонтитом (А. Гинзбург, 1950₁).

Вследствие широкого развития процесса натриевого метасоматоза, происходящего в спокойных, медленных условиях, первичные литиевые минералы могут быть нацело изменены и превращены в различные псевдоморфозы.

При развитии этого процесса в условиях быстрого падения давления происходит образование сахаровидного агрегата альбита; в этом случае процесс протекает быстро и не успевает привести к полному замещению литиевых минералов.

В гидротермальных условиях, на последних этапах развития пегматитового процесса, сподумен, так же как и эвкрипитит, легко замещается агрегатом тонкочешуйчатой или скрытокристаллической слюдки типа жильбертита или онкозина. Весьма характерно, что такие слюдистые агрегаты развиваются всегда только по сподумену, а не по петалиту. Последний же необычайно легко переходит в различные цеолиты, которые сопровождаются обычно сферолитами кукейта. Весьма вероятно, что широкое развитие цеолитов в пегматитах Эльбы связано в значительной степени с изменением петалита.

Несколько иначе протекают изменения первичных фосфатов. Так, под воздействием гидротермальных вод происходит выщелачивание лития из амблигонита-монтебразита и трифилина с образованием сложной группы водных вторичных фосфатов.

По амблигониту в некоторых случаях образуется глинисто-слюдистый агрегат, освобождающийся же при этом фосфор дает начало апатиту, постоянно присутствующему среди составляющих этого глинисто-слюдистого агрегата. В ряде случаев по амблигониту и фремонтиту образуются сложные алюмофосфаты Na и Ca типа моринита-ежекита или же вардита-псевдовавеллита.

В результате выщелачивания лития из трифилина-литофилила и гидратации его образуются многочисленные водные Fe—Mn-фосфаты, как, например, фэйрфильдит, реддингит-фосфоферрит, в отдельных случаях диккинсонит, филловит и др.

Все литиевые минералы (за исключением слюд) также очень легко изменяются под воздействием гипергенных процессов; в результате с поверхности пегматитовых тел образуется своеобразная зона окисления и выщелачивания, которая на отдельных месторождениях достигает глубины 20—25 м. В пределах этой зоны содержание Li_2O значительно ниже, чем на глубине.

Характерной особенностью указанной зоны является развитие как минералов, типичных для коры выветривания на кислых породах, так и минералов, встречающихся в зоне окисления сульфидных месторождений а также специфических гипергенных минералов, появляющихся только в пегматитах (группа сиклерита, гетерозита, арроядита, гюролита, рокбриджита и многие другие вторичные фосфаты).

Гипергенная минералогия литиевых пегматитов весьма разнообразна, поскольку в этой зоне образуется более 80—90 различных минералов. Последние представлены в основном фосфатами, окислами и гидроокислами, силикатами, а также карбонатами, сульфатами, арсенатами и др.

В результате изменения сподумена образуются разнообразные глинистые минералы (галлуазит, каолинит, монтмориллонит), при изменении петалита — в основном минералы типа монтмориллонита и керолита.

При изменении амблигонита возникают вторичные фосфаты алюминия, карбонатапатиты и глинистые минералы типа галлуазита, а при изменении трифилина-литнофилиита — многочисленные вторичные водные фосфаты Fe и Mn.

Ввиду того, что сподумен в литиевых пегматитах составляет 20—25% всей массы пегматитовых тел, а также благодаря тому, что одновременно со сподуменом изменяются микроклин и другие минералы, пегматиты в районах развития коры выветривания нацело дезинтегрированы и превращены в кварцево-глинистый обломочный материал.

Таким образом, при изменении литиевых минералов из них выносятся в большом количестве литий. Естественно возникает вопрос, какова же дальнейшая судьба лития, каковы пути его миграции и где, в каких условиях он концентрируется. Если литий, выносимый при гидротермальных процессах, протекающих в пегматитах, дает начало целой серии поздних литиевых минералов, таких, как лепидолит, кукеит, а также входит в состав поздних слюдок типа жильбертита, то в условиях гипергенеза литий выносятся водами и большей частью рассеивается. Если подсчитать количество Li_2O , выносимое водами при гипергенных процессах из крупных сподуменовых месторождений, то оно исчисляется тысячами тонн. К сожалению, геохимическая история лития в условиях гипергенеза очень плохо изучена; мы знаем только, что литий адсорбируется некоторыми глинами (монтмориллонитами) и почвами, что все минеральные источники, находящиеся в районе развития литиевых месторождений, содержат всегда повышенное количество лития, что литий накапливается в глауконитах (Пилипенко, 1927), в рапе натриевых озер, а также задерживается боровыми солями. Особый интерес представляет факт накопления лития в почвах. Вследствие значительного выноса лития из сподуменовых месторождений, особенно в районах развития коры выветривания, литий, естественно, должен в какой-то степени задерживаться почвами, а также концентрироваться в некоторых растениях (Бадунков, 1939). Как показали работы Д. Н. Иванова (1956), литий концентрируется обычно в верхних гумусовых горизонтах почв, содержание же его в зоне растений обычно менее $1 \cdot 10^{-3}\%$, в то время как в мелкоземах и примитивных почвах количество его достигает до $2-5 \cdot 10^{-3}$. Вследствие обогащения верхних горизонтов почв литием вокруг сподуменовых месторождений должны образоваться вторичные литиевые ореолы. Наличие таких ореолов, несомненно, можно было бы использовать для поисков сподуменовых месторождений в нацело задернованных районах с развитой корой выветривания.

ВЫВОДЫ

1. Литий в природе тесно ассоциирует с натрием, особенно в месторождениях остаточной кристаллизации (пегматиты натро-литиевого типа, натролитовые пегматиты, рапа содовых озер и др.).

2. На всех пневматолитовых этапах развития постмагматического процесса литий тесно связан с фтором. Все пневматолитовые литийсодержащие минералы содержат повышенное количество фтора (лепидолит, амблигонит, полилитионит, тайниолит, циннвальдит, криолитионит), что заставляет предполагать, что литий выносятся при пневматолитовых процессах в форме LiF .

3. Помимо Na и F, литий в природе тесно ассоциирует с Be, B и He, наиболее легкими элементами, окружающими литий в таблице Д.И. Менделеева.

4. В природе широко распространены только силикаты и фосфаты лития. Из всех силикатов лития наиболее часто встречаются слоистые и цепочечные силикаты.

5. Наиболее характерной особенностью геохимии лития является то обстоятельство, что, будучи одновалентным элементом, близким к натрию, с которым он совместно встречается, литий вследствие величины своего ионного радиуса во всех минералах играет роль Mg^{II} или Fe^{II} и находится всегда в шестерной координации.

6. В природе встречаются почти все литиевые аналоги магнезиально-железистых минералов. Можно выделять литиевые аналоги силикатов с изолированными тетраэдрами: пироксенов, амфиболов, слюд, хрупких слюд, хлоритов, монтмориллонитов и др.

7. Литий в минералах легко изоморфно замещает Mg и Fe или $\text{Al}_{(VI)}$. В первом случае 2Mg замещаются на LiAl , или MgAl замещаются на LiSi , или же MgO замещаются на LiF , во втором — $\text{Al}_{(VI)}$ $2\text{Al}_{(IV)}$ замещаются на $\text{Li}_{(VI)}$ $2\text{Si}_{(IV)}$.

8. Вследствие литиевого метасоматоза вмещающих пород, вокруг пегматитовых и пневматолито-гидротермальных рудных тел образуется определенный «литиевый» ореол, в пределах которого боковые породы обогащены литием. Последний входит в состав либо слюд, либо же роговой обманки.

9. В ходе развития пегматитового процесса можно выделить два литиевых этапа, на протяжении которых происходит образование основной массы литиевых минералов. Ранний литиевый этап знаменует собой окончание кристаллизации остаточных расплавов. В ходе его развития образуются литиевые минералы, в составе которых не принимают участия минерализаторы (сподумен, петалит, трифилин, монтебразит). Поздний литиевый этап характеризуется метасоматическим развитием минералов, появлением высоких концентраций Rb и Cs, а также вхождением в состав литиевых минералов летучих — минерализаторов (лепидолит, амблигонит, эльбаит и др.).

10. Выделяются четыре типа литиевой минерализации в типично пневматолито-гидротермальных месторождениях: циннвальдито-топазовая или циннвальдито-флюоритовая (в алюмосиликатной среде), маргарито-флюоритовая (в карбонатной среде), амблигонито-апатитовая (при наличии высокой концентрации фосфора) и криолитионит-криолитовая.

11. Литиевые минералы (за исключением слюд) необычайно легко изменяются в условиях гипергенеза, при этом все указанные процессы изменения протекают с выносом из минералов лития.

Благодаря этому на литиевых месторождениях с поверхности развивается свособразная зона выщелачивания, в пределах которой содержание Li_2O ниже, чем на глубине.

12. При гипергенных процессах литий выносится водами и рассеивается. Некоторая концентрация его вследствие адсорбции имеет место в глинах (особенно магнезиальных — монтмориллонитах и керолитах), почвах (особенно верхних горизонтах) и марганцевых окислах типа псиломелана.

13. Вследствие обогащения верхних горизонтов почв литием вокруг сподуменовых месторождений, располагающихся в районах с развитой корой выветривания, должны существовать вторичные ореолы рассеяния. Необходимо ставить работы по изучению этих ореолов рассеяния с целью выработки методики геохимических поисков сподуменовых месторождений.

14. В осадочном цикле литий концентрируется, в глауконитах, а также в рапе натриевых (содовых) и борных озер.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадунков Б. И. К вопросу о распространении лития в растениях. Тр. Биогеохим. лабор., V, 1939.
- Виноградов А. П. и Боровик-Романова Т. Ф. Щелочи в почвах СССР. Пробл. сов. почвовед., сб. 15, 1949.
- Гинзбург А. И. Процессы изменения сподумена. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 73, № 4, 1944.
- Гинзбург А. И. Петалит в пегматитах Асу-Булака и процессы его изменения. Тр. Минер. музея АН СССР, 1, 1949.
- Гинзбург А. И. Монтебразит в пегматитах Асу-Булака и процессы его изменения. Тр. Минер. музея АН СССР, 2, 1950₁.
- Гинзбург А. И. О некоторых особенностях сподуменовых месторождений. Разведка недр, № 1, 1950₂.
- Гинзбург А. И. О фосфатах в гранитных пегматитах. Тр. Минер. музея, 4, 1952.
- Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. Тр. Минер. музея, 7, 1955.
- Гинзбург А. И. и Берхин С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд. Тр. Минер. музея, 5, 1953.
- Гинзбург А. И. и Гинзбург И. В. О големквистите. Докл. АН СССР, LXXIV, № 6, 1951.
- Гинзбург А. И. и Гушина Н. С. Петалит в пегматитах Восточного Забайкалья. Тр. Минер. музея, 6, 1954.
- Иванов Д. Н. Распространение лития, рубидия и цезия в продуктах современного выветривания и почвах. Сб. «Кора выветривания», вып. 2. Изд. АН СССР, 1956.
- Пилипенко П. П. Литий в глауконитах. Минер. сырье, № 7—8, 1927.
- Пилипенко П. П. О совместном нахождении лития и бора в глауконите. Уч. зап. Саратов. унив., XII, вып. 1, 1934.
- Пилипенко П. П. и Лизунов Н. В. Спектроскопическое исследование состава глауконитов. Тр. МГРИ, 20, 1940.
- Устиев Г. К. Гебронит — минерал из группы амблигонита. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 74, вып. 2, 1945.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. III. Изд. Химтеорет, Л., 1937.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Изд. АН СССР, 1940.
- Хлопин В. Г. К вопросу о содержании гелия в бериллиевых, борных и литиевых минералах. Докл. АН СССР, LXVI, № 6, 1949.
- Шилин Л. Л. О литиевых слюдах из пегматитов щелочных магм. Тр. Минер. музея, 5, 1953.
- Goldschmidt V. M., Bermann H., Hauptman H. a. Peters C. Zur Geochemie der alkalimetalle. Nachr. von der Gesell. der Wiss. zu Göttingen, 1933.
- Dörpinghaus W. T. Ambligonit-Zinn-Vorkommen von Cáceres in Spanien. Arch. f. Lagerstättenforsch., 16, 1914.

- Koch W. a. Teucher E. O. The zonal distribution of Lithium in the greisens of the eastern Erzgebirge region. Neues Jahrb. f. Miner., 82, 1951.
- Kunitz W. Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glimmergruppe. Neues Jahrb. f. Miner., 50, 1924.
- Palache Ch., Davidson S. a. Goranson E. The hiddenite deposit in Alexander County, North Carolina. Amer. Miner., 15, No 8, 1930.
- Zemann-Hedlik A., Zemann J. Die Krystallstruktur von Petalit, $\text{Li Al Si}_4\text{O}_{10}$. Acta crystall., 8, No 12, 1955.