

Минералогия литофильных редких элементов

ЛИТТИЙ

И.В. Пеков

Литий – не только самый легкий металл, но и вообще обладает наименьшей плотностью среди всех твердых веществ (при комнатной температуре): 0.534 г/см^3 .

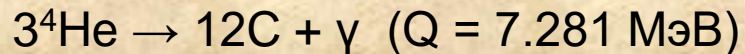
Это один из самых литофильных элементов. Интересно, что даже само его название говорит об этом: оно происходит от греческого слова «литос» - камень. Й. Арфведсон открыл этот элемент в начале XIX века при анализе петалита, который, действительно, выглядит как типичный камень, а отнюдь не как руда или же соль.

Кларк лития: $3.2 \times 10^{-3} \text{ мас.}\%$

Литий, бериллий и бор – элементы с номерами 3, 4 и 5, должны, казалось бы, в изобилии находиться в природе, в соответствии с общим законом распространенности, которая максимальна для элементов с низкими атомными номерами и затем падает с ростом номера.

Однако, эти три элемента представляют собой исключение: они относятся к редким, и еще их иногда называют дефицитными. В чем причина? В характере реакций нуклеосинтеза. На самом деле интересно даже не то, что их мало, а то, что, в соответствии с представлениями о реакциях нуклеосинтеза на звездах, вообще не должно бы существовать стабильных изотопов лития, бериллия и бора.

Синтез ядер, более тяжелых, чем ядра гелия, происходит в первую очередь в процессах т.н. горения гелия. При слиянии двух ядер гелия (α -частиц) возникает неустойчивое к α -распаду ядро ${}^8\text{Be}$ (его энергия на 0.094 МэВ больше, чем у двух ядер гелия), но оно способно к реакции с третьим ядром гелия, в результате чего возникает ядро углерода:



Следующие элементы формируются уже с участием углерода, а литий, бериллий и бор, таким образом, оказываются «пропущенными».

Эти три элемента, а именно их пять стабильных изотопов (${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^9\text{Be}$, ${}^{10}\text{Be}$, ${}^{11}\text{B}$) возникают, как сейчас считается, в основном в результате x -процессов, т.е. реакций скалывания с участием космических лучей. При столкновении тяжелых ядер с ядрами ${}^1\text{H}$ и ${}^4\text{He}$ от этих тяжелых ядер откалываются фрагменты, в т.ч. ядра стабильных изотопов лития, бериллия и бора.

Литий наиболее типичен для кислых пород (этот металл легкий, и его приуроченность к коровым, сиалическим образованиям понятна) и генетически очень тесно связан с фтором, с которым образует устойчивые летучие комплексы.

Фтор накапливается к концу эндогенных процессов, в остаточной флюидной фазе, и такое же поведение характерно для лития. Его геохимическими спутниками являются два других легких дефицитных элемента, также обладающих способностью образовывать прочные фторидные комплексы – бериллий и бор.

Еще два редких элемента здесь же – щелочные, как и литий, металлы: рубидий и цезий. Все они и концентрируются в дифференциатах высококремнеземистых, лейкократовых гранитов, в первую очередь обогащая формацию редкометальных гранитных пегматитов.

Из магматических пород нам с точки зрения собственных минералов лития интересны в первую очередь литий-фтористые граниты (литиевая редкометальная специализация), где, как правило, в качестве породообразующего минерала присутствует литий-железистая слюда циннвальдит, иногда лепидолит.

Известна и более редкая порода – сподуменовый редкометальный гранит (например, в Алахинском массиве на Алтае).

Однако все-таки для магматических пород в целом собственные минералы лития – экзотика, да и формируются они в этих гранитах уже на постмагматических стадиях. Литий на магматическом этапе рассеивается, входя как примесь в первую очередь в слюды и, когда они есть, в амфиболы и турмалины.

Накапливается литий до концентраций, при которых начинает давать собственные минералы, к постмагматическим этапам. Важна, конечно, геохимическая специализация материнского кислого интрузива: если он изначально обогащен литием, то с большой вероятностью можно ожидать в его дифференциатах скоплений литиевых минералов. Впрочем, сконцентрировать литий до появлений собственной минерализации возможно и из не самых богатых этим элементом магматических систем.

С точки зрения минералогии лития нам здесь интересны в первую очередь гранитные пегматиты.

В любых сколь-либо дифференцированных гранитных пегматитах, особенно тех, где эволюция дошла до образования друзовых полостей, можно ожидать появления собственных минералов лития или хотя бы значительно обогащенных им минералов – это в первую очередь силикаты групп слюд и турмалинов. В камерных пегматитах, например, топаз-бериллового типа, производных отнюдь не самых богатых литием гранитов, в конце эволюции системы мы видим литиевые минералы. В первую очередь они приурочены к полостям: это циннвальдит в пегматитах Волыни на Украине, лепидолит и цветной турмалин-эльбаит на Мокруше (Мурзинка, Средний Урал).

Если материнские граниты хоть немного более литиеносны, то возникают уже редкометально-самоцветные пегматиты – основной источник драгоценных камней, содержащих видообразующий литий: это турмалин-эльбаит, сподумен, Li-содержащий розовый берилл – воробьевит. Основное отличие, в части литиевой минерализации, этих пегматитов от собственно редкометальных в том, что здесь литий должен еще накопиться к концу процесса – его всё-таки не так много изначально – и эти минералы появляются только на поздних стадиях пегматитообразования. Таковы, например, знаменитые пегматиты с цветным турмалином Бразилии, Пакистана, Афганистана, таджикского Памира, Калифорнии, Мэна, а в России – Среднего Урала (Шайтанка; Сарапулка) и Забайкалья (Борщовочный кряж; Малханский хребет).

Наиболее же богатая и разнообразная литиевая минерализация приурочена к редкометальным гранитным пегматитам: ранее вся эта пегматитовая формация обычно так и называлась литиевой. Обогащенность литиевыми минералами является одной из главных особенностей большинства редкометальных гранитных пегматитов, и именно литий – ведущий редкий металл в них. Как правило выделяют собственно литиевые, тантал-литиевые, цезий-тантал-литиевые, тантал-олово-литиевые типы пегматитов.

Классификация редкометальных пегматитов по РТ-условиям формирования осуществляется именно по литиевым минералам – это разделение на сподуменовую и петалитовую подформации.

До сих пор редкометальные гранитные пегматиты не утратили своего промышленного значения как источник лития (хотя и заметно уступили рассолам, водам, где технология дешевле), а еще недавно это был его главный поставщик.

Другие характерные литиеносные производные высокофтористых гранитов – кислые метасоматиты: грейзены и особенно цвиттеры. Здесь литий связан в основном со слюдами, причем в цвиттерах циннвальдит выступает породообразующим минералом.

Если в природной эндогенной относительно высокотемпературной системе много фтора, то и большое количество кремнезема не так обязательно для формирования богатой и разнообразной литиевой минерализации. Пример – собственные минералы лития в высокощелочных образованиях, производных агпаитовых фельдшпатоидных сиенитов. Здесь тоже развиты литиевые слюды, но уже иные: полилитионит, тайниолит. Разнообразны и другие силикаты с литием, хотя и встречаются не в таких больших массах, как слюды. Литий и здесь накапливается к концу процесса: в самих агпаитовых сиенитах, как и в гранитах, он рассеян, собственных минералов нет, а в пегматитах и щелочных метасоматитах появляются иногда крупные, до промышленных, скопления литиевых слюд.

Промежуточные между типично гранитными и фельдшпатоидно-сиенитовыми щелочногранитными пегматитами тоже могут содержать в значительном количестве собственные минералы лития: например, циннвальдит – характерный компонент многих амазонитовых пегматитов.

Электронная конфигурация: $[\text{He}]2s^1$

Катион: Li^+

Литий выделяется среди всех щелочных металлов самым малым атомным радиусом (1.52 \AA) и самыми высокими значениями энергии ионизации и сродства к электрону (520.2 и 59.8 кДж/моль соответственно), и поэтому он образует самые прочные связи в соединениях среди щелочных металлов, что сильно сказывается на свойствах этих соединений, включая природные.

Литий резко отличается по химии и кристаллохимии своих соединений от прочих щелочных металлов: он скорее ближе к магнию. С другой стороны, литий одновалентен при малом ионном радиусе. Всё это придает ему кристаллохимическую индивидуальность, делая геохимически некогерентным элементом и сильно расширяя разнообразие его собственных минералов.

Координационные числа Li^+ в структурах минералов и соответствующие им ионные радиусы:

IV	0.59 Å
VI	0.76 Å

Литий способен изоморфно замещать в октаэдрической координации Mg^{2+} (ионный радиус 0.67 Å), Fe^{2+} (0.78 Å), Al^{3+} (0.535 Å), а в тетраэдрической – Zn^{2+} (0.60 Å), Fe^{2+} (0.63 Å), Mn^{2+} (0.66 Å), и изредка ограничено замещает Be^{2+} (0.27 Å).

Замещение Li^+ на Na^+ (ионный радиус 1.02 Å при КЧ = VI), о котором неоднократно упоминалось в литературе (например, предполагались ряды монтебразит–натромонтебразит, намбулит–натронамбулит), на самом деле практически не реализуется: эти элементы могут занимать одну и ту же структурную позицию, но между такими литиевыми и натриевыми минералами отсутствуют твердые растворы.

У Li^+ достаточно сильно (хотя и не во всех случаях) проявлена тенденция к обособлению в кристаллических структурах, причем как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях. Это обуславливает значительное разнообразие его минералов, что вкупе со способностью накапливаться в природных системах приводит к образованию их богатых скоплений и очень крупных кристаллов (до метров).

Применение лития

Стеарат лития – загуститель и желирующий агент для превращения большого числа жиров и масел в многоцелевые консистентные смазки, эффективно работающие в интервале от -20 до $+150^{\circ}\text{C}$ и инертные к действию воды.

Карбонат лития – очень эффективный флюс в производстве алюминия, снижающий температуру плавления электролита и уменьшающий на 25-50% нежелательное выделение фтора. Хлорид лития – флюс при пайке алюминиевых изделий.

Металлический литий входит в состав очень прочных легких сплавов на основе магния, используемых в т.ч. в космических аппаратах.

Гидрид лития применяется в портативных устройствах для быстрого получения большого количества водорода (аэростаты, спасательные баллоны).

Дейтерид лития-6 – термоядерное горючее и одновременно источник нейтронов (литий-6 - «сырье» для производства трития).

Алюмогидрид лития и литийорганические соединения – катализаторы в органическом синтезе.

Гидроксид лития – поглотитель CO_2 из воздуха (подводные лодки и др.).

Сегнетоэлектрики, люминофоры и др. делаются на основе многих соединений лития.

Литий-ионные аккумуляторы входят в практику всё шире.

Известно 83 собственных минерала лития.

Из них 19 фосфатов, 4 фторида, 2 танталата, 2 бората, 1 карбонат, а остальные 57 – силикаты, из которых 17 приходится на амфиболы, а 11 – на слюды.

13 собственных минералов лития относятся к распространенным и/или образующим значительные скопления. Преобладают среди них силикаты; во всех них, кроме тайниолита, видообразующий литий находится вместе с видообразующим алюминием, и в основном они занимают разные позиции. Среди 10 распространенных литиевых силикатов 4 слюды: лепидолит и циннвальдит характерны для производных гранитных комплексов, а полилитионит и тайниолит – щелочных.

Прочие распространенные силикаты с видообразующим литием принадлежат к разным не только структурным, но и топологическим типам – это пироксен сподумен, амфибол холмквистит, турмалин эльбаит, хлорит кукеит, слоистый силикат петалит и специфический алюмосиликат эвкрипит.

Все они образуются в основном или исключительно в гранитных пегматитах, как и три относительно распространенных фосфата лития – члены ряда амблигонит–монтебразит и литий-железистый фосфат трифилин.

Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – самый распространенный в природе минерал лития, образующий наиболее крупные скопления, главный промышленный минерал этого элемента в большинстве пегматитовых месторождений. Именно сподумен как источник лития придает промышленную ценность многим редкометальным пегматитам.



Он же во многом определяет и формационную принадлежность гранитных пегматитов. В редкометально-самоцветных пегматитах встречаются прозрачные драгоценные разновидности этого минерала.

Сподумен – моноклинный пироксен, но не вполне обычный.

Li в его структуре занимает ту же позицию M2, что в других минералах этой группы Ca или Na, но при этом находится не в восьмивершиннике (как M2-катионы у всех прочих моноклинных пироксенов), а в шестивершиннике со средним расстоянием Li-O = 2.21 Å.

Угол Si-O-Si в его тетраэдрических цепочках самый большой среди моноклинных пироксенов.

Сподумен, в отличие от прочих пироксенов, устойчив по составу главных компонентов и не образует изоморфных рядов с другими членами группы.

Во многом благодаря такому стехиометричному составу сподумен способен образовывать очень крупные совершенные кристаллы.

Индивиды в 1-2 метра для него не редкость.

Иногда это породообразующий минерал в редкометальных пегматитах; в отдельных зонах дифференцированных тел его содержание может достигать 50% и более.

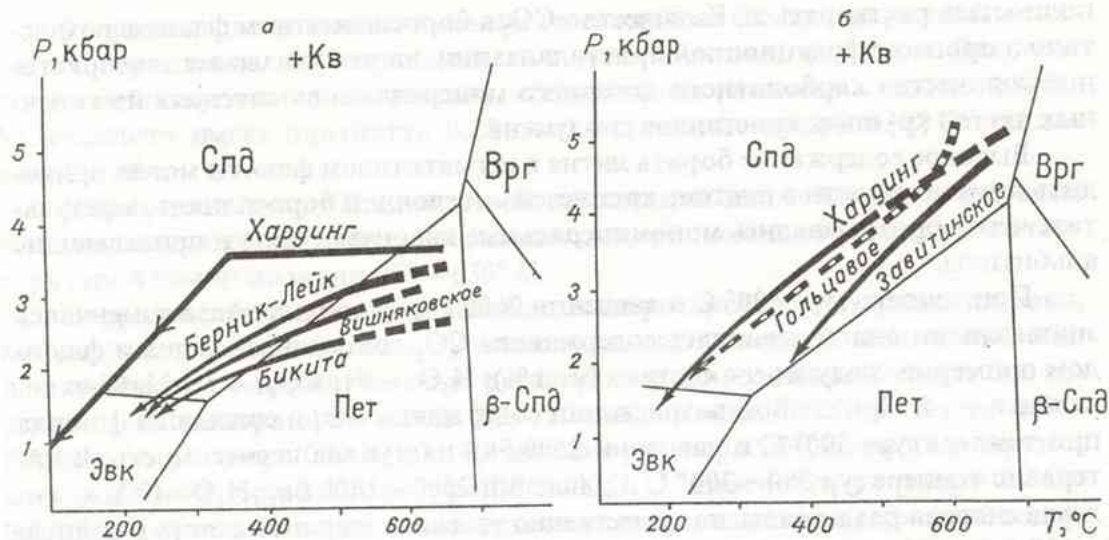


Рис. 7.1. Пути процесса кристаллизации на P - T -диаграмме, определяемые ассоциациями литневых алюмосиликатов и кварца [London, 1984].

a — пегматиты петалитовой подформации (для Хардинга — [Chakoumakos, Lumpkin, 1990], для Берник-Лейк и Бикиты — [London, 1984]), *b* — пегматиты сподуменово-петалитовой подформации (для Хардинга — [London, 1984]). Кв — кварц, Spд — сподумен, Пет — петалит, Врг — виргалит, Эвк — эвкринит.

Выделяются сподуменовая и петалитовая подформации редкометальных гранитных пегматитов: с повышением температуры расширяется поле петалита, а давления — сподумена.

Таким образом, большинство пегматитов, богатых рудным сподуменом, относится к достаточно глубинным.

В сподуменово-петалитовой подформации неизвестно гигантских редкометальных месторождений комплексного типа, таких, как в петалитовой (Берник Лейк в Канаде и Бикита в Зимбабве), зато весьма много более мелких, но богатых.

Наиболее характерны ассоциации сподумена с кварцем, микроклином, альбитом, мусковитом, лепидолитом, турмалинами (шерлом, эльбаитом, оленитом), гранатами ряда альмандин–спессартин (особенно со спессартином), бериллом, апатитом, фосфатами ряда амблигонит–монтебразит, колумбитом–танталитом, касситеритом.

В сподуменовых пегматитах цезий-тантал-литиевого ряда сподумен ассоциирует с поллуцитом. Наиболее характерны бесполостные пегматиты этого типа.

Примеры: Гольцовое поле в Восточном Саяне, Вороньи тундры на Кольском полуострове, Кёктогай в Китае.



Существенно сподуменовые бесполостные пегматиты литиевого (бериллий-тантал-литиевого) типа отличаются меньшим минеральным разнообразием, однако именно здесь мы видим крупнейшие кристаллы сподумена. Примеры: Колмозеро на Кольском полуострове, многочисленные пегматиты Афганистана (длина жильных серий до 7 км), а также весьма специфические плитовидные пегматиты нагорья Сангилен в Туве, в первую очередь крупное месторождение сподумена Тастыг. Оно частично залегает в карбонатных породах, и здесь очень специфические минеральные ассоциации: вместе со сподуменом находятся плагиоклаз повышенной основности, флюорит, кальцит, спессартин-гроссуляр, эпидот, пирохлор, и очень мало слюд.

С пегматитами сподуменового типа в Афганистане ассоциируют специфические афанитовые дайки, состоящие на 40–90% из игольчатого сподумена (длина игл до 0.05 мм) с подчиненными количествами кварца, альбита, КПШ, амблигонита.



Редкометалльно-самоцветные и малоглубинные редкометальные пегматиты интересны поздним, находящимся в миаролах прозрачным ограночным сподуменом (кунцитом, гидденитом, трифаном). Наиболее значимые пегматиты с таким сподуменом: в районе Пала (Калифорния, США), Урукум и другие пегматитовые поля в штате Минас-Жерайс (Бразилия), Кулам и соседние поля в Нуристане (Афганистан).



Афганский сподумен отличается самым большим разнообразием окрасок, нередко полихромные кристаллы. С драгоценным сподуменом в миаролах тесно ассоциируют кварц, альбит, лепидолит, цветной эльбаит, розовый берилл, реже поллуцит, танталаты.



Сподумен легко изменяется под воздействием гидротермальных или поверхностных растворов, причем может замещаться как литийсодержащими минералами – эвкриптитом, лепидолитом, петалитом, кукеитом, так и (чаще) безлитиевыми глиноземистыми: щелочными полевыми шпатами, мусковитом, каолинитом, галлуазитом, смектитами. Литий при этом рассеивается.



, , , , .

Петалит $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ менее распространен в природе, чем сподумен, но иногда образует гигантские скопления и является важным промышленным минералом, причем он ценен сегодня в первую очередь не как руда лития, а как высококачественное (в силу того, что в нем практически отсутствует железо, а коэффициент теплового расширения очень низок) сырье для силикатной промышленности – для производства разнообразных стекол, керамик, эмалей, литиевых ситаллов, диэлектриков, огнеупоров.

В отличие от сподумена, в структуре петалита Li^+ имеет КЧ = 4 и вообще все «катионы» – Si, Al, Li – в нем тетраэдрически координированы, причем тетраэдры Li и Al объединены в ленты по ребрам. Это резко ограничивает изоморфизм в обеих позициях – как Li, так и Al, благодаря чему петалит и обладает составом, близким к стехиометричному. Его кристаллы нередко достигают в размере 2 м (Берник Лейк, Манитоба, Канада).

Выглядит типичный петалит невзрачно, похож на полевой шпат и сподумен; именно он – тот самый «литос», камень, в котором был открыт литий.



Существует и красивая водяно-прозрачная ювелирная разновидность петалита, иногда называемая касторитом (кастором).



- -<< >>
- - - , , .

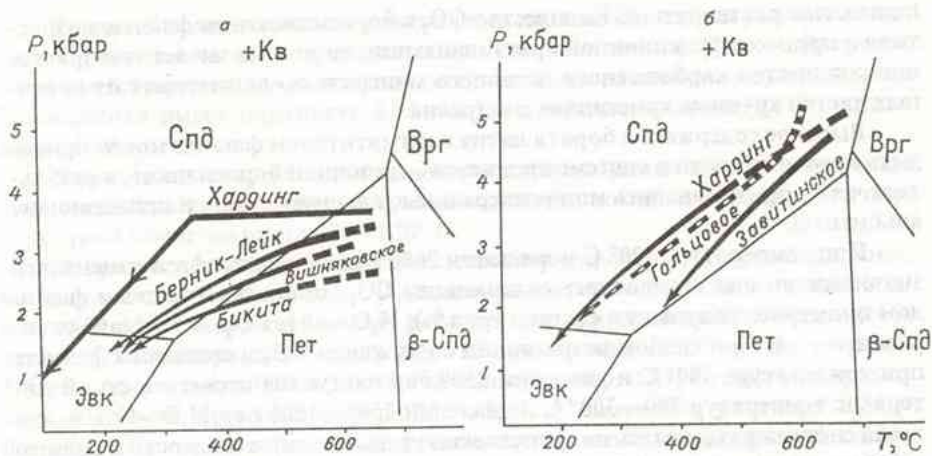


Рис. 7.1. Пути процесса кристаллизации на P - T -диаграмме, определяемые ассоциацией литиевых алюмосиликатов и кварца [London, 1984].
 а — пегматиты петалитовой подформации (для Хардинга — [Chakoumakos, Lumpkin, 1990], для Берник-Лейк и Бикуты — [London, 1984]), б — пегматиты сподуменово-й подформации (для Хардинга — [London, 1984]. Кв — кварц, Спд — сподумен, Пет — петалит, Врг — виргалит, Эвк — эвкрипитит.

Петалит приурочен к редкометальным и редкометально-самоцветным гранитным пегматитам. Его присутствие определяет принадлежность редкометальных пегматитов к петалитовой подформации, менее глубоинной, чем сподуменовая.

Петалит в пегматитах как правило относится к высокотемпературному парагенезису и при понижении температуры может сменяться (в т.ч. замещаться) сподуменом и далее — эвкрипититом.

На средних глубинах возникают петалит-сподуменовые пегматиты.

В них присутствуют в больших количествах оба этих LiAl-силиката, но не потому, что кристаллизация идет в пограничных условиях, а потому, что они одновременные: высокотемпературный петалит сменяется с падением температуры сподуменом, входящим в состав замещающего комплекса.

Характерные примеры — Тагавлерское и Шамакатское поля редкометальных пегматитов в Афганистане.

Именно с петалитовой, а не со сподуменовою формацией связаны два крупнейших в мире пегматитовых месторождения лития: Бикита в Зимбабве и Берник Лейк (Танко) в Канаде. Главные запасы лития в них сосредоточены в петалите и лепидолите. Состав пегматитов этих объектов типичный: наряду с петалитом и лепидолитом в них находятся кварц, альбит, КПШ, поллуцит, мусковит, берилл, фосфаты ряда амблигонит-монтебразит, танталаты, касситерит. На Биките, в отличие от Берник Лейк, очень мало турмалина, зато участками развит циннвальдит. В России к этому типу относятся намного менее крупные и, кроме того, бесполлуцитовые пегматиты Вишняковского и Александровского полей в Восточном Саяне.



В относительно малоглубинных пегматитах встречается и поздний, миароловый петалит, в т.ч. прозрачный. Наиболее известен «кастор» из знаменитых пегматитов Сан-Пьеро-ин-Кампо на острове Эльба в Италии. В России он найден в Завитинском месторождении в Забайкалье. Недавно широкую известность получили прекрасные крупные кристаллы водяно-прозрачного петалита из Момейка в Бирме. В миаролах таких пегматитов петалит ассоциирует с цветным эльбаитом, розовым бериллом, поллуцитом, лепидолитом, альбитом.



Эвкриптит LiAlSiO_4 встречается реже сподумена и петалита, но иногда тоже образует крупные скопления.

Эвкриптит изоструктурен фенакиту Be_2SiO_4 и виллемиту Zn_2SiO_4 , только вместо двух позиций Be/Zn и одной – Si в нем упорядоченно располагаются 1Li и 2($\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$), все в тетраэдрической координации.

Таким образом, возникает необычная ситуация: эвкриптит представляет собой алюмосиликат с полностью разупорядоченными Si и Al, который имеет ту же структуру, что типичные ортосиликаты фенакит и виллемит. Как и в случае с петалитом, тетраэдрическая координация катионов обуславливает «жесткость» структуры и сильно затрудняет изоморфизм, так что эвкриптит по составу близок к идеальному.

Эвкриптит визуально очень похож на кварц, а в тонкокристаллических агрегатах – на халцедон. Его макроскопическая диагностика облегчается сильной красной люминесценцией в коротковолновых УФ-лучах.



Эвкрипит приурочен к редкометальным пегматитам, в основном бесполостным, где обычно является поздним минералом, в т.ч. развивающимся по сподумену и петалиту.

На фазовой диаграмме литий-алюминиевых силикатов он занимает поле самых низких и температур, и давлений.

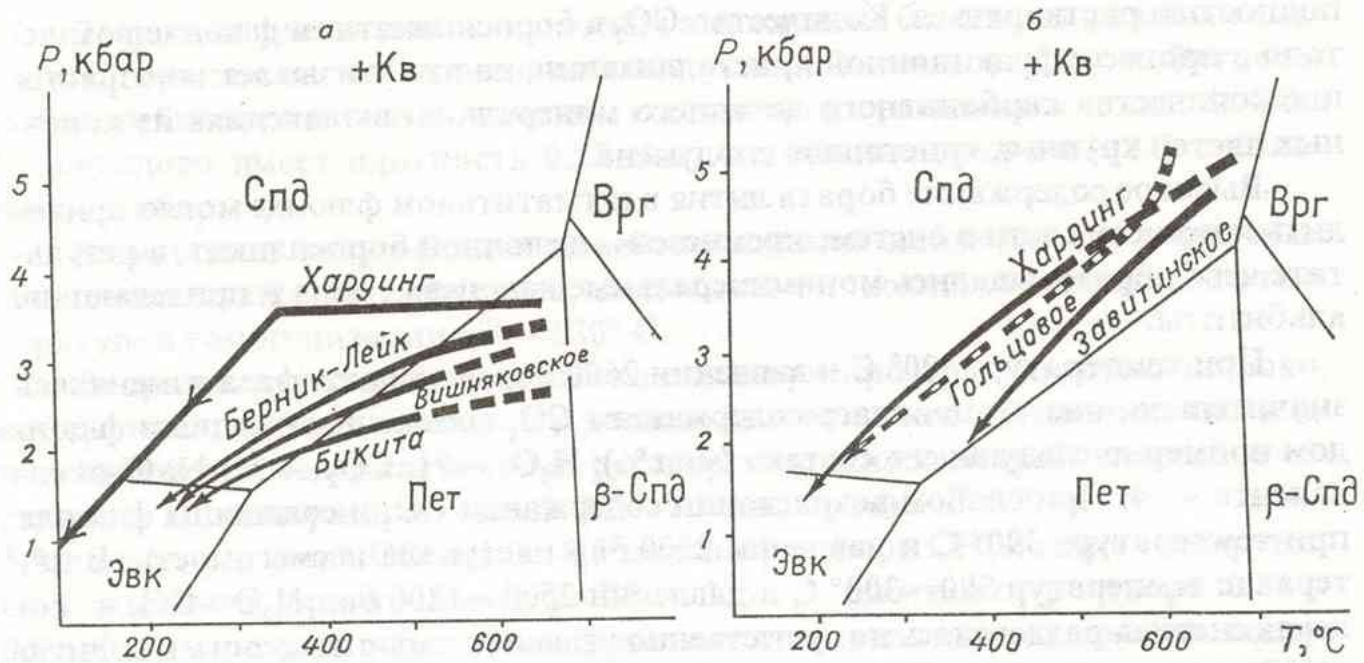


Рис. 7.1. Пути процесса кристаллизации на PT -диаграмме, определяемые ассоциациями литиевых алюмосиликатов и кварца [London, 1984].

а — пегматиты петалитовой подформации (для Хардинга — [Chakoumakos, Lumpkin, 1990], для Берник-Лейк и Бикиты — [London, 1984]), *б* — пегматиты сподуменовой подформации (для Хардинга — [London, 1984]. Кв — кварц, Спд — сподумен, Пет — петалит, Врг — виргалит, Эвк — эвкрипит.

Крупные, промышленно значимые скопления эвкриптита установлены только на месторождении Бикита в Зимбабве, где он дает линзы до нескольких метров с реликтовыми петалитом и сподуменом, а также кварцем, микроклином, лепидолитом. В России пегматиты со скоплениями эвкриптита известны в Вишняковском поле в Восточном Саяне и на горе Васин-мыльк в Вороньих тундрах (Кольский п-ов), где халцедоновидный эвкриптит замещает с периферии сподумен.



Бикитаит $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – истинный цеолит с не имеющей аналогов структурой и литием в качестве внекаркасного катиона. Это довольно редкая ситуация в природе: литий напоминает нам, что он – всё-таки щелочной металл. Обычно в цеолитоподобных минералах, силикатах и фосфатах, литий тетраэдрически координирован и входит в состав каркаса, бикитаит же – исключение.

Бикитаит – поздний минерал богатых Li пегматитов. В месторождении Бикита (Зимбабве) он встречается в значительных количествах в виде продукта изменения эвкриптита. Прекрасно ограненные кристаллы бикитаита найдены в полостях пегматита в Фут Майн, Северная Каролина, США.



Собственно литиевые члены группы турмалина представлены широко распространенным **эльбаитом** и его более редким аналогом с Са вместо Na – **лиддиикоатитом**. Существенное количество Li может находиться в родственном им **россманиите**, у которого позиция (Na,Ca) существенно вакантна.

Турмалины для нас интересны с точки зрения кристаллохимии лития в первую очередь тем, что в них очень широко проявлен изоморфизм Li^+ и Al^{3+} (в позиции Y).

Литиевые турмалины образуют полные изоморфные ряды со своими безлитиевыми «родственниками».



Эльбаит – один из самых распространенных литиевых минералов гранитных пегматитов, и иногда, в обогащенных бором и относительно обедненных литием системах, единственная концентрированная форма Li. В этом случае эльбаит кристаллизуется на самых поздних стадиях развития пегматита, в конце эволюционного ряда турмалинов, начинающегося здесь обычно шерлом. Чем больше в пегматитовой системе лития, тем раньше по времени начинается выделение эльбаита, с которым уже может ассоциировать лепидолит.

В редкометальных пегматитах нередко весь турмалин представлен эльбаитом.

Лиддикоатит возникает там, где пегматитовая система приоткрывается на поздних стадиях, и в нее проникает кальций.

Турмалин – полярный минерал, и распределение катионов в нем часто оказывается резко анизотропным вдоль главной оси: так, в пегматитах Мадагаскара встречаются кристаллы литиевого турмалина, один конец которых представлен эльбаитом (обогащен Na), а второй – лиддикоатитом ($Ca > Na$).



Ювелирный цветной эльбаит нередко выступает в роли полезного ископаемого в разных типах гранитных пегматитов, в первую очередь редкометально-самоцветных и малоглубинных редкометальных, но также иногда топаз-берилловых с поздней борно-литиевой минерализацией.



,
,
.

Слюды являются главными носителями рассеянного лития в земной коре (точнее, частично рассеянного, учитывая то, что его содержание во многих из них заметно выше кларка).

Сродство структуры слюд к этому элементу очень высокое, и содержание лития в них нередко достигает видообразующего.

Литий входит только в октаэдрические позиции слюд, целиком их занимая, или же замещая Al, Fe, Mg, Mn.

Литий одновалентен, и требование зарядового баланса обуславливает тот факт, что все сколь-либо обогащенные литием слюды – триоктаэдрические или же промежуточные между три- и диоктаэдрическими.

Последние представляют собой как правило переходные фазы от триоктаэдрических литиевых слюд к диоктаэдрическому мусковиту.

Вхождение одновалентного Li^+ в октаэдрический слой слюды обуславливает, через необходимость соблюдения локального баланса зарядов на анионах, координирование его одновалентным же анионом – F^- .

Это важный момент: практически все известные существенно литиевые слюды, кроме хрупких (битиит, эфесит) и оксослюды (норришит, орловит) фтористые, тогда как весь мусковит, в т.ч. парагенный с литиевыми слюдами – гидроксильный.

На основании этой эмпирически найденной и теоретически и экспериментально подтвержденной кристаллохимической закономерности предложена и успешно используется методика расчета в слюдах концентрации лития – не определяемого электронно-зондовым методом компонента: исходя из содержания фтора.

Для пегматитов и метасоматитов, связанных с гранитами нормального ряда и несколько повышенной щелочности характерны литиевые слюды с отношением Al:Si в тетраэдрических позициях, в целом близким к $AlSi_3$ и лишь изредка превышающим по кремнеземистости $Al_{0.5}Si_{3.5}$.

Здесь слюды в основном принадлежат к сложной изоморфной системе

мусковит $K(Al_2)[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ –

лепидолит (трилитионит) $K(Al_{1.5}Li_{1.5})[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$ –

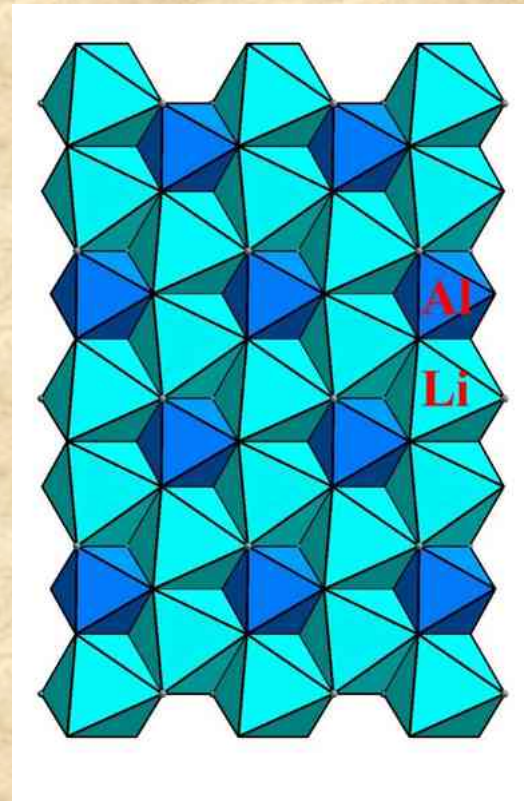
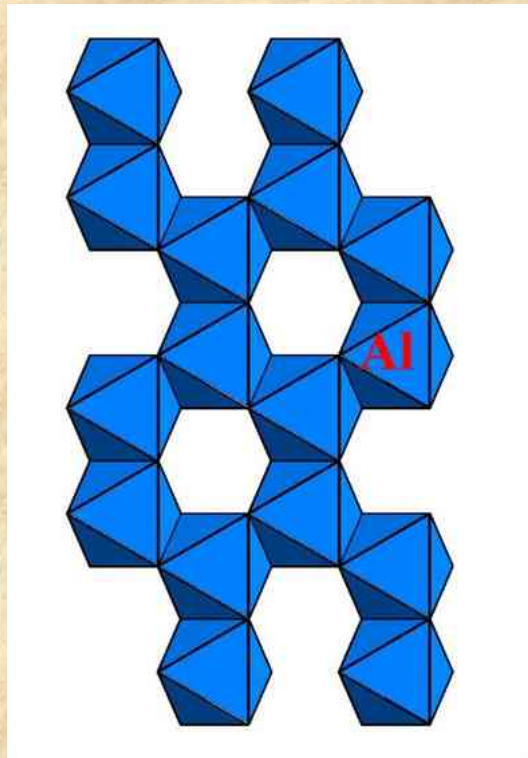
масутомилит $K(AlMnLi)[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$ –

циннвальдит $K(AlFeLi)[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$ –

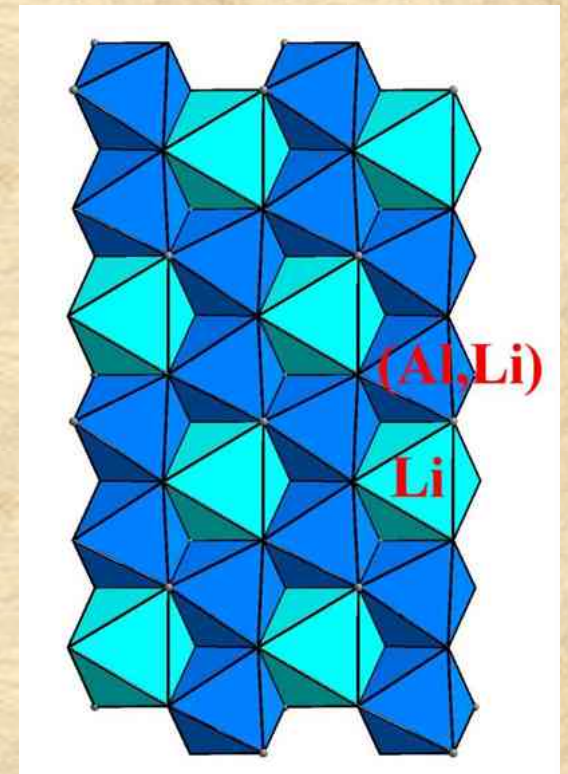
биотит $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$.

В редких случаях, в наиболее дифференцированных редкометальных пегматитах реализуется и ряд **лепидолит** $K(Al_{1.5}Li_{1.5})[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$ – **полилитионит** $K(AlLi_2)[Si_4O_{10}]F_2$, но в целом тетракремниевые слюды – редкость для гранит-пегматитовых систем.

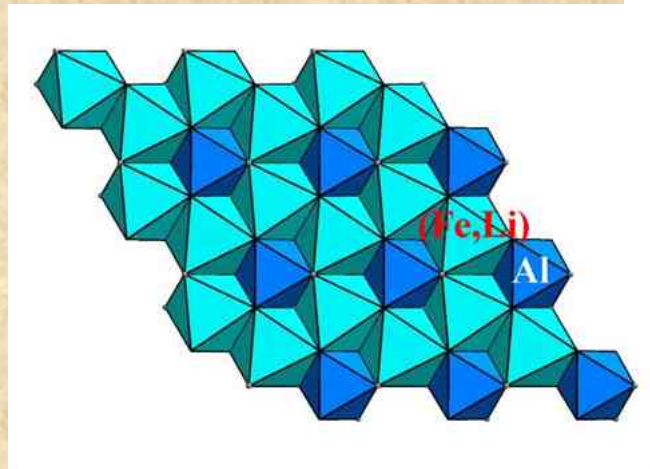
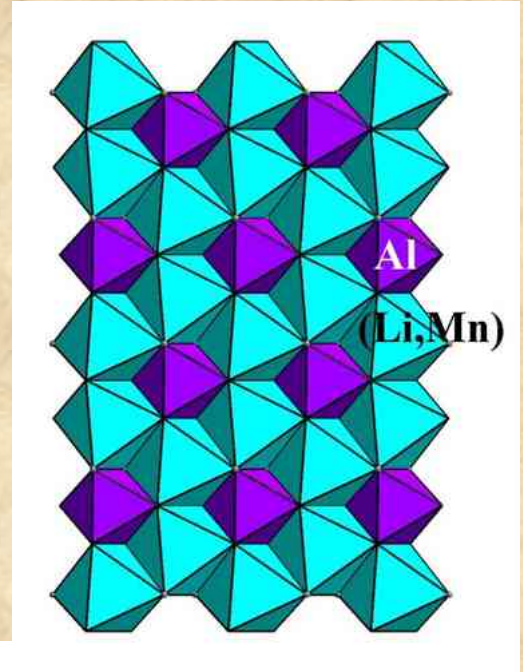
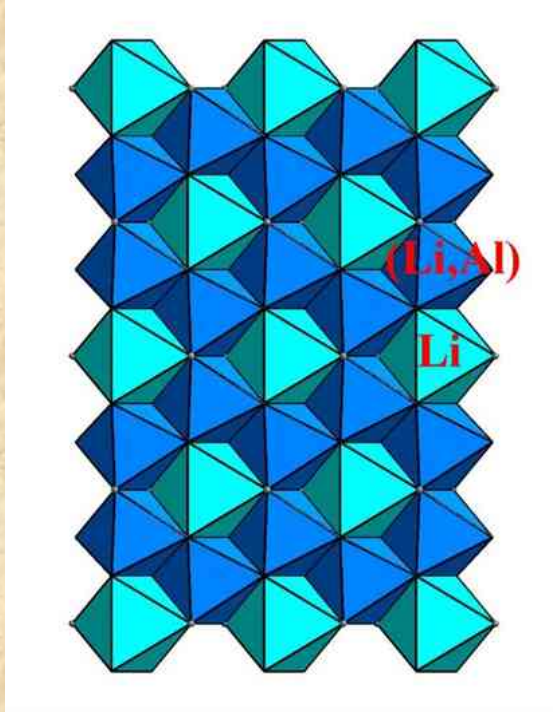
Распределение катионов по октаэдрическим позициям в литиевых слюдах может, как показывают структурные расшифровки, в разных случаях сильно различаться: от практически полного разупорядочения до существенного упорядочения, в результате чего разные октаэдры становятся неэквивалентными по заселению. Литий проявляет в слюдах гранитных пегматитов, грейзенов и цвиттеров существенную склонность к изоморфизму с Al и Fe.



$-1M$



$-2M_1$



От ранних ассоциаций к поздним растёт содержание в слюдах лития и, соответственно, фтора. Поздние литиевые слюды нередко обогащены и Mn, вплоть до образования **масутомилита** $K(AlMnLi)[AlSi_3O_{10}](F,OH)_2$. Именно Mn придает слюдам характерную сиреневую или розовую окраску. Отметим, что собственно марганцевые безлитиевые слюды в этой формации не встречаются.

Характерны для дифференцированных гранитных пегматитов концентрически-зональные (по соотношениям октаэдрических катионов) крупные кристаллы литиевых слюд, причем переходы между зонами могут быть как постепенными, так и резкими. Так, в миаролах пегматита Мокруша (Алабашка, Средний Урал) распространены кристаллы, сложенные (от центра к периферии) зонами трех триоктаэдрических слюд: **циннвальдит** → **масутомилит** → **лепидолит**, без резких границ между ними. В то же время, переход от диоктаэдрического безлитиевого мусковита к триоктаэдрической литиевой слюде, а также наоборот, чаще всего резкий: это разные генерации. Каймы масутомилита, обрастающие мусковит с резкой границей, характерны для редкометально-самоцветных пегматитов Липовки на Среднем Урале.



Лепидолит – наиболее распространенный минерал среди литиевых слюд. Наибольшее его количество связано с редкометальными пегматитами как сподуменовый, так и петалитовой подформаций. Мелколистоватый и чешуйчатый лепидолит может практически целиком слагать участки до нескольких кубометров в пегматитовых телах. К ним приурочены скопления цветного турмалина-эльбаита, альбит-клевеландит, танталаты. Такие образования характерны для пегматитов Калбы (Восточный Казахстан), Калифорнии, Восточного Забайкалья и многих других регионов.

Это «рудный» лепидолит, промышленный источник лития. Его обособления часто возникают путем замещения мусковита, иногда биотита (лепидолитизация ранних слюд). Он образует серию твердых растворов с мусковитом (нередко именно Li-содержащий мусковит, а не лепидолит, выступает значимым концентратором лития в пегматитах).



Крупнопластинчатый, в т.ч. друзовый лепидолит больше развит в малоглубинных пегматитах, нередко в их миаролах. Такая его разновидность встречается не только в редкометальных и редкометально-самоцветных, но и в не столь обогащенных литием пегматитах, где существенное концентрирование Li происходит на самых поздних стадиях. Таковы, например, Алабашское пегматитовое поле на Среднем Урале и Светлинское – на Южном Урале, где лепидолит вместе с эльбаитом и CsLi-содержащим бериллом маркирует самую позднюю стадию дифференциации пегматитового тела, выделяясь в полостях.



Лепидолит довольно обычен в литий-фтористых гранитах (хотя в целом и уступает более распространенному в них циннвальдиту), где возникает метасоматическим путем. Наиболее типичен он для существенно альбитизированных гранитов. Из других апогранитных метасоматитов лепидолит характерен для грейзенов, в т.ч. развитых по пегматитам, кварц-полевошпатовых метасоматитов. Изредка он встречается в кварцевых жилах с вольфрамитом и касситеритом.



(« »)

•
,
•

Всё только что сказанное о лепидолите можно отнести и к **циннвальдиту**. Это главный, существенно более распространенный, чем лепидолит, минерал лития в редкометальных литий-фтористых гранитах и апогранитах различных регионов (Забайкалье, Якутия, Украина и др.), нередко породообразующий. Более, чем лепидолит, циннвальдит развит и в грейзеновой формации, в рудных метасоматитах с касситеритом, бериллом, вольфрамитом, турмалином, топазом, в олово- и вольфрамоносных гидротермальных кварцевых жилах, сопровождающих эти метасоматиты.

Собственно, оловянное месторождение Циннвальд в Немецких Рудных горах, откуда циннвальдит был впервые описан, принадлежит к этому типу. В цвиттерах это зачастую главный минерал.



«

»

.

,

.

Характерен циннвальдит и для пегматитов, но, в отличие от лепидолита и масутомилита, в основном не для собственно редкометальных (литиевых). Мы встречаем его как поздний минерал в пегматитах альбит-мусковит-шерлового типа (очень типичен для пегматитов Чешских Рудных гор), камерных пегматитах топаз-бериллового типа (Волынь и Приазовье на Украине). Типичен он для пегматитов, связанных с гранитами повышенной щелочности, в том числе амазонитовых, где иногда дает кристаллы до 1 м и более (гора Плоская в Кейвах на Кольском полуострове).



В целом, циннвальдит, более бедный литием относительно лепидолита, возникает там, где система недостаточно обогащена этим элементом. Циннвальдит практически никогда не ассоциирует (по крайней мере парагенетически) с другими собственными минералами лития: это «пограничный» минерал, формирующийся в дифференциатах кислых пород на рубеже между образованиями, содержащими разнообразную литиевую минерализацию, и ассоциациями без собственных минералов Li.

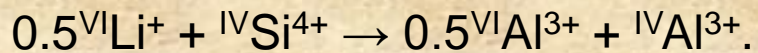
Циннвальдит – единственная существенно железистая и, соответственно, единственная темная из литиевых слюд. Он бывает и черным, если содержит одновременно существенные количества двух- и трехвалентного железа. Чаще же циннвальдит коричневый разных оттенков, от черно- и зелено-коричневого до бледно-золотисто-коричневатого, а марганцовистые разности имеют фиолетовый оттенок.

В дифференциатах щелочных пород присутствуют две другие литиевые слюды – **полилитионит** $K(AlLi_2)[Si_4O_{10}]F_2$ и **тайниолит** $K(LiMg_2)[Si_4O_{10}]F_2$.

Они отличаются от слюд гранитных производных тем, что практически не содержат в тетраэдрах алюминия, т.е. являются тетракремниевыми.

Очевидно, это связано с тем, что системы, где формируются эти слюды, характеризуются повышенной агпаитностью, т.е. дефицитом глинозема (в первую очередь относительно щелочей).

Полилитионит – самая богатая литием слюда. Он изредка встречается также в редкометальных пегматитах и метасоматитах (литий-фтористых апогранитах с топазом, сподуменом, КПШ, кварцем), где образует изоморфный ряд с лепидолитом в соответствии со схемой сопряженных замещений:



Однако здесь это нехарактерный минерал, в отличие от агпаитовых постмагматических образований широкого спектра, от щелочно-гранитных до фельдшпатоидно-сиенитовых, где полилитионит способен образовывать крупные скопления.

Полилитионитовые граниты и щелочные сиениты (в них эта слюда не первично-магматическая, а вторичная) известны в массивах Коргеретаба, Аксуг (Сибирь), Тежсар (Армения). При окварцевании литиеносных щелочных гранитов могут возникнуть своеобразные полилитионитовые грейзены (Хан-Богдо в Монголии).

Наиболее характерен **полилитионит** для пегматитов, связанных с агпаитовыми фельдшпатоидными сиенитами. Он слагает иногда до 10% пегматитовой породы (Хан-Богдо; Илимаусак в Гренландии; Дарай-Пиоз в Таджикистане), а также дает сплошные обособления до десятков сантиметров в поперечнике (Ловозеро и Хибины на Кольском полуострове). Обычно он листоватый, чешуйчатый, но известны и плотные глиноподобные разновидности. Типичные минералы-спутники полилитионита здесь – щелочные полевые шпаты и амфиболы, эгирин, эвдиалит, натролит, анальцим, содалит, а в дифференциатах щелочных гранитов – кварц.



Тайниолит также распространен в агапитовых пегматитах и метасоматитах всего ряда – от щелочно-гранитных (Нарсарсук в Гренландии; Бурпала в Прибайкалье) до фельдшпатоидно-сиенитовых (Ловозеро и Хибины). Тайниолит и полилитионит не образуют между собой серии твердых растворов, а находятся обособленно и сохраняют свой состав, близкий как правило к теоретическому, даже ассоциируя друг с другом. В одном из пегматитов Ловозерского массива обнаружено эпитактическое нарастание полилитионита на тайниолит с резкой границей между ними.

Тайниолит формирует изоморфный ряд с флогопитом $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ по схеме ${}^{\text{VI}}\text{Li}^+ + {}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} \rightarrow {}^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} + {}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$. Промежуточные члены этого ряда («сподиофиллит») характерны для поздних ассоциаций агапитовых пегматитов Хибин и Ловозера.



Тайниолит образует крупные скопления, рассматриваемые как потенциально промышленные литиевые руды, в специфических щелочных метасоматитах, наложенных на магнезиальные породы и не связанных с щелочными интрузивами.

Так, в месторождениях Заонежского полуострова (Карелия) мощные тайниолитовые ореолы окружают зоны слюдисто-карбонатных метасоматитов, сложенные доломитом, роскоэлитом, хромселадонитом, турмалином, кварцем и содержащие богатую урановую и золото-платиноидную минерализацию.

В альбититах Житковичского района (Белоруссия) обильный тайниолит ассоциирует с эгирином и магнезиорибекитом.

Кукеит $\text{LiAl}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ относится к дитриоктаэдрическим хлоритам.

В его структуре диоктаэдрические слои Al_2 чередуются с триоктаэдрическими Al_2Li . Алюминий и литий как правило существенно упорядочены.

Кукеит – типичный поздний минерал редкометальных гранитных пегматитов, где чаще всего замещает более ранние LiAl-силикаты – сподумен, петалит, лепидолит – при их позднегидротермальном изменении. Li:Al-отношение в кукеите существенно ниже по сравнению с предшественниками, что иллюстрирует факт рассеяния лития при низкотемпературном изменении богатых им пегматитов.

Кукеит кристаллизуется здесь и самостоятельно, обычно в полостях. Минерал этот труднодиагностируемый, поскольку обычно встречается в виде белых, желтоватых, зеленоватых, сероватых тонкочешуйчатых, нередко глиноподобных агрегатов, часто в смеси с каолинитом.

В редкометально-самоцветных пегматитах Малханского хребта (Забайкалье) наряду с кукеитом встречен его аналог с бором вместо алюминия в тетраэдрах – **борокукеит** с идеализированной формулой $\text{LiAl}_4[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.



Для нас кукеит интересен в первую очередь тем, что это единственный собственный минерал лития в низкотемпературных гидротермальных рудных и пиррофиллитовых месторождениях и метаморфогенных глиноземистых образованиях. Он формирует чешуйчатые агрегаты, дающие иногда значительные скопления в кварцевых и карбонатных жилах сурьмяных, мышьяковых, полиметаллических, иногда с золотом и вольфрамом месторождений, ассоциируя с диккитом, антимонитом, реальгаром, бертьеритом, шеелитом, пиритом и др. Такой кукеит развит, например, в месторождениях Удерей (Енисейский кряж), Лухуми (Грузия), Каракота (Боливия), во многих рудопроявлениях Якутии и Донбасса. Вместе с пиррофиллитом, диккитом, серицитом, бёмитом, диаспором он присутствует в гидротермально измененных риолитах на месторождениях пиррофиллита Итайя, Митсуичи и других в Японии, Бэк Крик в Австралии и др. Также с пиррофиллитом кукеит находится в метаморфизованных бокситах Савойи (Франция), Джалаира (Казахстан).



Литиевые амфиболы представляют сегодня большую группу – 17 видов, выделенных в соответствии с действующей номенклатурой, но распространенность их очень сильно различается: холмквистит широко распространен, и ликитоподобные амфиболы в целом не являются редкими, все же прочие весьма экзотичны.

Структурное положение лития в амфиболах может быть различным. Он всегда располагается в октаэдрах, только октаэдры эти разные. В моноклинных амфиболах серии ликита и в титановом минерале деллавантураите Li находится в позициях *C*, на месте малых катионов: Mg, Fe, Al, Ti. В ромбических членах серии холмквистита и моноклинном ферриоттолините литий в количестве от 1 до 2 атомов на формулу находится в относительно крупнокатионных позициях *B*, которые при этом становятся октаэдрическими (как в жедрите). Наконец, в амфиболах серии педрицита и ферривиттакерите литий входит одновременно в позиции *B* и *C*. Педрициты – самые богатые литием амфиболы: до 3 атомов на формулу.

Амфиболы серии ликита с Li в *C*-позициях образуют изоморфные ряды со своими безлитиевыми аналогами – арфведсонитами и рибекитами, тогда как для членов группы с литием в *B*-позициях протяженные ряды с участием Li не отмечались.

Литиевые амфиболы встречаются в разных обстановках.

Подавляющее количество **холмквистита** и его аналогов с Li в позициях *B* связано с контактово-метасоматическими процессами вокруг тел редкометальных, в первую очередь сподуменовых пегматитов, залегающих в амфибол- или биотитсодержащих породах, обычно основного состава. Литиевый метасоматоз порождает здесь холмквистит иногда в пороодообразующем количестве.

Этот минерал дает серые до черных, голубые, фиолетовые или бесцветные кристаллы в виде призм или игл, часто расщепленные, собранные в пучки,

сферолиты; нередок холмквиститовый асбест. Типичным спутником

холмквистита выступает биотит, иногда кварц, турмалин, безлитиевые амфиболы.

Объекты такого типа известны на Кольском полуострове (пегматитовая зона Колмозеро – Воронья),

Восточном Саяне (Гольцовое поле), Приазовье (Радионовка), Швеции (Утё) и др.

На контакте сподуменового пегматита с мраморами на месторождении Тастыг в Туве развиты родственные холмквиститу, но более богатые литием и натрием амфиболы ряда натропедрицита.



Высоконатриевые амфиболы серии ликита с литием в С-позициях приурочены совсем к другим обстановкам: агпаитовым породам и их производным, а также обогащенным марганцем метаморфитам (гондитам). Калиевый ликит в значительном количестве встречен в ультращелочных уссингитовых и натролитовых пегматитах и гидротермалитах Ловозерского массива на Кольском полуострове. Здесь он выступает главным носителем лития.



Минералы группы **нептунита** также могут быть, наряду со слюдами и с амфиболами серии ликита, геохимически значимыми концентраторами лития в высокощелочных природных системах. Эти сложные титаносиликаты с высокоупорядоченными структурами на базе кремнекислородного каркаса широко распространены в постмагматических образованиях ряда агпаитовых комплексов – это Ловозеро и Хибины на Кольском полуострове, Илимаусак и Нарсарсук в Гренландии, Сент-Илер в Канаде, Дарай-Пиоз в Таджикистане. Эти минералы образуют крупные, сложноограненные темно-красные кристаллы в ассоциации с натролитом, анальцимом, эгирином, уссингитом, щелочными полевыми шпатами, разнообразными Ti-, Zr-, Nb-силикатами. Знаменито местонахождение нептунита в ассоциации с бенитоитом в округе Сан-Бенито в Калифорнии (США), приуроченное к зоне щелочного метасоматоза в голубых сланцах. Литий в нептунитах занимает самостоятельную октаэдрическую позицию; никакого изоморфизма для него не выявлено.



Специфическое место занимают в минералогии лития представители **группы осумилита** (миларита), которые достаточно разнообразны. Членов этой группы только с видообразующим литием известно пять, а еще два литиевых минерала – цектцерит и эмелеусит – обладают несколько другим строением, но химически и структурно родственны группе осумилита. Это тоже минералы агпаитовых пород, приуроченные в основном к дифференциатам щелочных гранитов и сиенитов. Известны они и в марганцевых метаморфитах. Согдианит выступает породообразующим минералом в крупных телах пегматитов и метасоматитов кварцевых сиенитов в щелочном массиве Дарай-Пиоз (Таджикистан), главным концентратом в них Li и Zr, а его железистый аналог сугилит дает крупные скопления в гондитах месторождений Весселс и Н'Чваннинг (ЮАР), где добывается в качестве эффектного поделочного камня.

В минералах группы осумилита литий находится в тетраэдрических позициях, но тем не менее проявляет изоморфизм с двухвалентными катионами – Zn, Mn, Fe.



Из почти двух десятков фосфатов с видообразующим литием широко распространены представители двух изоморфных рядов – **амблигонит-монтебразит** и **литофилит-трифилин**. Это ранние, высокотемпературные минералы, и их содержание в обогащенных фосфором типах редкометальных пегматитов иногда достигает порообразующего.

Они становятся важными, а иногда и главными носителями лития; в некоторых месторождениях эти минералы добывались как руда лития.

Глиноземистые фосфаты – члены ряда **амблигонит** $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ – **монтебразит** $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ распространены заметно шире.

Фтористые и гидроксильные представители ряда встречаются приблизительно с одинаковой частотой. Катионный изоморфизм в них почти не проявлен.

Это белые или светлоокрашенные минералы, визуально похожие на полевой шпат, но отличающиеся заметно большим удельным весом за счет плотной структуры; размер индивидов нередко достигает первых десятков сантиметров. Известны (преимущественно из полостей редкометально-самоцветных пегматитов штата Минас Жерайс, Бразилия) крупные хорошо ограненные бесцветные или зеленоватые кристаллы монтебразита ювелирного качества.



Амблигонит и монтебразит встречаются в очень большом количестве объектов. Их ассоциации типичны для редкометальных гранитных пегматитов: кварц, щелочные полевые шпаты, сподумен, петалит, лепидолит, мусковит, берилл, апатит, эльбаит и др.

Из минералов ряда **литофилит** $\text{LiMn}^{2+}(\text{PO}_4)$ – **трифилин** $\text{LiFe}^{2+}(\text{PO}_4)$ более распространен последний. Он и кристаллизуется в целом раньше.

Оба минерала развиты в основном в ядрах пегматитовых тел, иногда в очень большом количестве, и образуют подчас грубые кристаллы до 1 м. Литофилит окрашен обычно в розово-оранжевые или коричневатые цвета, а трифилин – в серо-зеленые. Значительные скопления трифилина вместе с другими фосфатами встречаются в пегматитах района Блэк Хиллс (Ю. Дакота, США), в пегматитовых полях Карасу, Кырк-Булак (Туркестанский хр., Киргизия), Хагендорф (Бавария, Германия), Уайт Пикачо (Аризона, США) и др. Литофилит обычен для пегматитов Калбы (В. Казахстан), Вишняковского поля (В. Саян), Вороньих тундр (Кольский п-ов) и др.



Минералы обоих рядов легко изменяются под действием гидротермальных растворов, давая начало большой серии позднепегматитовых фосфатов, главным образом водных, большая часть которых лития уже не содержит. Интересны начальные стадии процесса гипергенного изменения минералов ряда литиофилит – трифилин, имеющих структуру оливина, но с упорядоченным расположением Li и двухвалентных катионов: Mn или Fe. Постепенное окисление Mn^{2+} и Fe^{2+} до трехвалентных форм сопровождается выносом соответствующей по заряду части лития с превращением литиофилита или трифилина в сиклерит или феррисиклерит – тоже оливиноподобных по структуре минералов со смешанным двух- и трехвалентным марганцем или железом и остаточным Li:

литофилит $LiMn^{2+}(PO_4) \rightarrow$ **сиклерит** $Li_{1-x}(Mn^{3+}_x Mn^{2+}_{1-x})(PO_4) + xLi^+$

трифилин $LiFe^{2+}(PO_4) \rightarrow$ **феррисиклерит** $Li_{1-x}(Fe^{3+}_x Fe^{2+}_{1-x})(PO_4) + xLi^+$

Процесс завершается полным окислением Mn и Fe до трехвалентного состояния и окончательным выносом лития:

формируются пурпурит $Mn^{3+}(PO_4)$ или гетерозит $Fe^{3+}(PO_4)$, соответственно.

Криолитионит $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{LiF}_4]_3$ – фторалюминат с гранатовой структурой, где роль кремнекислородных тетраэдров, характерных для обычных гранатов, выполняют тетраэдры LiF_4 . Здесь литий выступает не как крупных катион, а как главный анионообразователь. Минерал встречается в пегматитах и метасоматитах щелочных гранитов, насыщенных фтором, вместе с криолитом и другими фторалюминатами. Крупные обособления криолитионита были встречены во фторалюминатном гнезде в Криолитовой копи Ильменских гор (Ю. Урал) и в криолитовом месторождении Ивигтут в Южной Гренландии.

Неожиданным оказалось обнаружение лития в качестве главного катиона у двух полиморфных модификаций природного соединения с идеализированной формулой LiTa_3O_8 , получивших названия **лителиотантит** и **лителиоводжинит**. Эти танталаты встречены в редкометальных гранитных пегматитах Калбы (В. Казахстан) и Маноно (ДР Конго).

