

УДК 549.057'651

МИНЕРАЛОГИЯ

В. Л. БОРУЦКАЯ

СИНТЕЗ РУБИДИЕВЫХ И ЦЕЗИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 X 1974)

Калиевые полевые шпаты из редкометальных гранитных пегматитов нередко содержат высокие количества рубидия (до 3 вес. %) и десятые доли процента цезия. Считалось, что максимальные содержания рубидия связаны с моноклинными полевыми шпатами; в связи с этим существует мнение (^{1, 2}), что крупный катион рубидия оказывает стабилизирующее влияние на процесс упорядочения кремния и алюминия в полевошпатовой структуре и что, следовательно, максимальные микроклины не перспективны на рубидий.

В последнее время нами были обнаружены высокие содержания рубидия и в триклинных калиевых полевых шпатах*.

В природных альбитах из редкометальных гранитных пегматитов редкие щелочи являются постоянной примесью, но их содержания не превышают соответственно десятых и сотых долей процента.

Чисто рубидиевый полевой шпат был многократно синтезирован разными исследователями (³⁻⁵), но во всех случаях в лабораторных условиях получалась только моноклинная, неупорядоченная его модификация; триклинный рубидиевый полевой шпат в подобных условиях не образуется. Цезиевый же полевой шпат вообще получить не удавалось, и Р. М. Баррер и Н. Макколлум (³) высказали мнение, что радиус цезия слишком велик для структуры полевого шпата и что такое соединение было бы неустойчивым.

Поэтому представлялось интересным попытаться получить рубидиевые и цезиевые полевые шпаты различного структурного состояния путем замещения калия и натрия на рубидий и цезий в щелочных полевых шпатах.

В качестве исходных образцов были взяты природный максимальный микроклин (№ 1667) и сахаровидный альбит из Хибинского щелочного массива (из коллекции Б. Е. Боруцкого); санидин и высокий альбит были синтезированы нами в гидротермальных условиях при температуре 600° С и давлении 1000 кг/см² из гелей соответствующего состава.

Образцы, растертые в пудру, смешивали с десятикратным по весу количеством соли RbCl или CsCl, помещали в закрытые платиновые тигли и нагревали до температуры 850° для рубидиевых солей и 800° для цезиевых солей непрерывно в течение 105 час. Выбор температуры опытов определялся температурой плавления соли и ее летучестью.

После опытов образцы обязательно закаляли, так как при медленном охлаждении образующиеся рубидиевые полевые шпаты превращаются в рубидиевый лейцит, а цезиевые — в поллукит.

Исходные образцы и продукты, полученные в ходе опытов, с целью диагностики и рентгенометрического изучения были сняты на дифрактометре УРС-50ИМ, на Fe-излучении в интервале углов 2 θ 25–40°, при скорости вращения головки гониометра 0,5°/мин (образец вращался).

* По этому вопросу подготовлена специальная статья.

Щелочи определяли методом фотометрии пламени после тщательной отмывки продуктов опытов (аналитик С. Л. Родина).

Результаты опытов показывают, что во всех исходных образцах замещение калия и натрия на рубидий дошло практически до конца и получены чисто рубидиевые конечные члены ряда. При замещении санидина и высокого альбита образовались рубидиевые полевые шпаты с одинаковыми межплоскостными расстояниями (табл. 1).

Рубидиевый полевой шпат с такими же межплоскостными расстояниями был синтезирован нами и из гелей соответствующего состава в гидротермальных условиях. Продукты синтеза имели характерные для полевых шпатов шестиугольные уплощенные пластинки (рис. 1).

d_{201} рубидиевых полевых шпатов, полученных из санидина, высокого альбита и синтезированного из гелей, соответственно равно 4,345; 4,341 и 4,342 Å, что соответствует практически чистому $RbAlSi_3O_8$. Величина эта трудно измеряется, так как интенсивность отражения 201 рубидиевого полевого шпата во много раз меньше, чем калиевого и альбита. Эти данные близки к величине 4,344 Å, рассчитанной нами для d_{201} из параметров элементарной ячейки, приведенных для рубидиевого полевого шпата М. Гелис и М. Гасперин ⁽⁴⁾.

Для тех же образцов d_{130} соответственно равно 3,812; 3,814 и 3,812 Å, а d_{131} 3,014; 3,019 и 3,014 Å, что близко к величине 3,811 и 3,010 по М. Гелис и М. Гасперин. Эти отражения оказались перасщепленными, что указывает на принадлежность их к моноклинному полевому шпату.

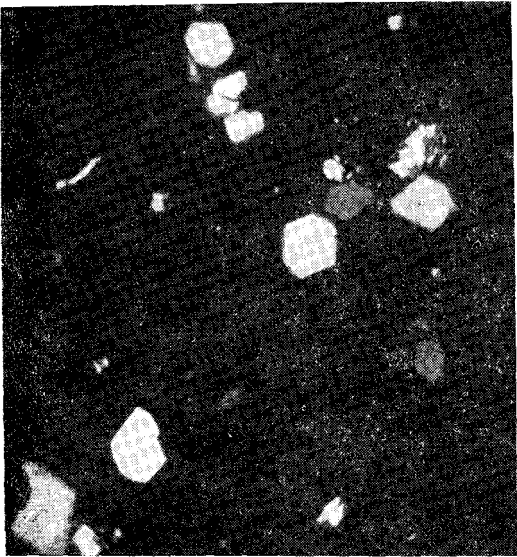


Рис. 1. Шестиугольные пластинки рубидиевого полевого шпата

Таблица 1

Межплоскостные расстояния неупорядоченных полевых шпатов

<i>hkl</i>	Санидин исходный $KAlSi_3O_8$		Рубидиевый санидин $RbAlSi_3O_8$		Цезиевый санидин $CsAlSi_3O_8$	
	d_a , Å	<i>I</i> *	d_a , Å	<i>I</i>	d_a , Å	<i>I</i>
201	4,2387	12	4,345	3	Д. о. **	
111	3,938	5	3,962	2		
130	3,787	30	3,812	33		13
131	3,620	6	3,634	12	3,654	8
112	3,457	18	3,468	33	3,480	15
220, 040	3,321	22	3,385	34	—	
202	3,287	16	3,336	12	3,349	6
002	3,221	30	3,227	36	3,252	6
131	2,999	18	3,014	30	3,039	12
222, 041	2,903	14	2,909	18	2,905	7

* За величину 100 мы приняли интенсивность отражения 002 исходного микроклина; все отражения других полевых шпатов оценивались по отношению к этой величине.
 ** Диффузное отражение.

При замещении микроклина и природного альбита (низкого) также получены одинаковые рубидиевые полевые шпаты, рефлексы 131 и 130 которых расщеплены, что указывает на принадлежность их к триклинной упорядоченной модификации (табл. 2). Рентгеновская триклинность их (по отношению к $\Delta\rho$ максимального микроклина) соответственно равна 0,85 и 0,91 по рефлексам 131—131 и 130—130. Отражения 201 очень слабы и также соответствуют их значению для чисто рубидиевого полевого шпата.

Таблица 2
Межплоскостные расстояния упорядоченных
полевых шпатов

<i>hkl</i>	Микроклин исходный $KAlSi_3O_8$		Рубидиевый микроклин $RbAlSi_3O_8$	
	d_α , Å	<i>I</i>	d_α , Å	<i>I</i>
201	4,238	10	4,339	1—2
111	3,925	7	3,968	3
130	3,829	11	3,856	13
130	3,718	9	3,742	6
131	3,654	4	3,666	12
221, 131	3,582	6	3,593	12
112	3,482	12	3,496	32
220	3,373	18	3,435	14
202	3,296	12	3,338	24
220, 002, 040	3,246	100	3,255	100
131	3,029	12	3,056	18
131	2,953	8	2,980	9
022, 041, 222	2,906	7	2,927	10
132	2,783	6	2,788	4
311, 132	2,759	6	2,766	4

Как видно из приведенных таблиц, полученные нами рубидиевые полевые шпаты отличаются от калиевых по интенсивностям отражений.

Иначе прошел ионный обмен калия и натрия в тех же исходных образцах на цезий. В сандине и высоком альбите произошло полное замещение на цезий, и получены чисто цезиевые полевые шпаты, имеющие одинаковые межплоскостные расстояния (см. табл. 1). Соединения эти моноклинные, а отражение 201 имеет вид диффузного слабо выраженного пика, измерить который не удалось.

В микроклин и природном альбите замещение за время опытов прошло лишь частично, и образовались микроклин состава $(K_{0,93}Cs_{0,07})AlSi_3O_8$ и альбит $(Na_{0,92}Cs_{0,08})AlSi_3O_8$. Структуры их, судя по рентгеновским данным, полностью сохранились.

Для всех исходных и полученных полевых шпатов были определены показатели преломления (табл. 3). Как видно из приведенных данных, показатели преломления при замещении калия на рубидий и особенно на цезий увеличиваются.

Таблица 3

Показатели преломления полевых шпатов

Показатель преломления	Неупорядоченные ПШ (моноклинные)			Упорядоченные ПШ (триклинные)	
	$KAlSi_3O_8$	$RbAlSi_3O_8$	$CsAlSi_3O_8$	$KAlSi_3O_8$	$RbAlSi_3O_8$
n_p	1,519	1,520	1,540	1,514	1,519
n_g	1,525	1,527	1,547	1,521	1,526

Таким образом, путем ионного замещения калия и натрия на рубидий в расплавах нам удалось получить не только моноклинную, известную ранее, но и триклинную модификацию рубидиевого полевого шпата, что противоречит представлениям В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцева ⁽²⁾ о стабилизации неупорядоченного структурного состояния полевых шпатов при вхождении в них рубидия.

Таким свойством, по-видимому, мог бы обладать цезий, который входит в упорядоченную структуру полевого шпата, как показывают наши опыты, сравнительно в небольшом количестве. Однако в природных образцах его содержания не превышают 0,2%, что едва ли может влиять на структурное

состояние полевых шпатов. Сохранение моноклинной модификации, видимо, связано не с кристаллохимическими, а с геохимическими и термодинамическими факторами.

Чисто рубидиевые и цезиевые полевые шпаты в природе не известны. Если в каких-то благоприятных условиях они бы и образовались, то при охлаждении не сохранились бы, а распались на рубидиевый лейцит и поллунит.

Калиевые полевые шпаты из редкометальных гранитных пегматитов, обогащенных рубидием и цезием, содержат сравнительно небольшое количество этих щелочей. Это, вероятно, связано с тем, что с понижением температуры изоморфная емкость калиевых полевых шпатов по отношению к рубидию и цезию значительно снижается⁽⁶⁾. Освобождающийся при этом рубидий, как имеющий близкий к калию радиус, рассеивается в других калиевых минералах пегматитов, а цезий, не обладающий таким свойством, выделяется в виде самостоятельного минерала — поллунита.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов
Москва

Поступило
21 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Гордиенко, И. Е. Каменцев, Минералогия и геохимия, в. 2 (1967). ² В. В. Гордиенко, И. Е. Каменцев, Геохимия, № 4 (1967). ³ R. M. Barrer, N. McCollum, J. Chem. Soc., 1953, 4029. ⁴ M. Ghelis, M. Gasperin, C. R., v. 274, № 22 (1970). ⁵ M. Ghelis, M. Lagache, Bull. Soc. franc. mineral., v. 95, № 1 (1972). ⁶ Н. Ф. Челищев, В. Л. Боруцкая, Геохимия, № 3 (1972).