АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Вып. 25

Труды Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана

1976

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов

В. Л. БОРУЦКАЯ, Ю. И. ФИЛИППОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РУБИДИИ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Наиболее высокие концентрации редких щелочей в калиевых полевых шпатах характерны для редкометальных гранитных пегматитов. Содержание в них рубидия часто достигает 0,5-1,0%, цезия - сотые доли процента. Отмечались и более высокие содержания. Например. полевые шпаты одной из редкометальных провинций Северо-Западной части СССР содержат 1,5-3,5% рубидия (Боровик-Романова, Калита, 1958; Гордиенко, Каменцев, 1967). При этом высокие содержания редких щелочей отмечались только в моноклинных калиевых полевых шпатах (ортоклазах). На основании этого В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцев сделали заключение, что крупные катионы рубидия и цезия оказывают стабилизирующее влияние на процесс упорядочения Si и Al в структуре полевых шпатов. Отсюда следовал вывод, что наиболее высоких концентраций редких щелочей можно ожидать только в моноклинных калиевых полевых шпатах, в то время как триклинные микроклины неперспективны на обнаружение в них высоких содержаний рубилия.

При изучении одного из редкометальных месторождений Сибири нами так же были обнаружены высокие содержания рубидия в калиевых полевых шпатах (до 2,5%). Интересной отличительной особенностью этих полевых шпатов является принадлежность их к максимально упорядоченной модификации — микроклину.

Минералого-геохимическая характеристика этих пегматитовых тел дана в ранее опубликованных статьях (Филиппова, 1970, 1971). Поэтому в данной работе мы лишь кратко повторим их характерные особенности.

Пегматитовые тела месторождения вытянуты узкой полосой в субмеридиональном направлении вдоль крупного регионального нарушения и сконцентрированы на четырех участках: Северном, Центральном, Южном и Юго-Восточном. Жилы в своем большинстве крутопадающие (50—80°). Они имеют сложную морфологию, сильно ветвятся и часто сгруппированы в серии. Их внутреннее строение характеризуется незакономерным чередованием минеральных комплексов, которые часто бывают плохо раздифференцированы между собой. Наиболее широко развиты в жилах следующие три минеральных комплекса: 1) тонкокристаллический сподумен-кварц-альбитовый, 2) средне- и крупнокристаллический альбит-кварц-сподумен-микроклиновый, 3) мелкозернистый кварц-альбитовый.

Учитывая генетические взаимоотношения между этими комплексами и их геохимическую специализацию, можно предположить близкое время кристаллизации первых двух комплексов, с некоторым запаздыванием альбит-кварц-сподумен-микроклинового. Мелкозернистый кварцальбитовый агрегат является самым поздним по времени выделения, так как корродирует оба сподуменоносные комплексы и содержит в себе реликты их минералов.

Калиевый полевой шпат распространен во всех трех комплексах и наиболее характерен для альбит-кварц-сподумен-микроклинового (до 30%). На основе парагенетической принадлежности и наблюдаемых пересечений намечаются четыре генерации калиевого полевого шпата: 1) генерация I — из тонкокристаллического комплекса, представленная светло-серыми ксеноморфными зернами размером от первых мм до 1-1,5 см; 2) генерация II — из средне- и крупнокристаллического комплекса, представленная изометричными или удлиненными выделениями серого цвета от 3-4 см до 15-20 см в длину, редко до 50-60 см; 3) генерация III — из мелкозернистого кварц-альбитового комплекса, образующая изометричные белые кристаллы с матовым блеском, размером 1-3 см в поперечнике. При замещении кварц-альбитовым агрегатом средне- и крупнокристаллического комплекса наблюдается частичное осветление серого полевого шпата-II с образованием белых фарфоровидных участков. Известны также пересечения по трещинам серой разности белой.

Самой поздней (генерация IV) является адуляровидная разновидность полевого шпата, образующая тонкие прожилки, секущие все ранее указанные комплексы.

Для исследования калиевый полевой шпат отбирался из различных участков всех представительных жил месторождения, преимущественно из средне- и крупнокристаллического комплекса. Были отобраны также единичные образцы I, III и IV генераций.

По трем разрезам разных жил были взяты образцы полевого шпата II по мощности пегматитового тела: со стороны висячего и лежачего боков и из центральной части.

Образцы дробились до фракции 0,5—0,25 мм, очищались от примесей под бинокулярной лупой и анализировались на содержания щелочей методом фотометрии пламени (лаборатория физико-химических методов исследования ИМГРЭ). Полученные данные представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, содержания рубидия и цезия в калиевых полевых шпатах из жил всех четырех участков колеблются в широких пределах. Максимальные содержания этих элементов обнаружены в полевых шпатах из поллуцитоносных участков жил. Содержание рубидия в полевом шпате выше 1% и содержание цезия в нем более 0,16— 0,17% может служить поисковым признаком на поллуцит для данного месторождения (Филиппова, 1971).

Наиболее высокие содержания рубидия установлены в полевых шпатах из приконтактовых участков жил (обр. 26, 26б, 27, 34a, 35, 35б).

Из сравнения содержаний рубидия и цезия в полевых шпатах разных генераций (обр. 33—33в) следует, что наиболее богата редкими щелочами генерация II, а генерация IV — самая бедная.

Снижение содержания рубидия в полевых шпатах поздних генераций, видимо обусловлено уменьшением их изоморфной емкости по отношению к рубидию с понижением температуры (Челищев, Боруцкая, 1972).

Для характеристики структурного состояния образцы калиевых полевых шпатов с различным содержанием рубидия были изучены рентгеновскими и оптическими методами. Рентгеновские измерения проводились на дифрактометре УРС-50И, на Fe-излучении, при скорости вращения головки гониометра 0,5 град/мин, IV постоянной времени, в интервале углов 20 25—40°.

| Содержание щелочных металлов, рентгеновская и оптическая характеристика калиевых полевых шпатов | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|------|----|-------|----|----|---------|----|----|
| №№ п/п | Характеристика полевого шпата | Na K | | Li | Rb | Cs | <i>d</i> ₂₀₁ | Δp | 2V | (010) | | | 上 (001) | | |
| | | | K | | | | | | | Ng | A | В | Nm | A | В |
| Северный участок | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Генерация II | 0,91 | 11,25 | 0,018 | 0,240 | 0.014 | | | 1 | 1 | | 1 | l | 1 | 1 |
| 2 | | 1,04 | 10,90 | 0,003 | 0,280 | 0,035 | | | | | | | | | |
| 3 | | 0,85 | 11,62 | 0,007 | 0,232 | 0,064 | | | | | | | | | |
| 4 | | 0,73 | 11,94 | 0,021 | 0,419 | 0,039 | | | - | | | | | | |
| 5 | | 1,10 | 11,83 | 0,003 | 0,677 | 0,120 | | | | | | | | | |
| 6 | | 0,87 | 11,17 | 0,068 | 0,945 | 0,163 | 4,2419 | 0,93 | | | | | | | |
| 7 | | 0,83 | 10,52 | 0,025 | 1,390 | 0,322 | 4,2428 | 0,93 | 77 | 13 | 45 | 62 | 13 | 87 | 78 |
| Центральный участок | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | Генерация II | 0,97 | 11,44 | 0,004 | 0,500 | 0,033 | 1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | | 0,95 | 9,06 | 0,031 | 0,642 | 0,023 | | | | | | | | | |
| 10 | | 0,82 | 10,90 | 0,034 | 0,824 | 0,091 | | | | | | | | | |
| 11 | | 0,75 | 11,00 | 0,069 | 0,800 | 0,042 | | | | | | | | | - |
| 12 | | 0,91 | 9,82 | 0,054 | 0,727 | 0,313 | 4,2356 | 0,95 | 81 | 19 | 32 | 68 | 24 | 82 | 67 |
| 13 | | 1,13 | 10,81 | 0,007 | 0,730 | 0,162 | | | | | | | | | |
| 14 | | 1,12 | 10,55 | 0,065 | 1,090 | 0,290 | | | | | | | | | |
| 15 | Генерация II | 0,89 | 9,30 | 0,007 | 1,460 | 0,020 | 4,2419 | 0,81 | | | | | | | |
| 15a | Генерация III | 1,14 | 9,95 | 0,004 | 0,477 | 0,020 | | | | | | | | 1 | |
| 16 | Генерация II | 0,92 | 10,62 | 0,064 | 1,660 | 0,083 | l l | | l | | | | | | |
| Южный участок | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | Генерация II | 1,26 | 12,10 | 0,004 | 0,256 | 0,035 | Не опр. | 0,95 | 1 | l | | | | |] |
| 18 | | 1,15 | 8,30 | 0,030 | 0,295 | 0,006 | | | | | | | | | |
| 19 | | 1,29 | 12,10 | 0,000 | 0,550 | 0,045 | 4,2324 | 0,95 | | | | | | | |
| 20 | | 0,87 | 11,10 | 0,019 | 0,682 | 0,025 | 4,2419 | 0,97 | | | | | | | |
| 24 | | 0,63 | 11,46 | 0,014 | 0,734 | 0,125 | | | | | | | | | |
| 22 | | 1,34 | 10,49 | 0,008 | 0,810 | 0,450 | - | | | | | | | | |

Таблица 1

| 23 | | 0,72 | 10,93 | 0,018 |
|-----|------------------|------|--------|-------|
| 24 | | 0,60 | 12,00 | 0,020 |
| 25 | | 0,86 | 11,20 | 0,026 |
| | Генерация II: | | | |
| 26 | из висячего бока | 0,79 | 10,82 | 0,030 |
| 26a | центр. часть | 0,82 | 10,45 | 0,038 |
| 266 | лежачий бок | 0,77 | 11,22 | 0,018 |
| 27a | висячий бок | 0,74 | 11,60 | 0,023 |
| 27 | центр. часть | 0,79 | 11,22 | 0,034 |
| 276 | лежачий бок | 1,04 | 11,82 | 0,020 |
| 28 | Генерация II | 0,77 | 10,670 | 0,019 |
| | | | | |
| 29 | Генерация II | 0,60 | 12,95 | 0,003 |
| 29a | Генерация III | 0,31 | 12,95 | 0,001 |
| 30 | Генерация II | 0,95 | 11,95 | 0,015 |
| 31 | | 1,42 | 11,90 | 0.013 |
| 32 | | 1.13 | 12,10 | 0.022 |
| 33 | Генерация I | 4,80 | 8,70 | 0,017 |
| 33a | Генерация II | 0,89 | 11,06 | 0,001 |
| 33б | Генерация III | 1,08 | 10,02 | 0,020 |
| 33в | Генерация IV | 0,65 | 11,90 | 0,005 |
| | Генерация II: | | | |
| 34 | из центр. части | 0,83 | 11,05 | 0,023 |
| 34a | лежачего бока | 0.85 | 11,62 | 0,010 |
| | Генерация II: | | | , |
| 35 | из вис. бока | 0,90 | 12,00 | 0.036 |
| 35a | центр. части | 0.85 | 10.05 | 0,034 |
| 356 | лежачего бока | 0.70 | 11.60 | 0.048 |
| | Генерация II: | ., | | ., |
| 36 | из шлиров | | | |
| | гранит. массивов | 0,73 | 10,53 | 0,002 |
| 37 | » | 1,20 | 16,05 | н.о. |
| | | | | |

| 1,020 | 0,243 | | | [| i | | | - | | | |
|-----------------------|-------|--------|------|----|----|----|-----|----|----|----|--|
| 1,310 | 0,231 | 4,2487 | 0,87 | 78 | 21 | 29 | 72 | 15 | 85 | 76 | |
| 1,330 | 0,270 | 4,2482 | 0,98 | | | | - | | | | |
| | | | | | | | | | | - | |
| 1,320 | 0,220 | 4,2577 | 0,91 | | | | | | | | |
| 1,250 | 0,220 | 4,2577 | 0,91 | 77 | 12 | 48 | 57 | 11 | 86 | 72 | |
| 1,580 | 0,200 | 4,2451 | 0,91 | 79 | | | 1 | | | | |
| 0,940 | 0,140 | 4,2387 | 0,85 | | | | | | - | | |
| 0,810 | 0,160 | 4,2324 | 0,86 | 82 | 19 | 31 | 67 | 17 | 84 | 73 | |
| 0,730 | 0,110 | | | 72 | | | | | | | |
| 1,620 | 0,214 | | | | l | | | | | | |
| Эго-Восточный участок | | | | | | | | | | | |
| 0,480 | 0,045 | 4,2293 | 0,94 | | | | | | l | | |
| 0,250 | 0,001 | 4,2293 | 0,94 | | | | | | | | |
| 0,937 | 0,033 | 4,2387 | 0,85 | 78 | 12 | 43 | 60 | 7 | 87 | 83 | |
| 1,670 | 0,259 | 4,2418 | 0,80 | 83 | 18 | 34 | 65 | 17 | 87 | 74 | |
| 1,780 | 0,290 | 4,2451 | 0,87 | 84 | 20 | 30 | 66 | 9 | 85 | 84 | |
| 0,860 | 0,148 | 4,2387 | 0,91 | | | | | | | | |
| 1,940 | 0,283 | 4,2451 | 0,95 | 79 | 19 | 34 | 69 | 12 | 86 | 78 | |
| 1,588 | 1,320 | 4,2451 | 0,95 | 78 | | | | | | | |
| 0,581 | 0,042 | 4,2414 | 0,85 | 78 | 10 | 44 | 64 | 13 | 82 | 78 | |
| | | | | | | | | | | | |
| 1,990 | 0,276 | | | | _ | | | | | | |
| 2,137 | 0,276 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| 2,160 | 0,220 | 4,2419 | 0,90 | 78 | 17 | 37 | 66 | 15 | 89 | 78 | |
| 1,950 | 0,239 | 4,2482 | 0,97 | 77 | 21 | 34 | 70 | 14 | 90 | 77 | |
| 2,520 | 0,320 | 4,2482 | 0,93 | 81 | 19 | 36 | 65 | 12 | 87 | 79 | |
| | | | | | | | | | | | |
| 0 500 | 0.000 | 1 9/47 | 0.05 | | | | | | | | |
| 0,730 | 0,200 | 4,2414 | 0,85 | 50 | | | - 1 | | | 00 | |
| 0,195 | 0,036 | 4,2262 | 0,95 | 79 | 23 | 32 | 71 | 9 | 82 | 89 | |
| | | | | | | | | | | | |



Величина рентгеновской триклинности (Др) оценивалась по расщеплению отражений 131 и 131 (Goldsmith, Laves, 1954). Рассмотрение полученных нами данных показывает, что все изученные калиевые полевые шпаты имеют очень высокую степень рентгеновской триклинности, равную 0,80—1,00.

Оптические измерения проводиконоскопическим методом в ЛИСЬ шлифах, ориентированных \perp [100]. Определялась величина угла оптических осей 2V и полная ориентиоптической индикатрисы ровка (табл. 1). Величина 2V и угол Ng: : 🔟 (010), как известно, являются структурно-чувствительными KOHстантами (Марфунин, 1962); угол оптических осей для микроклина с максимальным Si-Al упорядочением в структуре составляет 83,5° величина Ng ⊥ (010) равна 18,5°, а вели-чина Nm ⊥ (001) равна 12°. Проведенные нами оптические измерения показывают, что все полевые шнаты имеют большие углы оптических осей и ориентировку оптической индикатрисы, характерную для микроклинов, то есть они относятся к максимально упорядоченной модификации.

Для количественной оценки входящего в микроклин рубидия и цезия образцы с высоким содержанием этих элементов снимались на микроанализаторе «Камека» (аналитик А. И. Цепин, ИГЕМ). Полученные данные говорят о том, что почти весь рубидий распределен в структуре калиевого полевого шпата и не входит в альбит (рис. 1). Изоморфная емкость микроклина в отношении цезия не превышает 0,2%. При большем его содержании устанавливается собственно цезиевый минерал — поллуцит, который образует очень мелкие вкрапленники (рис. 2).

Рис. 1. Сканирование в рентгеновских лучах

 $a - K_{k\alpha}$; $\delta - Na_{k\alpha}$; $s - Rb_{k\alpha}$

Рис. 2.

- a форма частиц поллуцита в калиевом полевом шпате (снято в поглощенных электронах); δ — сканирование в рентгеновских лучах CsL_a
- 128

Содержание натрия в изученных образцах колеблется в среднем от 0,6 до 1%. В шлифах отчетливо видно, что в калиевых полевых шпатах постоянно наблюдаются пертиты распада. Альбитовая фаза отчетливо фиксируется и на дифрактограммах. Содержание натровой составляющей в твердом растворе полевого шпата определяется по величине $d_{\overline{201}}$. В нашем случае она должна зависеть от содержания изоморфного рубидия в полевом шпате (Orville, 1967). Недавно нами впервые был синтезирован чисто рубидиевый микроклин (Боруцкая, 1975) и было определено его значение $d_{\bar{2}01}$, равное 4,339 Å ($d_{\bar{2}01}$ для природного микроклина равно 4,228 Å). На основании этого мы построили приблизи-



тельную диаграмму зависимости d_{201} микроклина от содержания в нем рубидия (рис. 3).

Рассчитанные величины d201 для полевых шпатов данного месторождения имеют повышенные значения, что, помимо обычной зависимости от соотношения калия и натрия, определяется присутствием значительного количества рубидия. Натрий в твердом растворе калиевой фазы не содержится.

Таким образом, в процессе фазового распада твердого раствора натрий выделяется из него быстрее, чем рубидий, обладающий более близкими кристаллохимическими свойствами к калию, чем натрий.

Проведенные исследования показывают, что повышенные содержания рубидия наблюдаются не только в моноклинной, неупорядоченной модификации калиевого полевого шпата, но и в максимально упорядоченной модификации — микроклине. Таким образом, рубидий не оказывает стабилизирующего влияния на процесс упорядочения структуры калиевых полевых шпатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Боровик-Романова Г. Ф., Калита Е. Д. О цезиево-рубидиевом микроклин-пертите и распространении в нем редких щелочных металлов.— Геохимия, 1958, № 2.
- Боруцкая В. Л. Синтез рубидиевых и цезиевых полевых шпатов различного структурного состояния.— ДАН СССР 1975, 222, № 4.
- Гордиенко В. В., Каменцев И. Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочивания структуры капроиссе упорядочлания структури на лиевых полевых шпатов. — Сб. «Минера-логия и геохимия», вып. 2. Л., 1967. Марфунин А. С. Полевые шпаты — фазо-
- вые взаимоотношения, оптические свойгеологическое распределение.ства, Труды ИГЕМ, 1962, вып. 78. Филиппова Ю. И. Новый парагенетиче-

ский тип тантал-цезиевых пегматитов.-ДАН СССР, 1970, 192, № 5.

- Филиппова Ю. И. Геохимия редких элементов в слабо дифференцированных поллуцитоносных пегматитах Сибири.— Сб. «Пегматитовые редкометальные месторождения», Изд. ИМГРЭ, 1971, вып. 4.
- Челищев Н. Ф., Боруцкая В. Л. О зависимости обменной емкости от степени упорядочения калиевых полевых шпатов в надкритических условиях.-- Гео-
- химия, 1972, № 3. Goldsmith J. R., Laves F. The microclinesanidine stability relations.— Geochim., Cosmochim. Acta, 1954, 5.
- Orville Ph. M. Unit-cell parameters of the Microcline low Albite and the Sanidine-high Albite solid solution series .--Amer. Miner., 1967, 52.

9 Новые данные, сып. 25