

Минералогия литофильных редких элементов

ЦЕЗИЙ и РУБИДИЙ

И.В. Пеков

Цезий и рубидий не обладают столь разнообразной минералогией, как бериллий или литий, но именно на их примере очень хорошо видны многие закономерности поведения редких металлов, связь тонких особенностей кристаллохимии минералов с поведением элементов (генетическая кристаллохимия), механизмами их концентрирования.

Цезий и рубидий были открыты методом спектрального анализа Р.В. Бунзеном и Г.Р. Кирхгоффом и получили свои названия по цвету характерных линий в оптическом спектре: *rubidus* – красный, *caesius* – небесно-голубой (лат.). Цезий – первый химический элемент, открытый этим методом. Он был установлен в 1860 году при анализе вод Бад-Дюркхаймского источника (Германия).

В 1861 году изучение состава лепидолита привело к открытию рубидия.

Применение цезия и рубидия

Оба элемента, особенно цезий, широко применяются в фотоэлементах и фотоумножителях (сплавы). Иодид цезия используется в сцинтилляторах для детекторов ионизирующих излучений и является оптическим материалом (приборы ночного видения и др.).

Цезий – теплоноситель в атомных реакторах и турбоэнергетических установках.

Эффективные катализаторы в синтезе аммиака, серной кислоты (Cs), в органическом синтезе – бутадиена, бутанола, муравьиной кислоты и др.

Радиоактивный ^{137}Cs применяется в гамма-дефектоскопии и радиоизотопных источниках тока.

Цезий и рубидий используются в электронике, радиотехнике, рентгентехнике, медицине.

Электронная конфигурация:

рубидий – $[\text{Kr}]5s^1$

цезий – $[\text{Xe}]6s^1$

Соответственно, они образуют только одновалентные катионы: Rb^+ и Cs^+ .

По содержанию в земной коре рубидий и цезий различаются в 50 раз:

кларк Rb – 15×10^{-3} мас.%,

кларк Cs – 0.3×10^{-3} мас.%.

Рубидий, цезий и литий в геохимии нередко объединяются под названием «редкие щелочные металлы», в отличие от петрогенных щелочных металлов – натрия и калия.

Некоторые черты геохимического поведения Li, Rb и Cs близки.

Главная интересующая нас в приложении к минералогии общая особенность их геохимии заключается в том, что все три элемента наиболее эффективно концентрируются в гранитных пегматитах, в первую очередь редкометальных, в меньшей степени – в редкометально-самоцветных, и в еще меньшей, но все равно ощутимо – в иных типах гранит-пегматитов.

Однако, цезий и рубидий сильно отличаются от лития по свойствам, как в элементарном виде, так и в соединениях. Соответственно, и по своей кристаллохимической роли в минералах литий обнаруживает принципиальные отличия от рубидия и цезия. В первую очередь это связано с огромной разницей в ионных радиусах: так, для КЧ=6 и КЧ=8 ионные радиусы Li^+ составляют 0.76 и 0.92, Rb^+ 1.52 и 1.61, а Cs^+ 1.67 и 1.74 Å. Отметим при этом, что литий в структурах минералов не входит в позиции, характеризующиеся КЧ=8 (его координация – тетраэдрическая или октаэдрическая), а рубидий и цезий – в позиции с КЧ=6: для них наиболее типичны полиэдры от восьми- до двенадцативершинных (у цезия обычные значения КЧ = 9–12).

Соответственно, Rb^+ и Cs^+ намного отличаются по силе (степени ионности) образуемых ими химических связей от Li^+ . Всё это обеспечивает им принципиально разную структурную роль в минералах. Таким образом, при наличии явно выраженного сходства в геохимическом поведении цезия, рубидия и лития кристаллохимического родства между последним и двумя первыми нет.

В то же время, кристаллохимические «взаимоотношения» цезия и рубидия с калием и натрием достаточно сложны и интересны.

Цезий можно назвать «самым металлическим металлом», существующим в природе (поскольку франций – единственный еще более «металлический» металл – геохимии, по сути, не имеет).

Атом и ион цезия обладают самыми большими радиусами. Cs^+ характеризуется и самым низким среди катионов, участвующих в процессах, протекающих в земной коре, ионным потенциалом – отношением заряда к радиусу.

Цезий – элемент с самым большим атомным и, соответственно, молярным объемом: $70.0 \text{ см}^3/\text{моль}$. Немного отстает от него и рубидий: $55.9 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это обуславливает их необыкновенно низкую для металлов с такими большими атомными номерами плотность: у Cs 1.90 , у Rb 1.53 г/см^3 . Температуры плавления Cs и Rb составляют, соответственно, 28.4 и 39.5°C .

Кривая атомных объемов

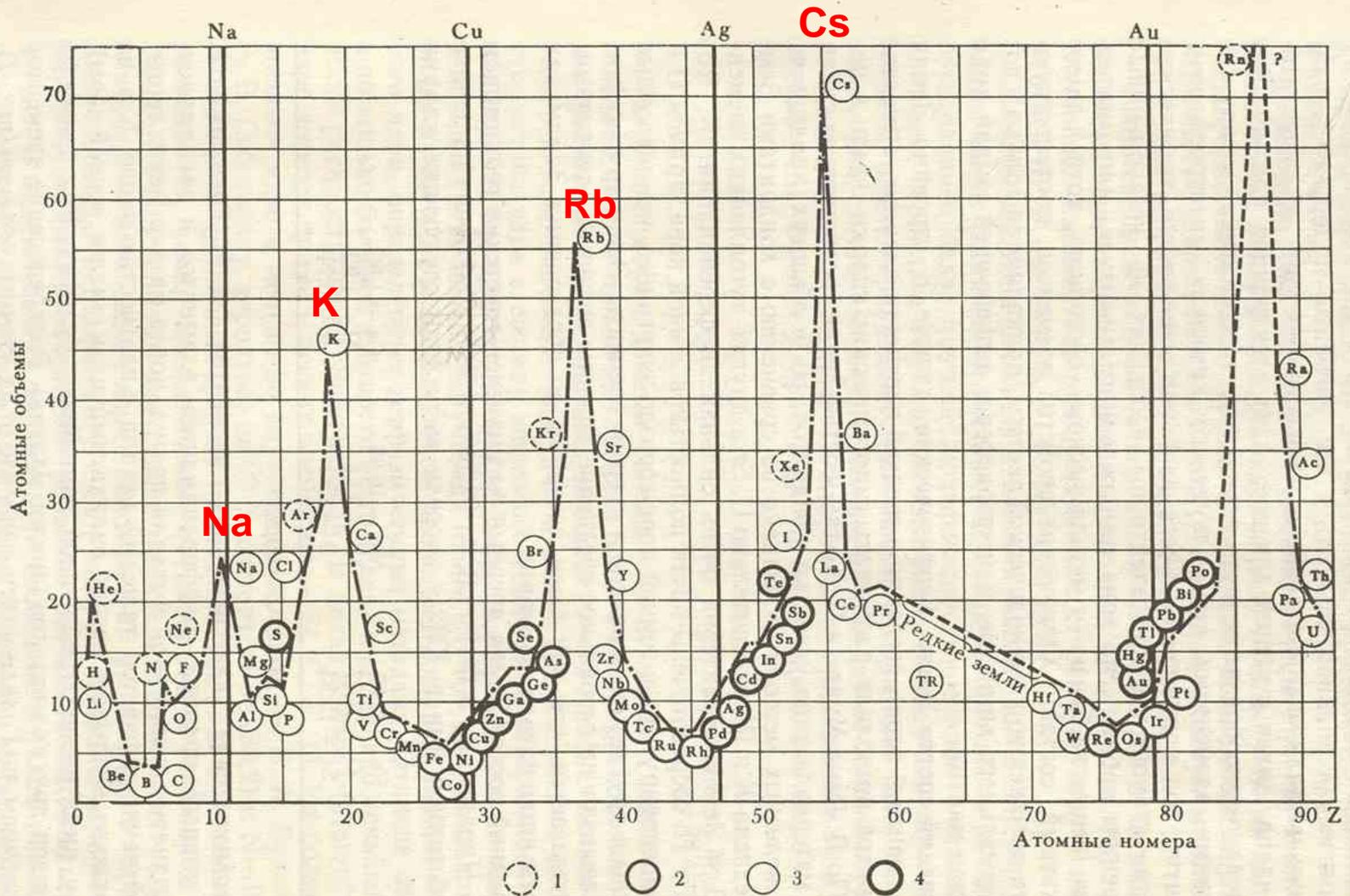


Рис. 7. Кривая атомных объемов:

1 — атмофильные элементы, 2 — сидерофильные, 3 — литофильные, 4 — халькофильные

Имея столь крупные атомы, Rb и особенно Cs очень легко отдают свой единственный валентный электрон. Они наиболее реакционноспособны среди всех металлов: так, рубидий воспламеняется при контакте с воздухом в присутствии хотя бы следов воды, а цезий – даже в сухом воздухе, реагируя с кислородом.

Формируемые ими ионные связи резко поляризованные, очень слабые, и, соответственно, образуемые этими элементами существенно ионные соединения (т.е. такие, где роль катиона Cs⁺ или Rb⁺ велика) легко растворимы. Это обеспечивает высокую подвижность обоих элементов в природе, а вкупе с тем, что Cs и Rb обладают малой плотностью, объясняет их преимущественное накопление в поздних дифференциатах коровых, сиалических пород, вместе с другими легкими элементами: Si, Al, Na, K, F, а из редких – Li, Be, B. Эта комбинация, с небольшими добавками в части редких элементов (Ta, Sn), как раз и дает нам «геохимический портрет» продуктов наиболее глубоко зашедшей дифференциации кислой магмы – редкометальных и редкометально-самоцветных гранитных пегматитов. Именно здесь наиболее эффективно концентрируются цезий и рубидий, образуются их минералы.

Собственные минералы Rb неизвестны в других формациях.

Минералы Cs – собственные или сильно им обогащенные как примесью – встречаются также в дифференциатах щелочных пород, в низкотемпературных рудных месторождениях (галхаит), очень редко – в возгонах вулканов (аверьевит, авогадрит) и гипергенных образованиях (маргаритасит).

Отдельно следует отметить уникальные по минералогии и геохимии аспаитовые пегматиты и метасоматиты, связанные с щелочными граносиенитами массива Дараи-Пиоз (Алайский хр., Таджикистан): здесь установлены 7 из 10 собственных силикатов цезия, причем 6 из них являются эндемиками.

На сегодняшний день известно 19 собственных минералов цезия. Все они, кроме поллуцита, являются редкими или даже редчайшими. Крупные выделения (более 1 см) образуют поллуцит, цезийкуплетскит, лондонит, галхаит.

Основное количество цезия в земной коре находится в рассеянном виде, преимущественно в минералах калия – наиболее близкого к нему по свойствам и ионному радиусу петрогенного элемента.

Однако, различия в ионных радиусах между калием и цезием (1.55 – 1.64 Å и 1.78 – 1.9 Å, соответственно, в интервале КЧ = 9–12) все же достаточно велики, и поэтому цезий проявляет существенную склонность к обособлению и дает в природе собственные кристаллические фазы, в том числе поллуцит, иногда образующий в гранитных пегматитах крупные скопления, промышленные месторождения.

Таким образом, цезий следует относить к элементам геохимически некогерентным, склонным к обособлению и накоплению в поздних системах. Последнее подтверждается тем фактом, что отношения Cs/K и Cs/Rb растут со временем в ходе эволюции гранит-пегматитовых систем.

Кроме того, цезий – очень наглядный пример, демонстрирующий, насколько отличается кристаллохимия одного и того же элемента в рассеянном и концентрированном состояниях.

Поведение цезия в качестве малой примеси (до сотых или даже первых десятых долей процента) и в качестве видообразующего компонента или же значительной примеси (целые проценты) в минералах различается кардинально.

Если малая примесь цезия характерна для многих минералов калия, независимо от их структуры (именно обилие в природе калиевых минералов – слюд и калиевых полевых шпатов – обеспечивает преобладание рассеянного состояния Cs, находящегося в них именно в таких, незначительных концентрациях), то для вхождения этого крупнейшего катиона в кристалл в существенных количествах требуются определенные особенности структуры, в первую очередь, конечно, наличие в ней весьма крупноразмерных полостей. В тех случаях, когда сходство того или иного структурного типа к Cs оказывается высоким, цезиевые минералы могут оказаться более распространенными, чем их калиевые аналоги (ряд родицит–лондонит).

Для вхождения крупнейшего катиона цезия наиболее благоприятны широкопористые каркасные (и квазикаркасные) или слоистые структуры.

В каркасных постройках он может располагаться:

(1) в изолированных крупнообъемных (цеолитных) полостях-«фонарях»:

силикаты: менделеевит-(Ce);

алюмосиликаты: поллуцит;

боросиликаты: кирхгоффит;

цирконосилкаты: зеравшанит;

бораты: лондонит;

оксиды: цезстибтантит, цезплюмтантит;

сульфиды: галхаит.

(2) в раздувах открытых каналов

(силикаты: берилл-воробьевит, пеззоттаит;

бериллоалюмосиликаты: телюшенкоит.

К последней ситуации близки цепочечные структуры с широкими туннелями, в которых находятся атомы цезия; типичным примером таких минералов является сульфид паутовит CsFe_2S_3 .

У большинства собственных минералов цезия в природе известны прямые структурные аналоги, в которых вместо Cs в соответствующих позициях (полостях) доминируют другие компоненты (включая вакансии и молекулы воды; указаны в квадратных скобках):

- у поллуцита это анальцим [Na(H₂O)],
- у кирхгоффита – лисицынит [K],
- у цезийкуплетскита – куплетскит [K],
- у маргаритасита – карнотит [K],
- у наньпингита – мусковит [K] и парагонит [Na],
- у маккриллисита – гейнсит [Na],
- у лондонита – родицит [K],
- у телюшенкоита – лейфит [Na] и эйрицит [K],
- у пеззоттаита – берилл [вакансия или H₂O],
- у пауовита – расвумит [K] и пикополит [Tl],
- у сенкевичита – тинаксит [K],
- у соколоваита – полилитионит [K],
- у раманита-(Cs) – раманит-(Rb) [Rb];

танталаты цезстибтантит и цезплюмтантит относятся к структурному типу пирохлора, и Cs в них занимает те же позиции в крупных полостях, где у других членов группы пирохлора находятся разнообразные крупные катионы или молекулы воды.

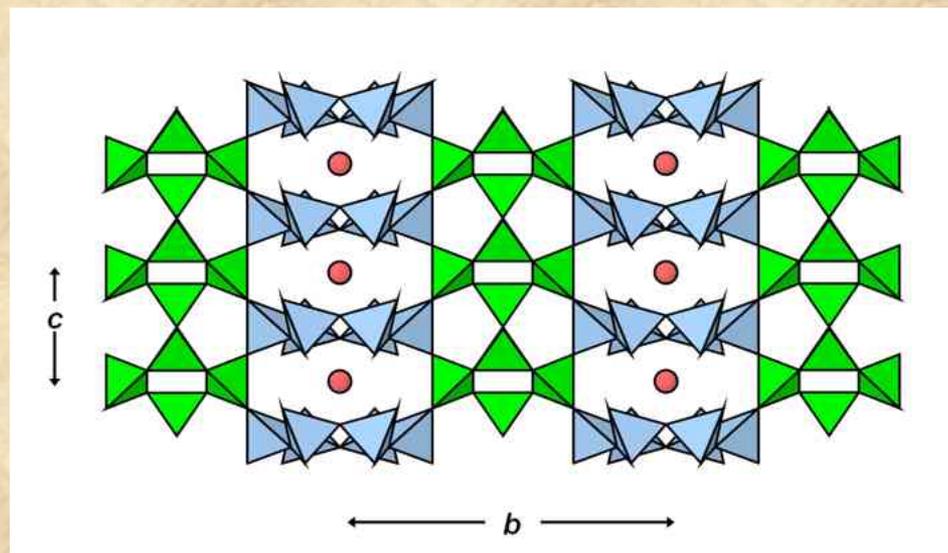
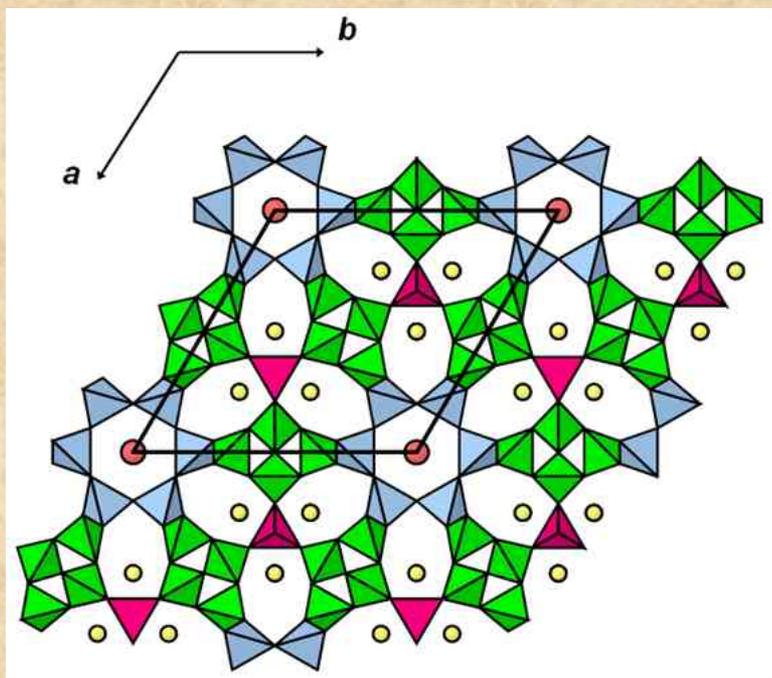
Лишь у галхаита, зеравшанита, менделеевита-(Ce) и аверьевита не найдены структурные аналоги без видообразующего цезия.

Уже просто из этого списка видны возможные «партнеры» Cs^+ в природных твердых растворах.

Все они одновалентны: это в первую очередь петрогенные K^+ и Na^+ , в меньшей степени – редкие Rb^+ и Tl^+ ; отметим еще H_3O^+ в гипергенных условиях (маргаритасит).

Образование твердых растворов с участием цезия в калиевых и натриевых минералах имеет свою ярко выраженную специфику.

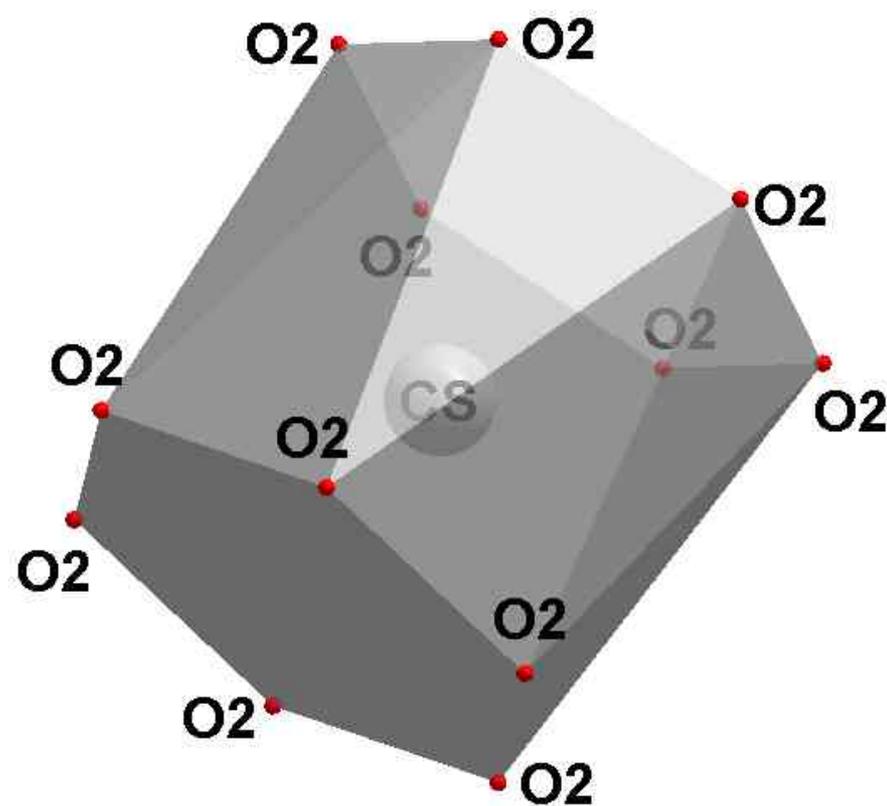
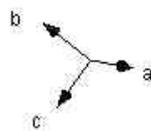
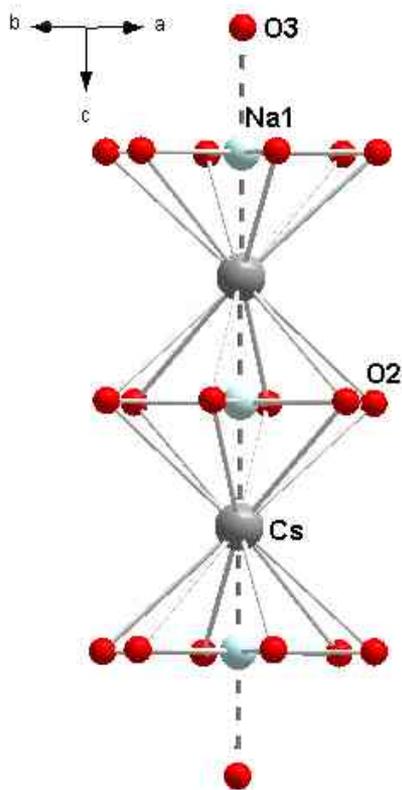
В целом, минералы, где цезий располагается в изолированных полостях-«фонарях», обнаруживают тенденцию к более высокой селективности в отношении этого элемента, чем те, где катионы Cs^+ находятся в каналах. Такой изоморфизм можно проиллюстрировать на примере группы лейфита, включающей лейфит $\text{NaNa}_6[\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{39}\text{F}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, эйрицит $\text{KNa}_6[\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{39}\text{F}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и телюшенкоит $\text{CsNa}_6[\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{39}\text{F}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 1$). В крупнокатионной позиции, локализованной в раздвиге широкого цеолитного канала, Na, K, Cs и Rb замещают друга в широких пределах. Высокие содержания цезия (до 7.3 мас.% Cs_2O) и рубидия (до 1.8% Rb_2O) характерны для минералов этой серии из разных щелочных массивов. В Хибинах, Илимаусаке и Лангезундфьорде лейфит – минерал, самый богатый цезием и один из наиболее обогащенных рубидием.



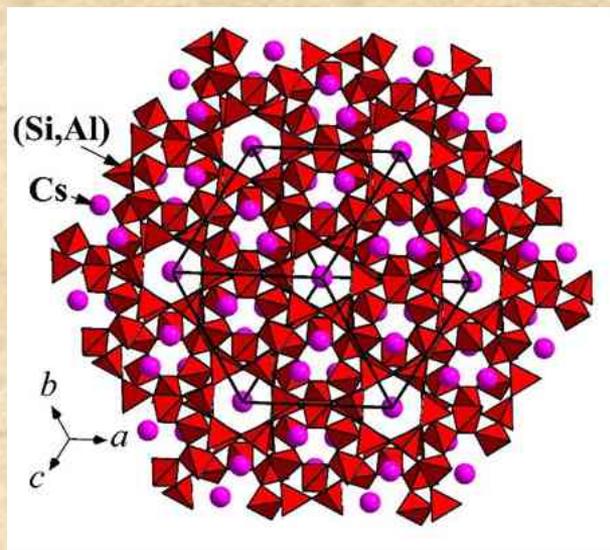
Кристаллическая структура телюшенкоита

В кристаллах каркасного строения с крупными изолированными полостями-«фонарями» или с каналами развит весьма специфический тип замещений с участием Cs^+ . Их нельзя назвать изоморфными в строгом смысле этого слова, потому что замещающие друг друга катионы занимают разные позиции, хотя и находящиеся в пределах одной полости (канала). Крупный Cs^+ располагается обычно в центре полости, а более мелкие щелочные катионы – ближе к ее стенкам (Na^+ в поллуците; K^+ в боратах ряда родицит – лондонит), или же в месте пережима канала (Na^+ в берилле-воробьевите и пеззоттаите).

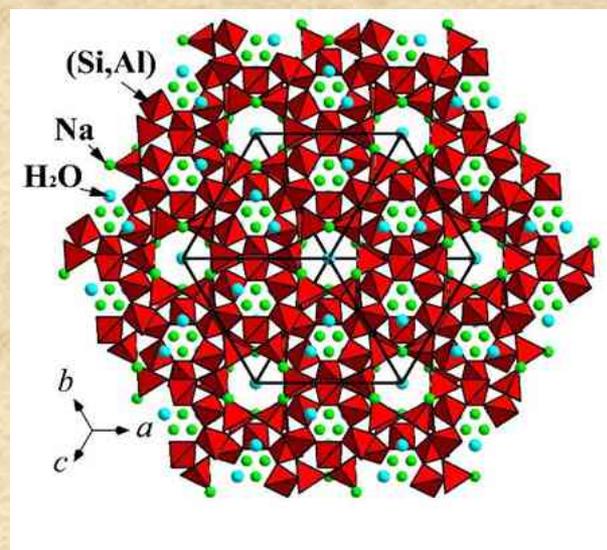
В минералах группы берилла реализуется сложная схема сопряженных гетеровалентных замещений с участием содержащего не только каналов (Cs, Na, H₂O, вакансии), но и каркаса (Be, Li), а именно:



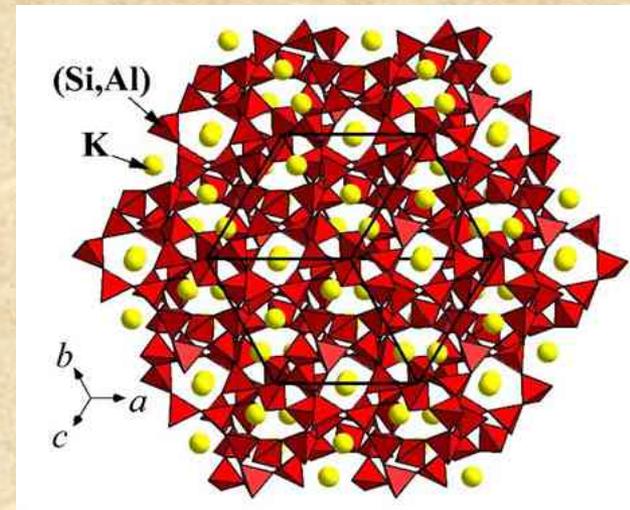
При вхождении в «цезиевую» полость наиболее мелкого из «цеолитных» катионов, Na^+ , в ней остается еще место для молекулы H_2O (она занимает место цезия), так что мы имеем устойчивую схему замещения не катиона на катион, а катиона на кластер «катион + вода»: $\text{Cs}^+ \leftrightarrow \text{Na}+(\text{H}_2\text{O})$: таковы ряды поллуцит–анальцим и воробьевит/пеззоттаит–Na-содержащий берилл. Именно в этом заключается объяснение кажущегося на первый взгляд парадоксальным факта, что в поллуцит и Cs-бериллы легко входит, вытесняя цезий, именно натрий, а не более близкий к цезию по ионному радиусу калий. Катион K^+ оказался для этих структурных типов «ни то, ни сё»: слишком мал, чтобы занять позицию Cs^+ в центре полости, но чрезмерно велик для компенсационного заполнения остающегося в ней пустого пространства молекулой воды.



Поллуцит
 $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, куб.



Анальцим
 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, куб.



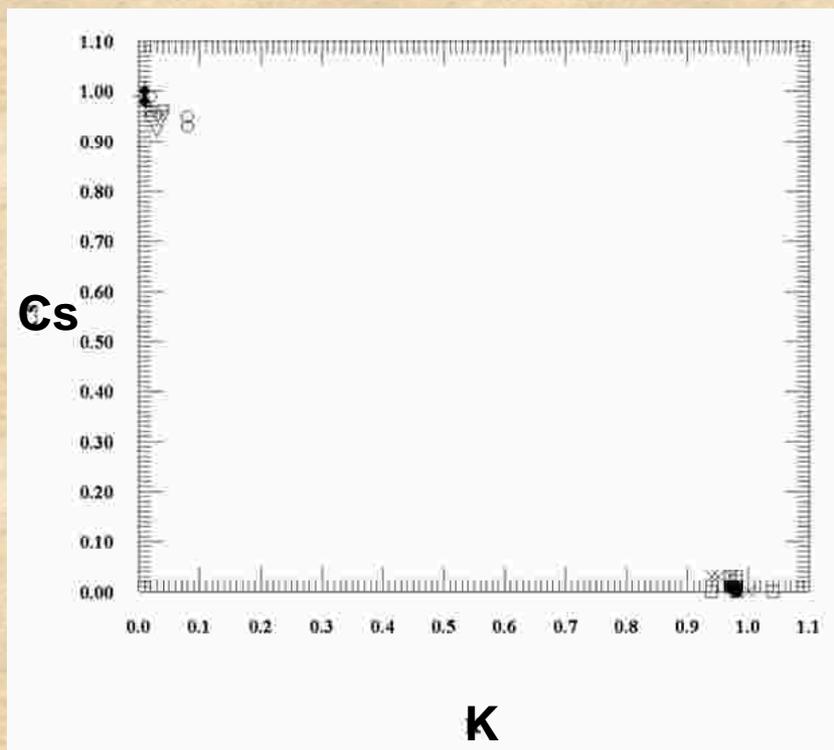
Лейцит
 $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, тетра.

Наиболее сложны и интересны «взаимоотношения» цезия в структурах минералов с калием. Характер и пределы замещений $Cs^+ \leftrightarrow K^+$ очень сильно меняются в зависимости от структурного типа минерала и менее – от условий его нахождения.

В слоистых структурах атомы цезия располагаются слоями (Cs-слюды, цезийкуплетскит, маргаритасит). Именно в слоистых силикатах Дараи-Пиоза – слюдах и членах группы астрофиллита – наблюдаются наиболее широкие вариации Cs/K-отношения, связанные с замещением одного из этих щелочных катионов другим. Химические связи между октаэдрически-тетраэдрическим пакетом (состоящим из Si-тетраэдров и октаэдров катионов с относительно высокими силовыми характеристиками: Ti, Al, Mn, Fe, Mg, Li) и слоем из межпакетных крупных щелочных катионов намного слабее, чем внутри этого пакета, что обуславливает относительную легкость замещений в межпакетном пространстве катионов с достаточно большой разницей в размерах. При таком замещении происходит лишь некоторое раздвижение (или сближение, в зависимости от направленности замещения) октаэдрически-тетраэдрических пакетов (легко фиксируемое по изменению базального параметра ячейки c) практически без изменений внутри самого пакета. В силу этого слюды являются главным носителем рассеянного (примесного) цезия: концентрация его в них является более высокой, чем в сосуществующих с ними полевых шпатах.

На примере полиминеральных ассоциаций щелочных пегматитов, в первую очередь Дараи-Пиоза, видно, что среди слоистых силикатов минералы группы астрофиллита обладают в целом более сильным сродством к цезию, чем слюды. В частности, цезийкуплетскит на Дараи-Пиозе находится в парагенезисе с практически бесцезиевым полилитионитом.

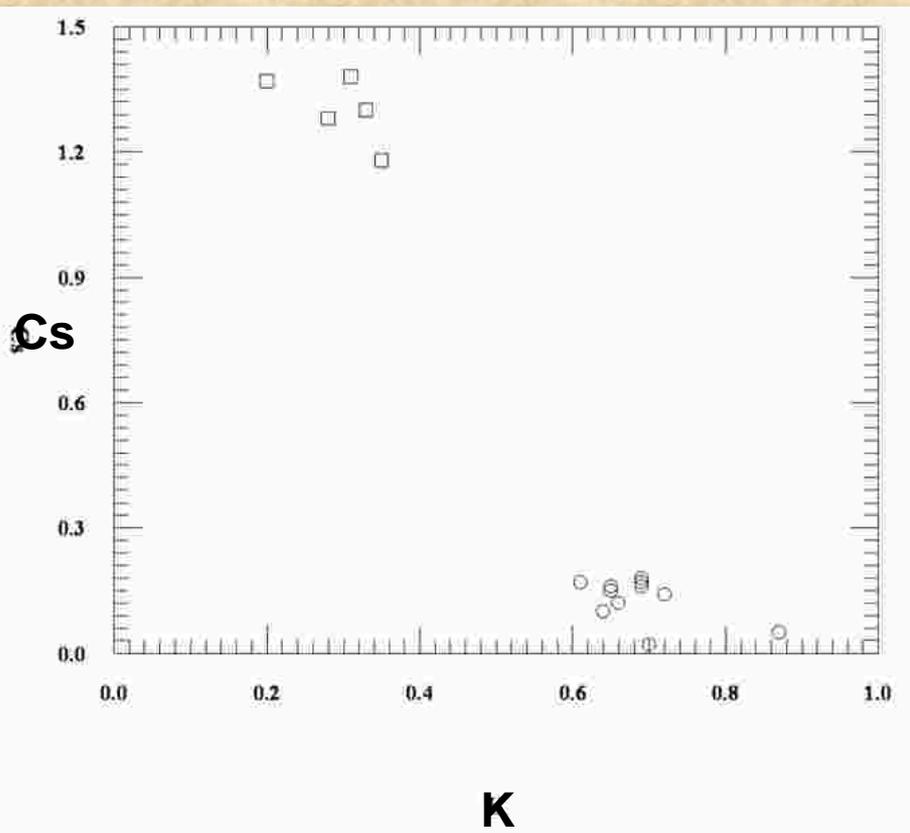
Однако, несмотря на изоструктурность калиевых и цезиевых слоистых силикатов, не только полных, но и сколь-либо протяженных серий твердых растворов между ними не обнаружено. Примесным цезием калиевые слюды обычно обогащены в пределах 1–2 мас.% Cs_2O , изредка до 6-7 мас.%, при том, что в собственно цезиевых слюдах – наньпингите, соколоваите – содержится 25–28 мас.% Cs_2O .



Соотношения калия и цезия в литиевых слюдах из щелочных пегматитов Дараи-Пиоза

Условные обозначения: ▽ - соколоваит, + - цезиевый аналог орловита, ○ - цезиевый аналог тайниолита, ◆ - цезий-железистая слюда, □ - полилитионит, × - тайниолит, ● - орловит.

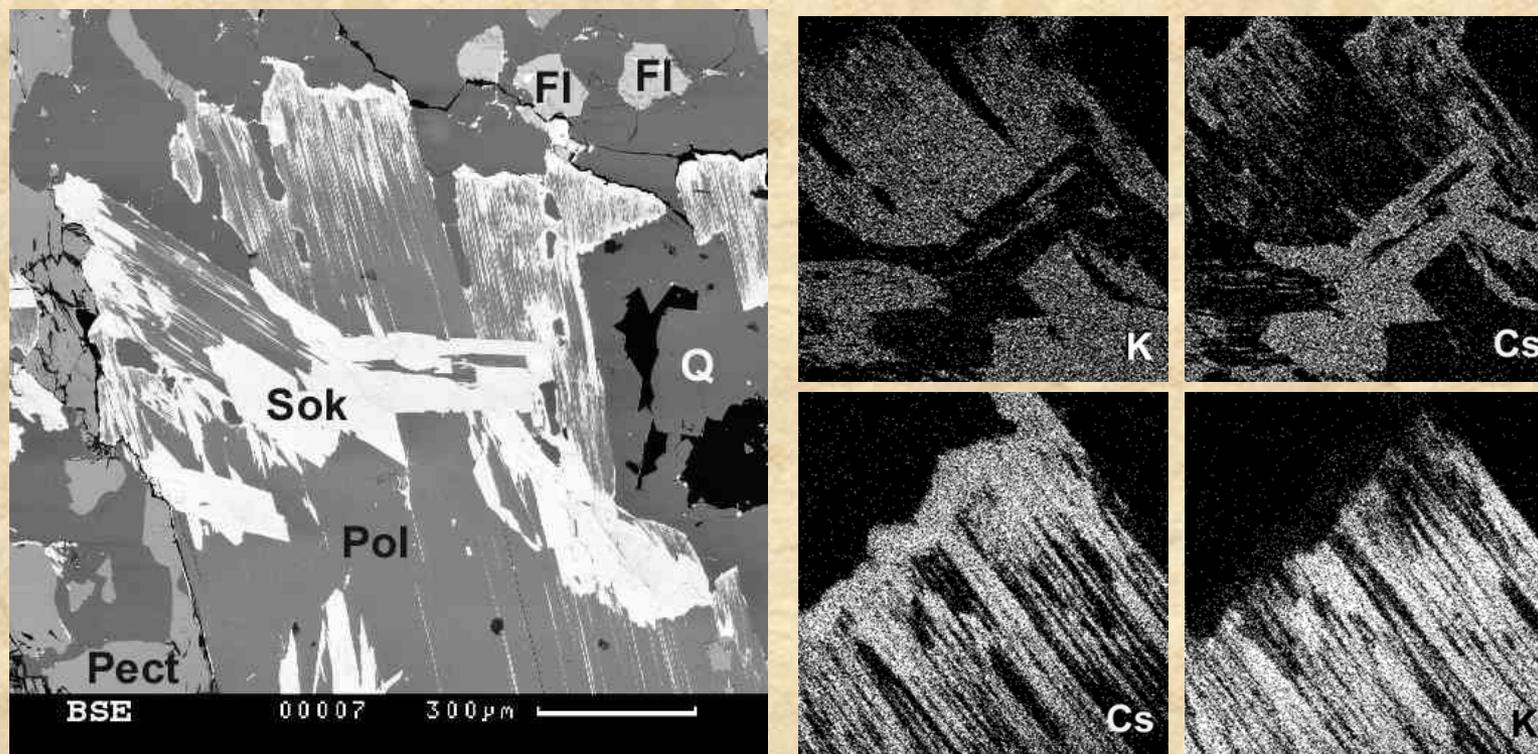
Сходная картина наблюдается и для членов группы астрофиллита.



**Соотношения калия и цезия
в минералах группы астрофиллита
из щелочных пегматитов Дарай-Пиоза**

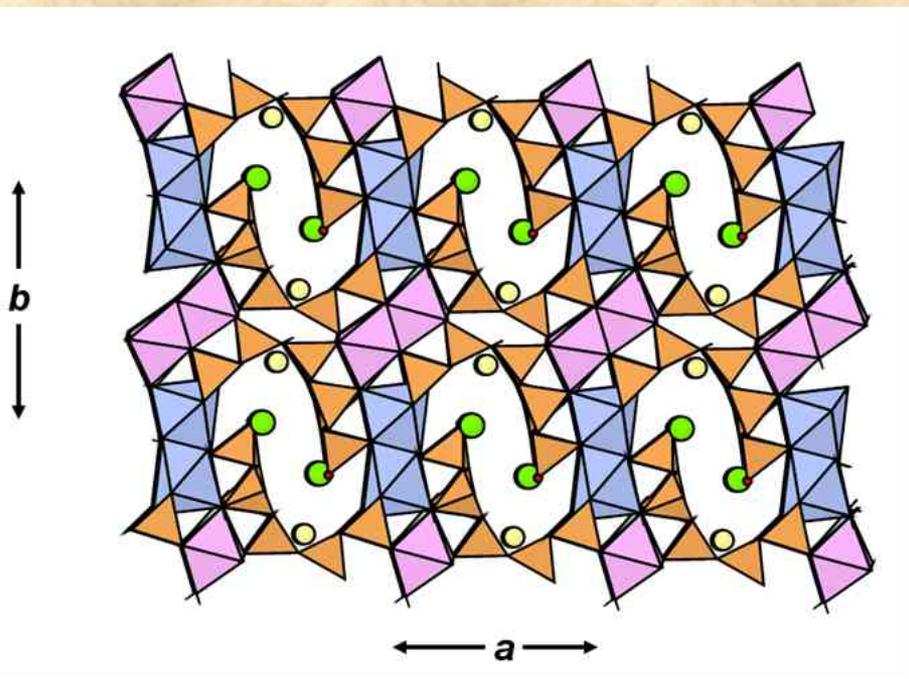
: ○ - , □ -

Большая разница в ионных радиусах калия и цезия препятствует реализации промежуточных членов изоморфных рядов: происходит «расщепление» на крайние члены, калиевые и цезиевые, которые иногда сосуществуют между собой. Яркий пример – тесные срастания полилитионита $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ и его цезиевого аналога соколоваита $\text{CsLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ в пегматитах Дарай-Пиоза.

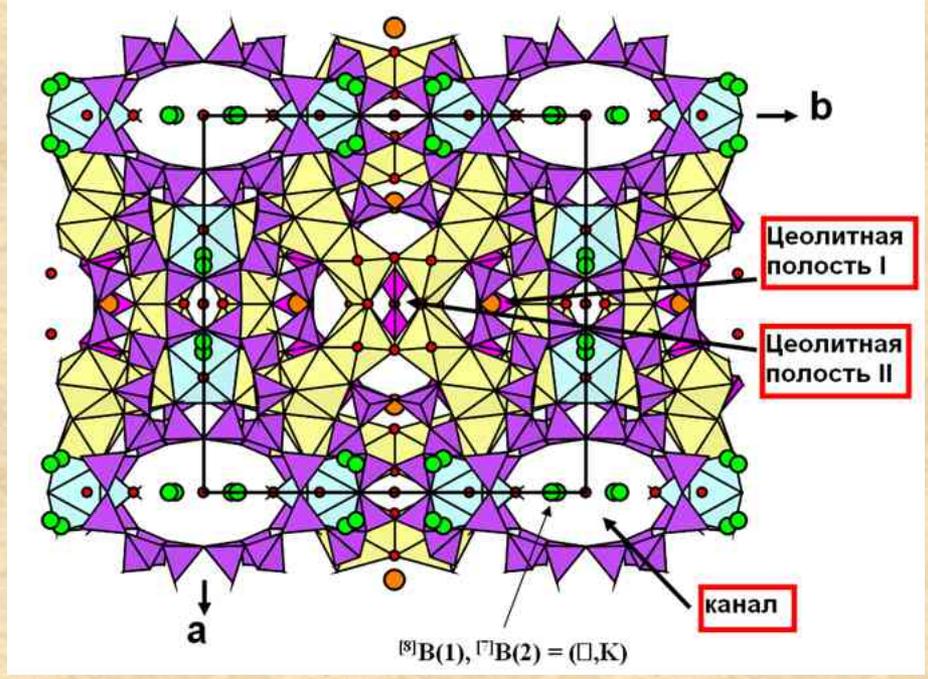


Срастание соколоваита с полилитионитом

Тенденция к отделению цезия, когда он присутствует в значительном количестве, от калия проявляется еще одним способом, также выявленным в минералах из щелочных пегматитов Дарай-Пиоза: разделение в пределах одной кристаллической постройки. Если в структуре минерала присутствуют разноразмерные крупнокатионные позиции, то цезий и калий четко упорядочиваются. Таков сенкевичит – KСs-упорядоченный аналог чисто калиевого тинаксита. Другой пример упорядочения Cs и К демонстрирует менделеевит-(Ce).



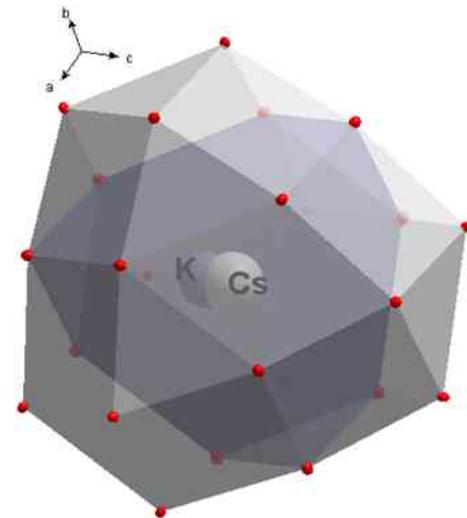
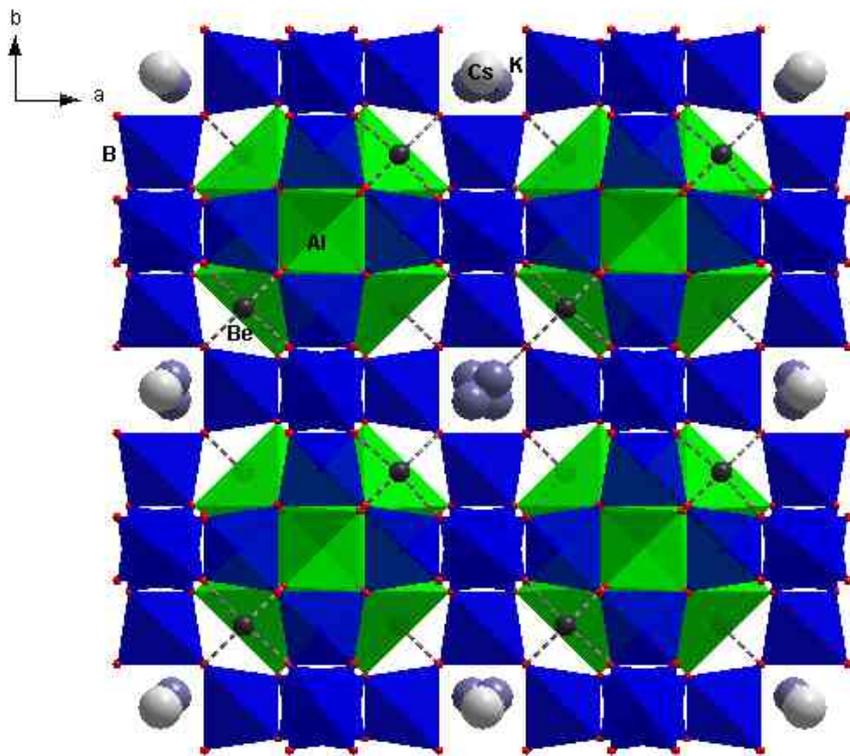
Сенкевичит
 $CsKNaCa_2TiO[Si_7O_{18}(OH)]$
 – Cs, – K



Менделеевит-(Ce)
 $Cs_6K_{6-x}(REE_{22}Ca_6)(Si_{70}O_{175})(OH,F)_{20}(H_2O)_{15}$

В структурах боратов ряда родицит–лондонит катионы калия и цезия находятся в одной полости, но в разных позициях, и при этом обладают разной конфигурацией координационных полиэдров.

Катион Cs^+ занимает позицию в центре полости, а более мелкий K^+ статистически распределен по четырем подпозициям, сдвинутым из центра.



Кристаллическая структура промежуточного члена ряда родицит–лондонит

Соотношение координационных полиэдров цезия и калия

С рубидием, более близким к цезию по ионному радиусу и свойствам, чем калий, цезий также не входит в сколь-либо значимые изоморфные соотношения в подавляющем большинстве природных кислородных и галоидных соединений (о высокотемпературных твердых растворах поллуцита с Rb-аналогом – ниже). Родственные связи, кристаллохимические и геохимические, у рубидия с калием намного ярче проявлены, чем с цезием.

Что определяет минеральную форму цезия?

Главным собственным минералом этого элемента в природе является поллуцит $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, в огромных количествах выделяющийся в редкометальных гранитных пегматитах. Поле его устойчивости по температуре, давлению и общей щелочности широко. Так, Д. Лондон с соавторами определяют главный температурный интервал кристаллизации поллуцита в гранитных пегматитах как $450\text{-}500^\circ\text{C}$ (London et al., 1998). Парагенезисы с поллуцитом могут формироваться и при более низких температурах – от 400 до 300°C в интервале $\text{pH } 7.7 - 11.3$ (Пономарева, Жукова, 1992). Поле кристаллизации синтетического аналога поллуцита в область низких температур простирается по меньшей мере до 160°C , а высоких – до 1000°C при давлении $1\text{-}1.5$ кбар. Непрерывный ряд поллуцит – анальцим успешно синтезируется в водно-хлоридных системах при $300\text{-}450^\circ\text{C}$ (Lagache, 1995).

Эндогенные цезиеносные образования Дараи-Пиоза (где поллуцита нет, но есть его борный структурный «родственник» кирхгоффит $\text{Cs}[\text{BSi}_2\text{O}_6]$) и прочих объектов, в которых встречаются другие минералы цезия, попадают в интервал стабильности поллуцита по температуре и давлению. Основной причиной принципиальных различий в формах концентрации цезия является химический состав минералообразующей среды, причем главным показателем представляется хорошо известный коэффициент агпаитности ($K_{\text{агп}}$) – атомное отношение $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$. Щелочность, определяемая как общее содержание в силикатной породе натрия и калия, без учета алюминия, – малоинформативный показатель. Это можно хорошо проиллюстрировать сравнением щелочных и гранитных пегматитов. Так, в типичном агпаитовом пегматите фельдшпатоидных пород Ловозерского массива (Кольский п-ов) содержится 15 мас.% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (Буссен, Сахаров, 1972), а в существенно микроклиновом редкометальном гранитном пегматите Александровского месторождения (Вост. Саян) – 13.5% (Загорский и др., 1997). При этом коэффициент агпаитности в первом случае составляет 1.5, а во втором – 1.0. В итоге мы при близкой валовой щелочности видим совершенно разную минералогию. Только калиевый полевой шпат, альбит и апатит являются общими для этих двух типов пегматитов: в фельдшпатоидно-сиенитовых пегматитах Ловозера с ними ассоциируют нефелин, содалит, эгирин, щелочные амфиболы и цеолиты, слоистые и каркасные титано-, ниобо-, цирконо- и бериллосиликаты натрия, а в гранитных пегматитах Саян – кварц, мусковит, лепидолит, турмалин, берилл, тантало-ниобаты, циркон.

Величина $K_{\text{агп}}$ может повышаться не только при росте содержаний в породе щелочей, но и при обеднении ее алюминием. Наиболее ярким примером таких высокоагпаитовых систем с низкой валовой щелочностью являются пегматиты щелочных гранитов и граносиенитов, особенно силекситы – существенно кварцевые образования, содержащие > 85-90 мас.% SiO_2 , <1-2% Al_2O_3 и подчас не более 3-5% ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$). Как можно видеть из последней цифры, абсолютное содержание щелочей здесь меньше, чем в самом низкощелочном нормальном гранитном пегматите, и тем не менее по видовому набору и структурным характеристикам минералов пегматиты щелочных гранитоидов очень сходны с пегматитами фельдшпатоидных пород, но никак не с нормальными гранитными пегматитами: они содержат, например, эгирин, арфведсонит, астрофиллит, эвдиалит, только эти минералы находятся здесь в парагенезисах не с фельдшпатоидами, а с кварцем. Это очень яркое доказательство того, что именно относительный дефицит алюминия, а не высокое абсолютное содержание щелочей определяет агпаитовую природу силикатных систем.

Не будет преувеличением сказать, что именно алюминий можно рассматривать как «ключевой элемент № 1», задающий направленность процессов минералообразования в пегматитах разных типов.

Пониженная относительно редкометальных гранитных пегматитов активность глинозема в агпаитовых образованиях Дарай-Пиоза позволяет цезию при высоком содержании кремнезема «избежать диктата» алюмосиликатов, и в первую очередь поллукита. В частности, это представляется главной причиной возникновения здесь уникального разнообразия цезиевой минерализации.

Конституция минеральной фазы цезия зависит в основном от того, в какой геохимической ситуации, не только общей, но и локальной, происходит ее зарождение. Как известно из теории кристаллохимии («Вторая глава кристаллохимии силикатов»: Белов, 1976) и из практики синтеза кристаллов с каркасными, особенно цеолитными структурами, содержащими в полостях крупные катионы-модификаторы (Баррер, 1985), тип каркаса зависит от природы последних: его конденсация происходит вокруг этих катионов как наиболее «жестких» фрагментов структуры (темплатов). Сходное поведение характерно и для слоистых кристаллов со слоями крупных атомов в качестве «жестких» структурных фрагментов. Таким «ядром» в рассматриваемых нами системах выступает Cs^+ – крупнейший из известных в природе катионов. От того, какие из элементов в каждом случае окажутся на стадии зарождения вовлеченными в формирование кристаллической постройки вокруг катиона цезия, зависит и результат: какой именно структурный тип, и, соответственно, какой минерал реализуется.

На примере списка собственных минералов цезия можно видеть, какое широкое разнообразие химических и структурно-топологических типов соединений способно формироваться в природе на основе катиона Cs: среди его 19 минералов – представители 6 химических классов и 17 структурных типов (способность порождать уникальные структуры – в целом свойство «аномальных» ионов: как очень маленького V^{3+} , так и очень крупного Cs^+).

Цезий «приспосабливает» к построению структур минералов широкий спектр других катионов, и в зависимости от их комбинации при одних и тех же физических параметрах (пегматиты Дараи-Пиоза) возникают соединения с очень сильно различающимися кристаллохимическими характеристиками, в том числе силикаты с весьма экзотическими типами смешанных каркасов и квазикаркасов.

Основной тип промышленных месторождений цезия (если не считать рассолов) – редкометальные гранитные пегматиты, а главный промышленный минерал – **поллуцит**. Еще недавно он в большом количестве добывался на месторождении Берник Лейк (Манитоба, Канада). В меньшем объеме добыча поллуцита производится на месторождениях Бикита (Зимбабве), Карибиб (Намибия), Кёктогай (Китай). В СССР поллуцитовые руды разрабатывались на месторождениях Калбинского хребта (Вост. Казахстан).

В России по состоянию на 2007 год учтены запасы 13 месторождений.

В редкометальных гранитных пегматитах сосредоточено 93% суммарных запасов российского цезия, и из них 73% приходится на Гольцовское пегматитовое поле в Восточном Саяне. В качестве других примеров гранитных пегматитов с поллуцитом можно назвать такие объекты, как Вороньи тундры (Кольский п-ов), Вежна (Чехия), Варутреск (Швеция), Виитаниеми и Луоламеки (Финляндия), Хеброн и Румфорд (Мэн, США).

Типичный рудный поллуцит.
Берник Лейк, Манитоба, Канада.



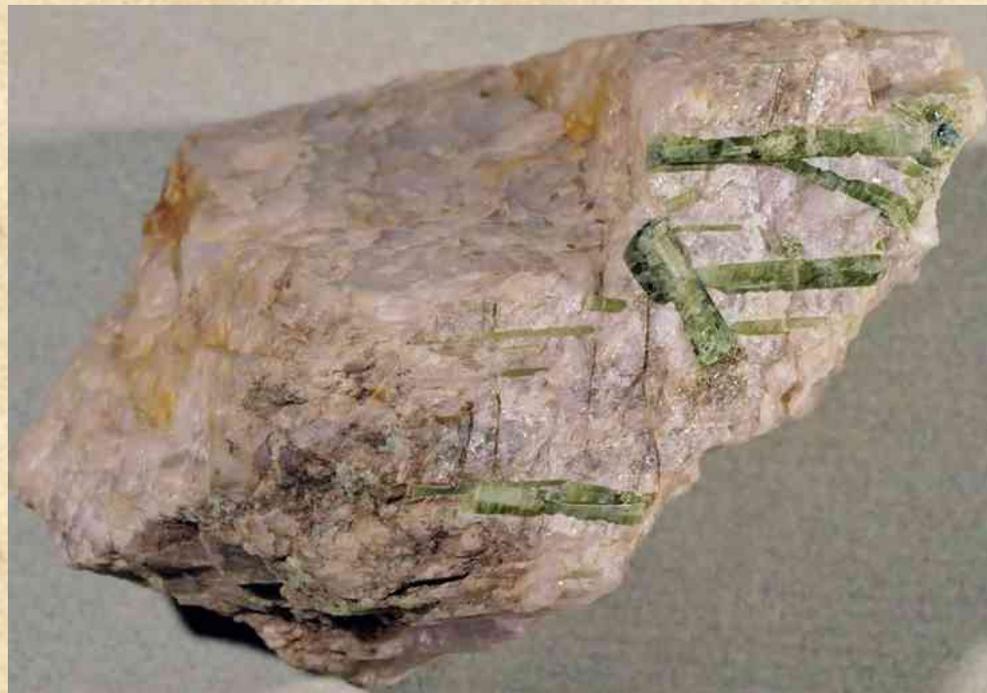
Поллуцит образует в редкометальных гранит-пегматитах сплошные агрегаты, очень часто рассеченные обильными прожилками лепидолита.

Другие типичные ассоциирующие минералы – микроклин, альбит, кварц, мусковит, берилл, сподумен, эльбаит, LiAl-фосфаты ряда амблигонит–монтебразит, танталаты, касситерит. Поллуцит образует сливные гнезда до 2.5 м.

Его содержание в породе достигает 15%, т.е. этот цезиевый минерал может играть породообразующую роль.

Поллуцит в редкометальных гранит-пегматитах образует непрерывный ряд с анальцимом. В качестве примера можно привести пегматиты Вороньих тундр (Кольский п-ов). Если наиболее богатый цезием поллуцит содержит до 42–43 мас.% Cs_2O и очень мало натрия (<0.5% Na_2O), то в Cs-содержащем анальциме (визуально от поллуцита не отличающемся) содержание Cs_2O падает до 12%, а Na_2O – растет до 6%.

Розовый поллуцит с вростками
зеленого эльбаита. Маунт Майка,
Мэн, США.



Роль прочих цезиевых минералов в этом типе пегматитов ничтожна. Изредка встречается **наньпингит** – цезиевый аналог мусковита (Наньпинг, Китай), на контакте поллуцита с танталатами может возникать **цезстибтантит** (Вороньи тундры, Кольский п-ов). Значительная примесь (до первых мас. %) цезия характерна для берилла, литиевых слюд. В экзоконтактовых метасоматических ореолах пегматитовых тел встречается, иногда в ощутимых количествах, обогащенный Cs биотит (до 7 мас.% Cs_2O : Гольцовское, В. Саян), ассоциирующий с Li-амфиболами ряда холмквистита.

Прожилки Cs-содержащего
лепидолита в поллуците.
Варутреск, Швеция.



Кроме «классических» редкометальных пегматитов, повышенные концентрации цезия, приводящие к образованию его собственных минералов, характерны для гранитных пегматитов редкометально-самоцветного типа.

Здесь неизвестно таких больших скоплений цезиевых минералов, но шире их разнообразие. Приурочены они к миаролам (которых нет в редкометальных пегматитах), кварцевым ядрам или зонам альбитизации.

Поллуцит встречается наиболее часто. Здесь он иногда дает великолепные кристаллы до 20 см (пегматиты Афганистана и Пакистана), нарастающие на стенки миарол с альбитом, кварцем, лепидолитом, эльбаитом, сподуменом-кунцитом, бериллом-воробьевитом, гидроксилгердеритом, бериллонитом.



Кристалл поллуцита на альбите
со сподуменом-кунцитом.
Папрок, Нуристан, Афганистан.

Кристаллы поллуцита образованы гранями тетрагонтриоктаэдра, куба, ромбододекаэдра. Минерал белый, бесцветный, розоватый, иногда водяно-прозрачный.



Кристаллы поллуцита
на альбите.
Скарду, Пакистан.

Типичны сильно растворенные индивиды, напоминающие обсосанные леденцы (Эльба, Италия; Малхан, Забайкалье; Калба, Вост. Казахстан; Могок, Бирма; и др.).

Индивид водяно-прозрачного поллуцита с сильно растворенной поверхностью.
Огневка, Калба, Вост. Казахстан.



Берилл-воробьевит с высоким содержанием цезия (до 8 мас.% Cs_2O) очень характерен для многочисленных пегматитов этого типа в Забайкалье, Афганистане, Калифорнии, Бразилии и др.



Розовый берилл-воробьевит с лепидолитом и кварцем.
Галилея, Минас Жерайс, Бразилия.

В объектах этой же субформации образуется его BeLi-упорядоченный аналог **пеззоттаит** (до 16 мас.% Cs₂O: пегматиты Мадагаскара).



Пеззоттаит на альбите и турмалине. Амбатовита, Мадагаскар.

В редкометалльно-самоцветных пегматитах Мадагаскара и Среднего Урала (Шайтанское и Сарапупльское поля) встречен борат **лондонит** (до 12 мас.% Cs_2O) и переходные к нему по Cs/K-отношению разновидности родицита. Фосфат **маккриллит** (17% Cs_2O : Маунт Майка, Мэн, США) и борат **раманит-(Cs)** (34% Cs_2O : Эльба, Италия) тоже связаны с пегматитами этого типа.



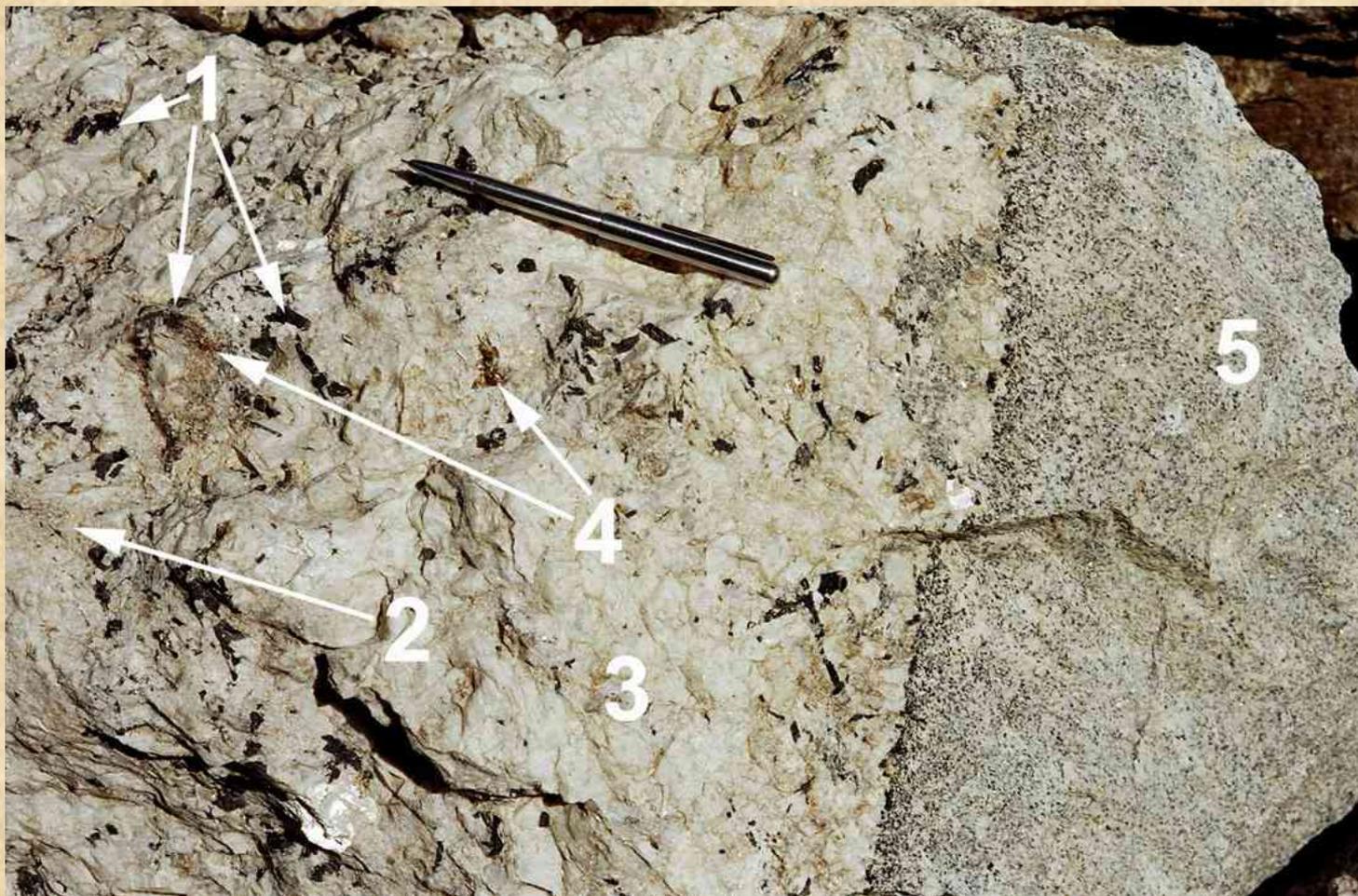
Лондонит в кварце с эльбаитом.
Антсонтогомбато, Мадагаскар.

Третий тип богатой цезиевой минерализации связан с очень своеобразными пегматитами и метасоматитами щелочного комплекса Дарай-Пиоз (Таджикистан), сложенного различными гранитами, эгириновыми сиенитами и фойяитами.



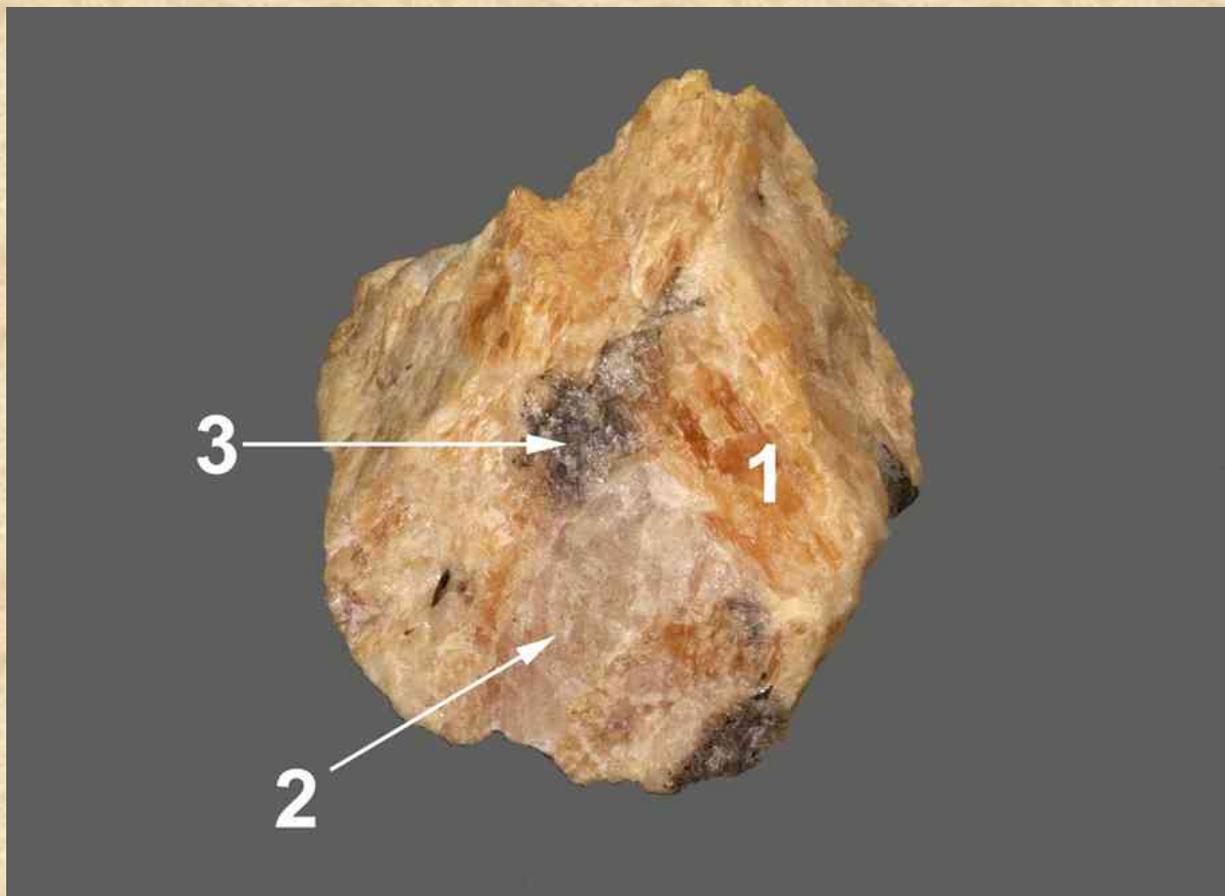
Правый борт долины р. Дарай-Пиоз и морена ледника Дарай-Пиоз

Наиболее богаты минералами цезия: (1) эгирин-кварц-микроклиновые пегматиты, где находятся крупные скопления **цезийкуплетскита**, ассоциирующего с полилитионитом, согдианитом, стиллуэллитом-(Ce) и целым рядом редких силикатов и боросиликатов с Na, Ca, Li, Be, Ba, *REE*, Zr, Ti, Fe, Mn, Zn;



Фрагмент жилы эгирин-кварц-микроклинового пегматита, секущей сиенит. Дарай-Пиоз. 1 – эгирин, 2 – кварц, 3 – микроклин, 4 – **цезийкуплетскит, 5 – сиенит.**

(2) щелочные силекситы, состоящие в основном (до 80%) из кварца и содержащие в подчиненных количествах эгирин, микроклин, ридмерджнерит, полилитоинит, согдианит и ряд других минералов, а из цезиевых фаз – **зеравшанит, соколоваит, кирхгоффит, менделеевит-(Ce), сенкевичит.** К существенно ридмерджнеритовым пегматитам приурочен **телюшенкоит.**



Выделение телюшенкоита в ридмерджнеритовом пегматите. Дарай-Пиоз.
1 – ридмерджнерит, 2 – телюшенкоит, 3 – шибковит. Образец 6 x 4 см.

Рубидий, в отличие от цезия, типичнейший рассеянный элемент. Он является, может быть, самым ярким примером, иллюстрирующим это понятие: несмотря на достаточно высокий кларк – 0.015%, до совсем недавнего времени не было известно ни одного собственного минерала Rb. Сейчас их установлено три, и все встречены только в микровыделениях (до 0.5 мм).

Причина этого – тесное геохимическое родство рубидия с намного более распространенным калием, в чьих минералах этот элемент и рассеивается, входя в виде изоморфной примеси в позиции, где доминирует К.

Наиболее высокими среди минералов концентрациями рубидия характеризуются слюды и щелочные полевые шпаты гранитных пегматитов редкометального типа.

До публикации сведений о природном Rb-доминантном полевоом шпате (Teertstra e.a., 1997) абсолютный рекорд по содержанию рубидия принадлежал лепидолиту из редкометальных пегматитов района Говиндпал в Индии, в котором было установлено 6.98 мас.% Rb_2O (атомное отношение K:Rb = 1.45) (Khanna, 1977).

Среди полевых шпатов наибольшее содержание рубидия было в этот период зафиксировано для микроклина из поллуцитоносных пегматитов Ред Кросс Лейк в Канаде: 5.87 мас.% Rb_2O , что отвечает 18 мол.% $RbAlSi_3O_8$ (Černý e.a., 1985). Содержания Rb_2O до 2-3 мас.% не являются редкостью для определенных генераций калиевых полевых шпатов, мусковита и литиевых слюд редкометальных гранитных пегматитов.

История изучения собственных минералов рубидия берет начало в 1997 г с публикации Д.К. Тиртстры с соавторами, посвященной находке в образце из пегматитов Кольского полуострова полевого шпата, содержащего до 26.1 мас.% Rb_2O (до 87 мол.% $RbAlSi_3O_8$): его микрочерны (до 15 мкм) были установлены в кварц-калишпат-лепидолитовых прожилках, секущих поллуцит. Годом позже те же авторы привели результаты изучения состава поздних полевых шпатов из поллуцитовых ассоциаций редкометальных пегматитов различных районов мира и показали, что для них в целом характерно резко повышенное содержание рубидия. В частности, полевые шпаты с $Rb > K$ (ат.) были установлены в образцах из пегматитов Канады (Манитоба и Онтарио), США (Ю. Дакота), Финляндии, Италии и Мозамбика (Teertstra e.a., 1998). Такой полевой шпат с острова Эльба в Италии удалось изучить более детально. Он стал первым собственным минералом рубидия и получил название **рубиклин** как Rb-аналог микроклина.

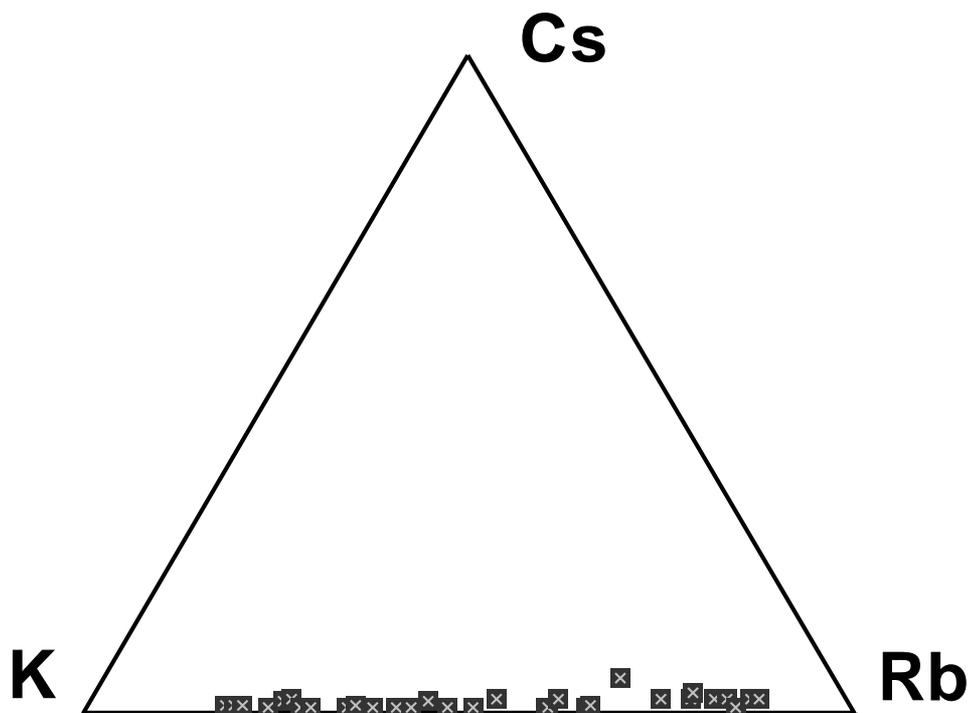
В 2003 г вышло краткое описание двух Rb-доминантных слюд – аналогов полилитионита и аннита (с 17.5 и 8.5 мас.% Rb_2O соответственно) из пегматитов Ред Кросс Лейк (Канада) (Černý e.a., 2003). В 2008 г опубликованы сведения о борате **раманите-(Rb)**, обнаруженном в виде дочерней фазы (до 8 мкм) во флюидных включениях в кварце тех же пегматитов Эльбы (Thomas e.a., 2008).

Богатая и достаточно разнообразная рубидиевая минерализация установлена и систематически изучена в редкометальных гранитных пегматитах горы Васин-мыльк в Вороньих тундрах на Кольском полуострове. Эти пегматиты существенно обогащены рубидием (наивысшее среди известных для блокового калиевого полевого шпата содержание этого элемента – 2.65 мас.% – зафиксировано в вороньютундровском микроклине: Загорский и др., 1997). Комплексное редкометальное месторождение Васин-мыльк, разведанное на Li, Cs и Ta, представлено серией пегматитовых жил зонального строения. В строении их выделяются от контакта к центру четыре зоны: 1) кварц-плагиоклазовая (An_{10}) зона с шерлом, имеющая мелко- до среднезернистого строение; 2) зона блокового микроклина; 3) кварц-альбитовая с мусковитом, сподуменом, бериллом и танталитом зона средне- до грубозернистого строения; 4) грубозернистая кварц-альбитовая с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, бериллом, амблигонитом-монтебразитом, эльбаитом и разнообразными танталатами зона.

Богатые поллуцитовые руды Васин-мылька (120 000 т) содержат в среднем 1.68% Cs_2O и 0.85% Rb_2O

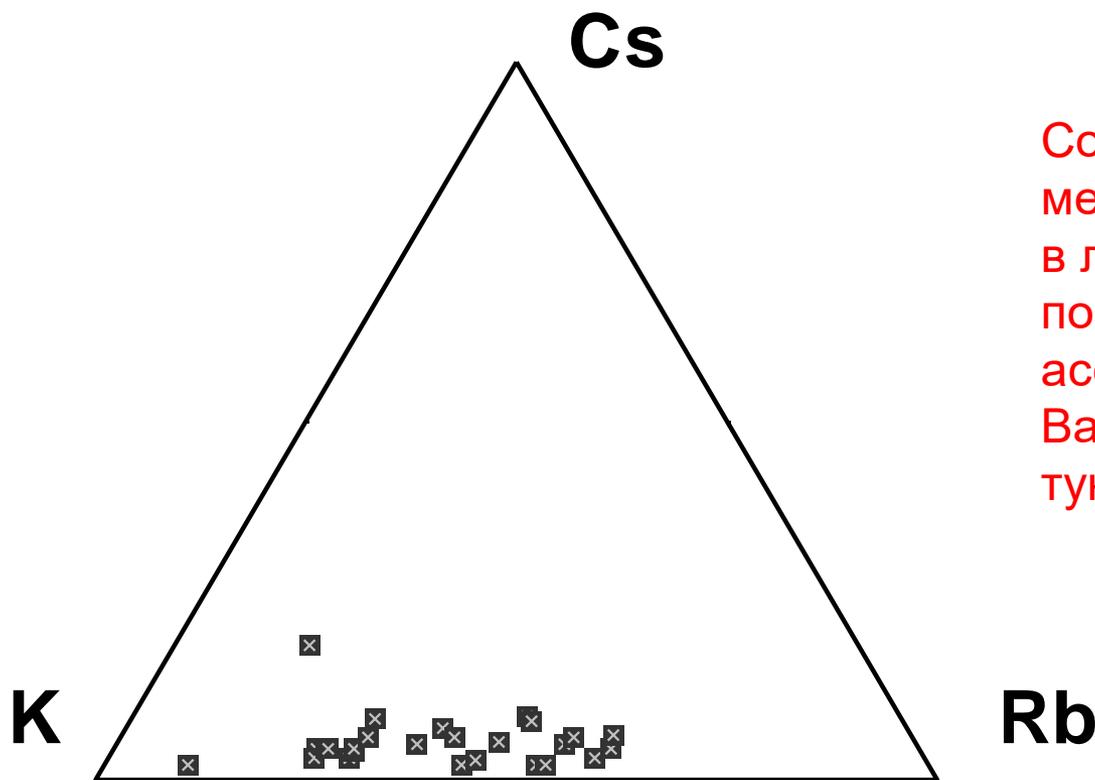


Рубидиевая минерализация в пегматитах Вороных тундр находится в тесной пространственной связи со скоплениями поллуцита. Высокорубидиевые минералы здесь – это поздние полевые шпаты и слюды, образовавшиеся после поллуцита. Они дают непрерывные ряды твердых растворов со своими калиевыми аналогами; отношение K/Rb широко варьирует. Полевые шпаты содержат от 17 до 86 мол.% $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ (5.5–25 мас.% Rb_2O) и 1–5 мол.% $\text{CsAlSi}_3\text{O}_8$, мусковит – от 2.6 до 9.4 мас.% Rb_2O .



Соотношения главных внекаркасных катионов в K,Rb-полевых шпатах постполлуцитовых ассоциаций. Васин-мыльк, Вороны тундры, Кольский п-ов.

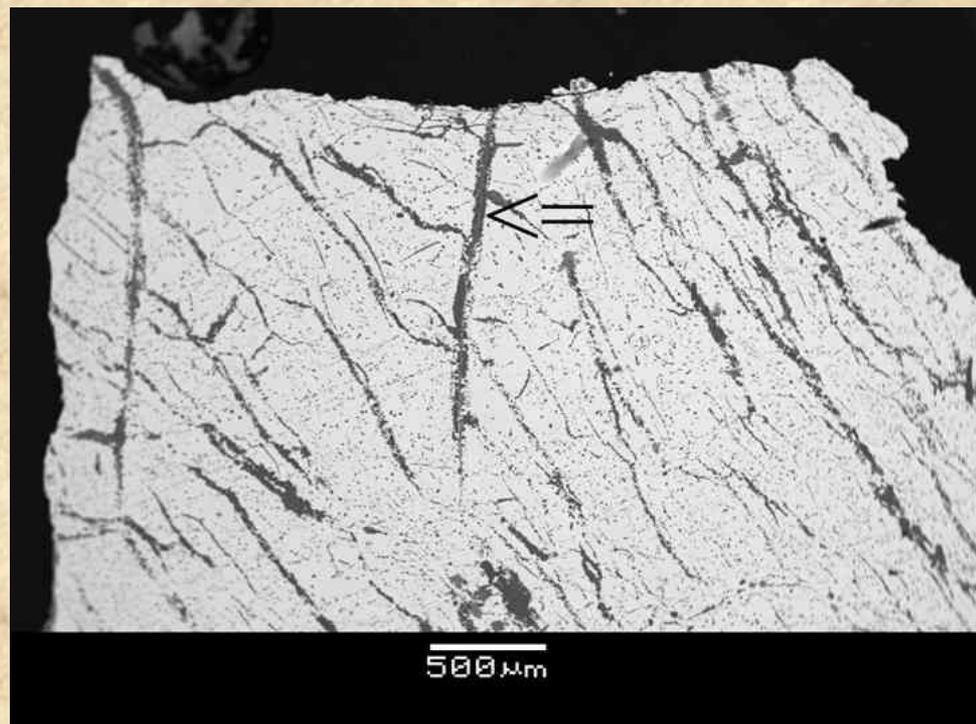
Литиевые слюды представлены членами серии лепидолит–полилитионит и их Rb-доминантными аналогами. Они образуют непрерывную систему твердых растворов, где содержание Rb колеблется от 0.09 до 0.54, К – от 0.82 до 0.33, Cs – от 0.02 до 0.18 атомов на формулу. Самое высокое содержание Rb_2O в Rb-аналоге лепидолита – **волошините** $Rb(LiAl_{1.5})(Al_{0.5}Si_{3.5})O_{10}F_2$ – 12.2 мас.%, максимальное зафиксированное содержание Cs_2O в слюдах Вороных тундр – 6.2 мас.% (полилитионит).



Соотношения
межслоевых катионов
в литиевых слюдах
постполлуцитовых
ассоциаций.
Васин-мыльк, Вороны
тундры, Кольский п-ов.

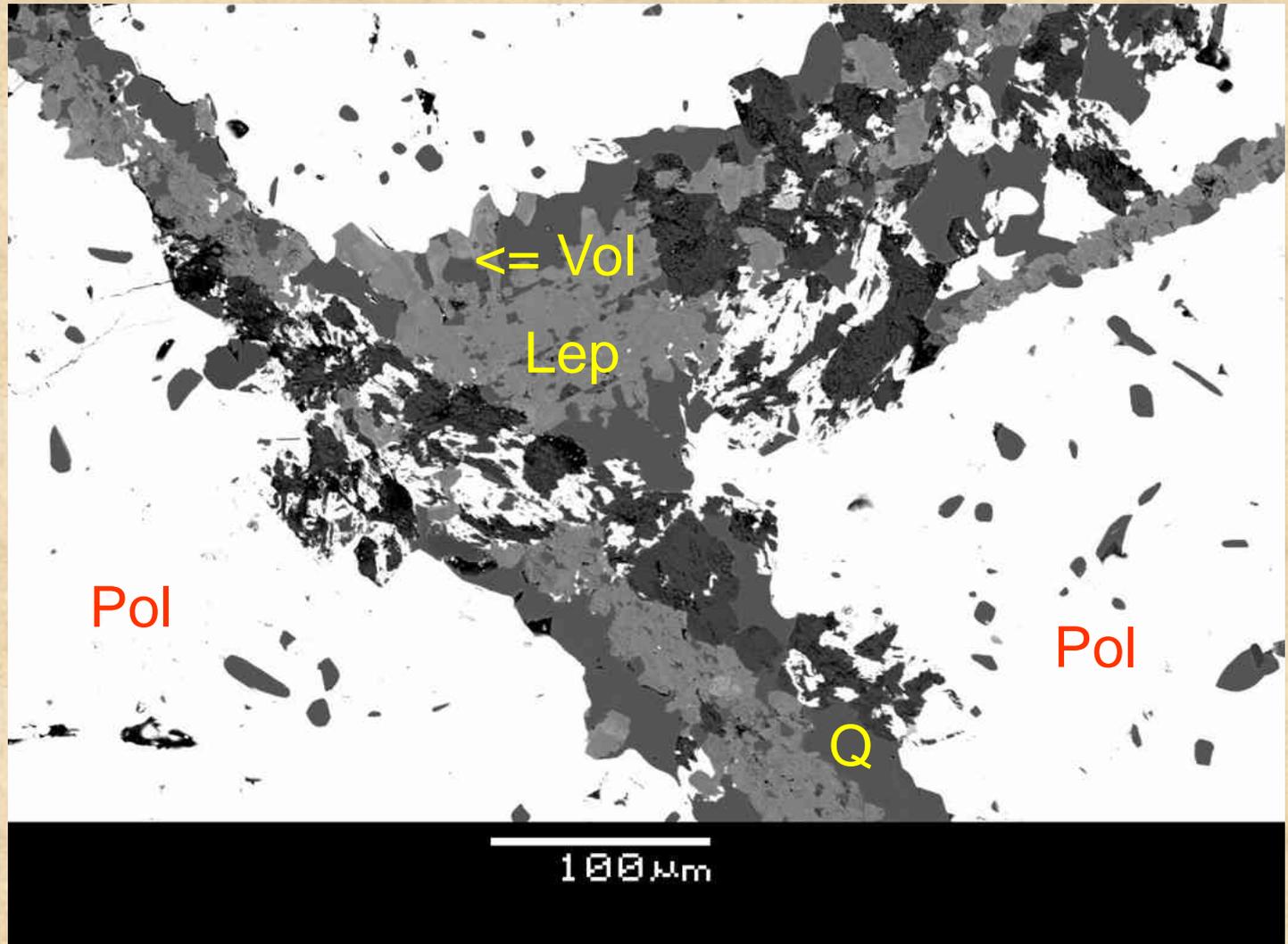
Главная масса высокорубидиевых фаз сосредоточена в обильных тонких, редко более 0.3 мм мощностью, полиминеральных прожилках, секущих массивный поллуцит. Типичны слюдяно-кварцевые прожилки, осевая часть которых состоит из индивидов высокорубидиевого лепидолита (5-6 мас.% Rb_2O), нередко окруженных каймами волошинита (9-11% Rb_2O). Обычны прожилки, сложенные K,Rb-полевыми шпатами и кварца, причем иногда Rb-доминантный полевой шпат является в них главным компонентом.

Густая сетка прожилков, секущих поллуцит. Они состоят из кварца и богатых Rb полевыми шпатами и слюд. Васин-Мыльк, Вороньи тундры, Кольский п-ов.



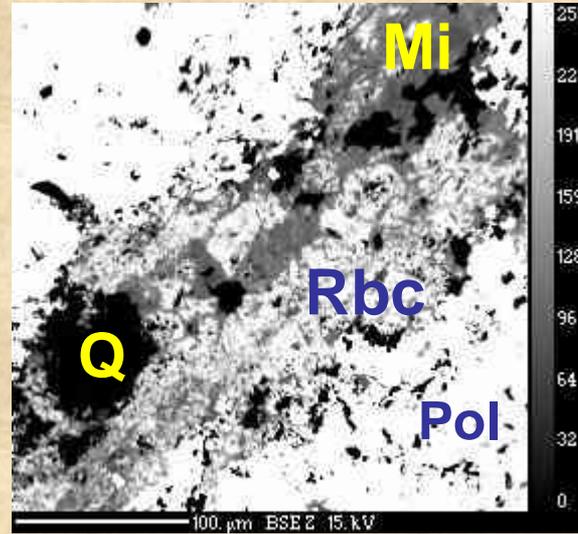
Симметрично-зональные прожилки, секущие поллукит (Pol):
осевая зона прожилков состоит из высокорубидиевого лепидо-
лита (Lep) с каймами волошинита (Vol), зальбанды сложены
кварцем (Q) (гора Васин-мыльк, Вороныи тундры)

*РЭМ-фото,
изображение
в обратно-
рассеянных
электронах.*

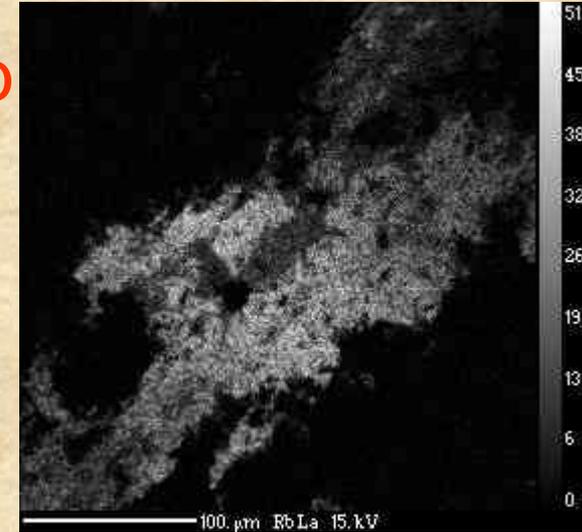


Прожилок, секущий поллуцит (Pol) и состоящий из рубиклина (Rbc: более 40 об.%), Rb-микроклина (Mi) и кварца (Q)
(Васин-мыльк, Вороны тундры)

BSE

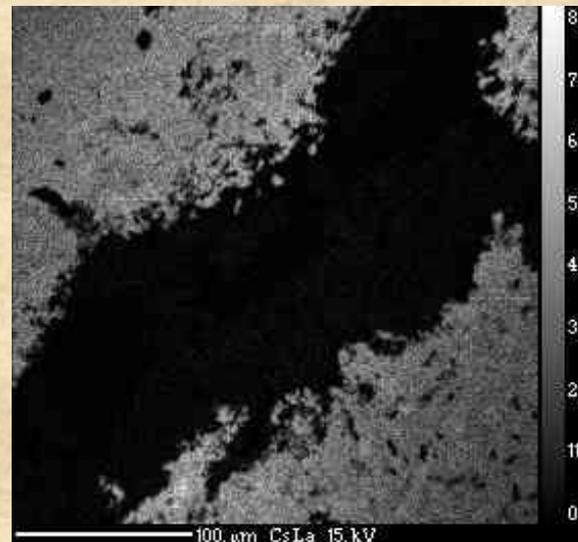


Rb

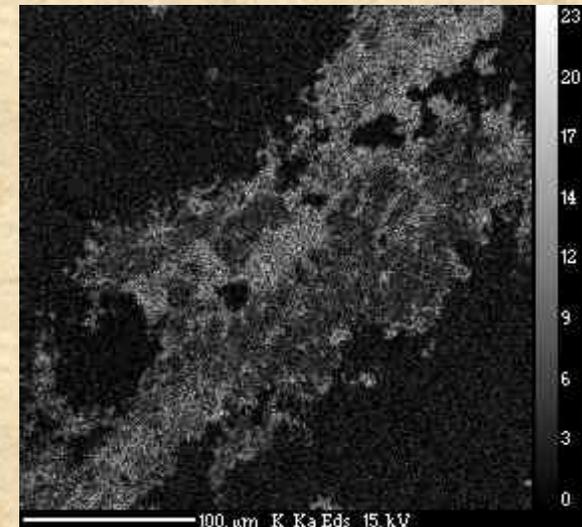


*РЭМ-фото:
изображение
в обратно-
рассеянных
электронах (BSE)
и характеристическом рентгено-
вском излучении
Cs, Rb и K.*

Cs



K



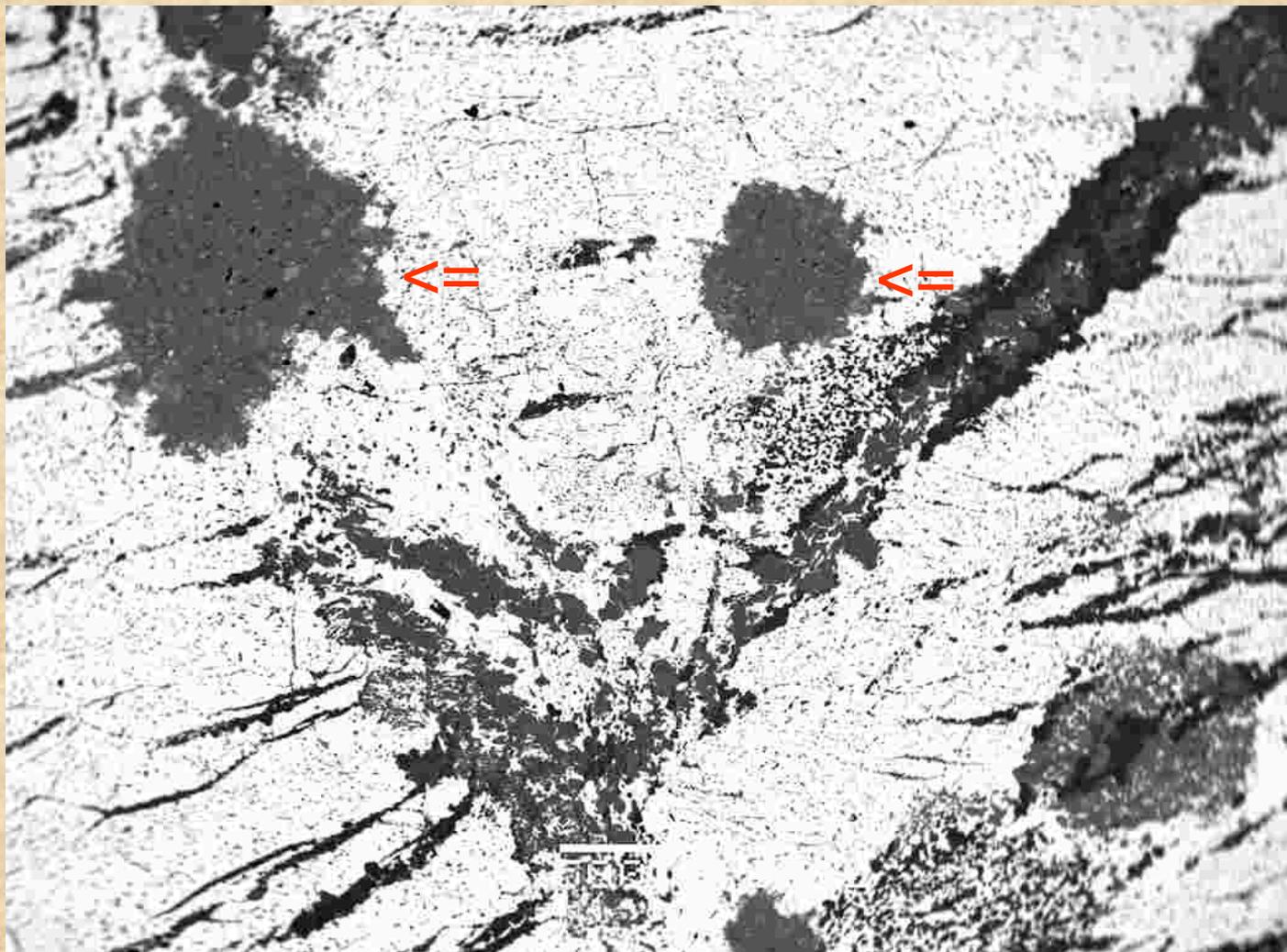
Вторая характерная форма локализации рубидиевых минералов – специфические изометричные, часто округлые или каплевидные обособления в поллците, состоящие в основном из высокорубидиевого микроклина (6-13% Rb_2O) и рубиклина (19-23% Rb_2O), с небольшими количествами К, Rb-слюд и кварца.

Содержание Rb_2O в вороньютундровском поллците не столь велико, как в ассоциирующих с ним полевых шпатах и слюдах. Тем не менее, оно достигает 2 мас.%, что делает поллцит, учитывая масштабы его развития в этих пегматитах, значимым концентратом рубидия.

Содержание K_2O в поллците Васин-мылька при этом менее 0.1 мас.%.

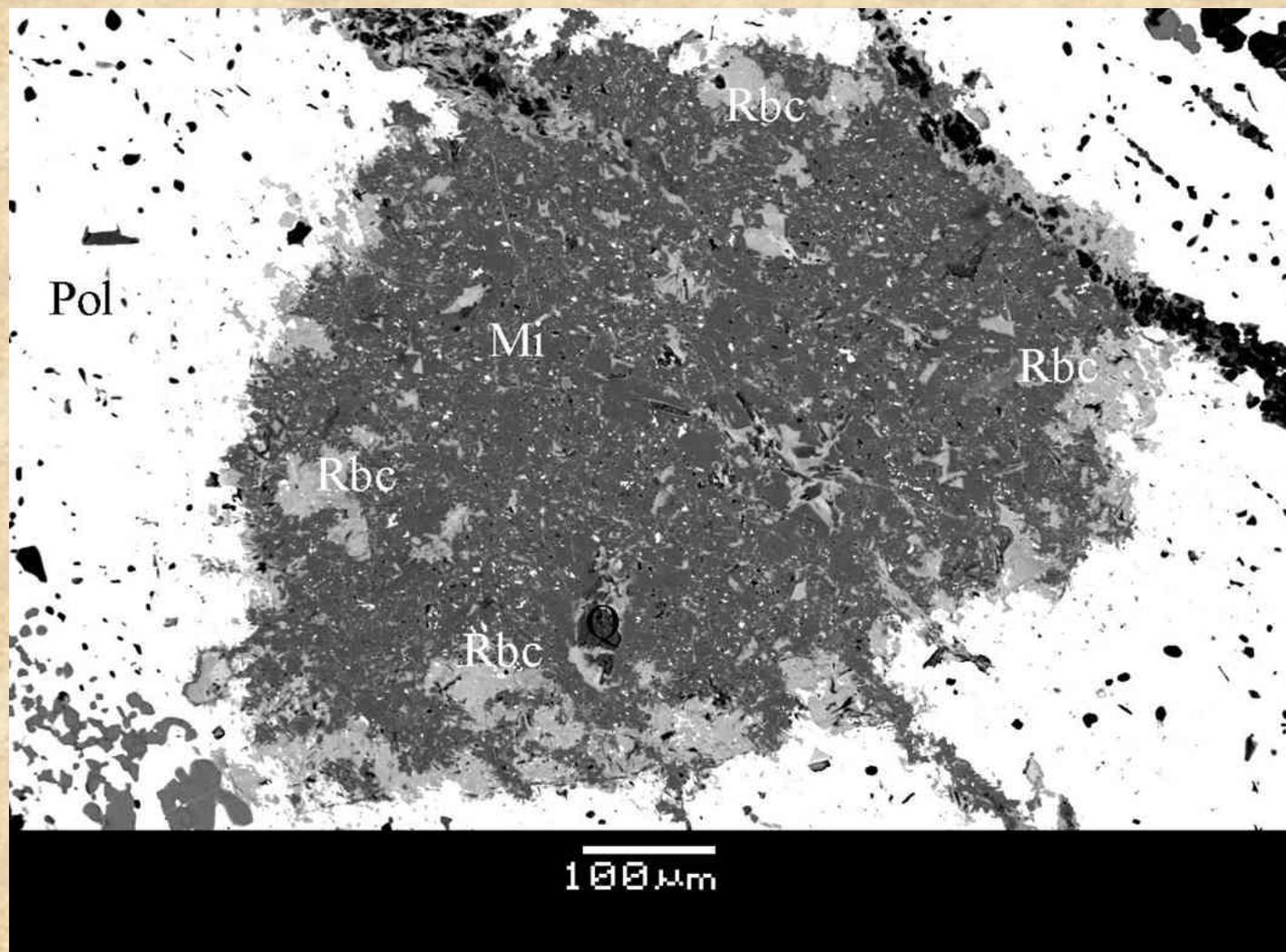
Каплевидные обособления в поллците, состоящие в основном из высокорубидиевого микроклина и рубиклина, с небольшими количествами Rb-слюд и кварца (Васин-мыльк, Вороныи тундры)

*РЭМ-фото,
изображение
в обратно-
рассеянных
электронах.
Ширина поля
4 мм.*



Внутреннее строение каплевидного обособления:
Mi – Rb-микроклин, Rbc – рубиклин, самое темное – кварц
(Васин-мыльк, Вороньи тундры)

*РЭМ-фото,
изображение
в обратно-
рассеянных
электронах.*



Pol – поллуцит

Важнейший вопрос генезиса рубидиевой минерализации, представляющей собой резкую геохимическую аномалию: почему и как в пегматитовой системе происходит накопление рубидия и, главное, отделение его от калия?

Согласно результатам экспериментов по синтезу, существенное влияние на соотношение K и Rb в полевых шпатах и слюдах оказывает только K/Rb -отношение в системе (флюиде), тогда как давление и температура сколь-либо значимой роли не играют. При этом величины K/Rb -отношения в синтезируемых вместе аналогах полевого шпата и слюды (мусковита) оказываются близкими (Александров и др., 1980, 1982).

Таким образом, можно определенно считать, что высокорубидиевые минералы в пегматитах сформировались в условиях резкой обогащенности Rb относительно K на постполлукитовой стадии эволюции пегматитовой системы.

Тесная связь рубидиевой минерализации с поллуцитом не только пространственная, но и генетическая.

Именно поллуцит играет одну из ключевых ролей в разделении K, Rb и Cs. Температурный интервал кристаллизации «рудного» поллуцита в гранитных пегматитах – 450-500°C. При этом считается, что исходно поллуцит содержит существенную примесь калия, которую теряет ниже 400°C при взаимодействии с гидротермальным раствором или водяным паром (London e.a., 1998).

Смесимость поллуцитового и лейцитового компонентов в твердом растворе при высоких температурах значительна (в поллуцит может входить до 50% KAlSi_2O_6), но при охлаждении она линейно падает и достигает нуля при 385°C (Suito e.a., 1974). Синтезирован и непрерывный ряд поллуцит $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ – "Rb-лейцит" $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$, причем растворимость последнего в поллуците при соответствующих температурах в целом выше, чем KAlSi_2O_6 (Barrer, McCallum, 1953; Martin, Lagache, 1975).

Основываясь на этом, можно предположить, что поллуцит при кристаллизации концентрирует рубидий в большей степени, чем калий. Сильное падение при остывании изоморфной емкости поллуцита в отношении Rb и K и, соответственно, освобождение этого минерала от них может приводить к обогащению обоими элементами, а особенно рубидием, позднего водосодержащего флюида, который затем и порождает минералы с высокими значениями Rb/K-отношения.

Взаимоотношения минералов в пегматитах Вороньих тундр и результаты лабораторных экспериментов по получению Rb-алюмосиликатов говорят о том, что для упорядоченных (триклинных) K,Rb-полевых шпатов наиболее вероятным механизмом формирования представляется катионообменный: микроклин обогащался рубидием за счет обмена с поздним гидротермальным раствором (флюидом), насыщенным этим элементом. Высокорубидиевые полевые шпаты, для которых по онтогеническим признакам предполагается прямая кристаллизация из флюидной фазы, скорее всего являются неупорядоченными (моноклинными). Рубидиевые слюды также формировались в одних случаях путем прямой кристаллизации, в других – в результате катионного обмена.

Как недавно выяснилось, цезий и, в меньшей степени, рубидий обладают в природе еще и халькофильной ветвью поведения, концентрируясь в составе специфических сульфидов, содержащих крупные полости-«фонари» (галхаит) или обладающих туннельной структурой (члены группы расвумита AFe_2S_3 , где $A = K, Rb, Cs, Tl$).

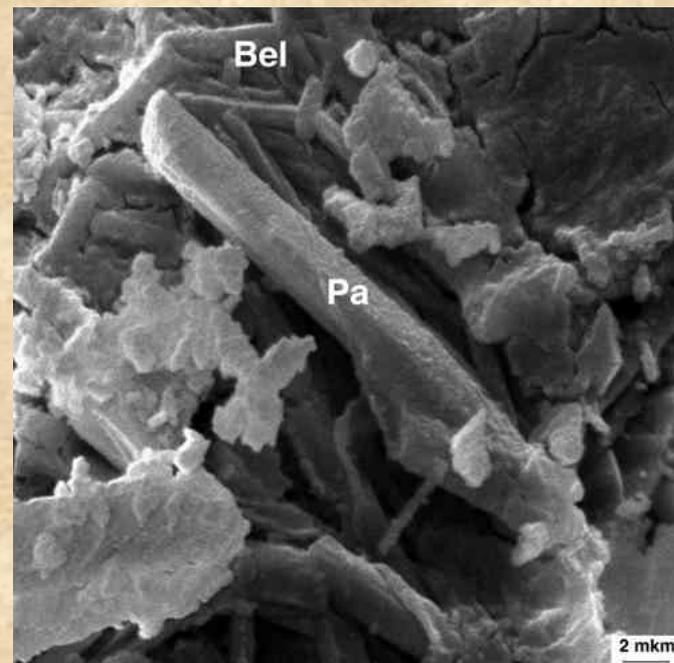
Галхаит $(Cs, Tl)_{0.5-1}(Hg, Cu, Zn)_6(As, Sb)_4S_{12}$ – достаточно распространенный, иногда рудный минерал низкотемпературных гидротермальных ртутных месторождений (Чаувай и Хайдаркан, Киргизия; Гал-Хая, Якутия; Гетчелл, Карлин и Энфилд, Невада, США; Эмло, Канада; Зарех Шуран, Иран).

Во всех его анализах зафиксированы существенные количества таллия: от 0.2 до 4.2 мас. %.



Кристаллы галхаита на кварце.
Гетчелл, Невада, США.

Расвумит KFe_2S_3 , содержащий рубидий и цезий элементы как примеси (до 7.4 мас.% Rb и до 2.9% Cs) был обнаружен в ультраагпаитовых образованиях Сент-Илера (Квебек, Канада). Позже в гиперщелочной позднегидротермальной ассоциации в пегматите Палитра (Ловозерский массив, Кольский п-ов) был открыт Cs-аналог расвумита **паутовит** CsFe_2S_3 – одно из самых богатых цезием природных соединений: он содержит 36.1 мас.% Cs, 1.3% Rb и 0.5% Tl. Паутовит – единственный на сегодняшний день собственный минерал цезия, выявленный в дифференциатах фельдшпатоидных пород.



Паутовит (Pa) – черные призматические кристаллы на белом агрегате иголок беловита-(Ce) (Bel). Ультраагпаитовый пегматит Палитра, гора Кедыкверпахк, Ловозерский щелочной массив, Кольский полуостров.

Открытие паутовита и находка Cs,Rb-разновидности расвумита заставляют во многом пересмотреть геохимию цезия и рубидия в ультращелочных поздних дифференциатах агпаитовых, в первую очередь гипернатриевых массивов (Ловозеро, Сент-Илер). Эти элементы оказались тесно связаны в данной формации не просто с калием, а главным образом с одной, наиболее экзотической ветвью калиевой минерализации – сульфидной.

Почему столь резко литофильные элементы, как рубидий и цезий, иногда проявляют халькофильные свойства?

В противоречие с правилом максимальной полярности при кислотно-основных взаимодействиях, относительное сродство металлов к сере по подгруппам Периодической системы возрастает с увеличением атомного номера (размера атомов и ионов). Это происходит по причине стремления к соединению катионов, имеющих самые большие радиусы, не с кислородом, а с более крупным атомом S.

Сродство к кислороду у халькофильных и сидерофильных элементов с малыми радиусами оказывается сильнее, нежели у литофильных с большими радиусами: например, известно, что равновесия в реакциях



смещены вправо. Эта особенность хорошо объясняет халькофильную тенденцию Rb и Cs, приведшую к появлению в природе паутовита с $\text{Cs} \gg \text{Rb} > \text{K}$.

При достаточно высоких концентрациях в восстановительных условиях Cs и Rb, в силу своего размера проявляя большее сродство к S, чем K, “вытесняют” его из сульфида с самыми широкими полостями – расвумита.

Tl^+ в силу своего большого ионного радиуса (1.59 Å при КЧ=8) и общей халькофильности очень хорошо «вписывается» в сульфидную ветвь минералогии цезия и рубидия.