

Л. Г. ФЕЛЬДМАН, М. А. ПЛЕСКОВА

К ВОПРОСУ О ХИМИЗМЕ ПОЛЛУЦИТА

Поллуцит, важнейший минерал цезия и единственный пока источник его промышленного получения, встречается в природе редко и только в пегматитах натро-литиевого типа, по классификации А. Е. Ферсмана (1940).

Поллуцит образуется на средних стадиях пегматитового процесса (до начала развития альбитизации) как путем заполнения промежутков между кристаллами более ранних минералов (кварца, калиевого полевого шпата, сподумена, монтебразита), так и (преимущественно) метасоматическим путем, в первую очередь, за счет блоков пертита. В отдельных случаях отмечалось нарастание кристаллов поллуцита в ассоциации с пегматитом (касторитом) на стенках пустот растворяния в пегматитах.

На последующих стадиях формирования редкометалльных пегматитов, начиная с момента появления сахаровидного альбита и далее по мере развития пегматитового процесса, поллуцит подвергается различным изменениям. Выделения поллуцита обычно содержат многочисленные мелкие включения различных минералов — как реликтовых, так и новообразованных. Среди этих минералов отмечаются кварц, альбит, калиевый полевой шпат, сподумен, лепидолит и другие поздние слюдки, глинистые продукты и т. д., причем многие из них по внешнему облику трудноотличимы от поллуцита. Поэтому получение чистых мономинеральных фракций для анализа оказывается весьма важным делом.

К настоящему времени известно сравнительно немного полных анализов поллуцита (табл. 1—3), и они обнаруживают значительное непостоянство его состава. Представляется весьма желательным установить, насколько наблюдаемые колебания состава поллуцита отражают объективные условия его образования (типоморфизм поллуцита из различных пегматитовых провинций и месторождений, различная степень гидратации минерала, изоморфизм между цезием и натрием и т. д.) и в какой мере они обусловлены присутствием механических загрязнений или аналитических ошибок. Однако лишь недавно, после более полной расшифровки кристаллической структуры поллуцита (Beger, 1969), стало возможным предложить ряд критериев, позволяющих оценивать степень достоверности и надежности результатов анализов поллуцита.

Нуждаются в пересмотре также некоторые установившиеся представления о механизме вхождения воды и натрия в состав поллуцита.

Уже на основании первого относительно полного химического анализа поллуцита из пегматитов о-ва Эльбы М. Пизани (Pisani, 1864) высказал предположение о наличии сходства между поллуцитом и анальцимом. Более веские доводы в пользу этого предположения привел Х. Штрунц (Strunz, 1936) на основе пересчета анализов Г. Фуа (Foote, 1896) и Б. Госснера и Е. Рейндля (Gossner, Reindl, 1932) и рентгенографических данных. Структура анальцима была решена У. Х. Тейлором (Taylor, 1930, 1938) и уточнена К. Ноуелсом. Ф. Ринальди и Дж. Смитом (Knowles et al, 1965), структура поллуцита исследована С. Нарай-Сабо (Naray-Szabo, 1938_{1,2}) без выяснения позиций натрия и воды в решетке минерала и более полно и точно определена Р. М. Бегером и М. Бюргером в 1967—1968 гг. (Beger, 1969),

Таблица 1

Химические анализы поллуцитов из зарубежных месторождений (вес.%)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	46,48	43,48	43,59	43,51	43,64	47,88	45,25	45,7	48,38	44,28	50,07	45,20	44,7	45,60	46,03
Al ₂ O ₃	17,24	16,41	16,39	16,30	16,84	17,96	16,38	17,2	16,71	16,32	17,19	16,98	14,09	17,60	17,76
Fe ₃ O ₄	—	—	—	—	—	0,14	0,77	—	0,01	—	—	—	—	0,01	0,02
MgO	—	—	—	—	—	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	—	0,21	0,22	0,22	—	1,04	0,72	—	—	0,13	0,09	—	—	—	0,03
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,01
Na ₂ O	2,31	1,72	2,03	1,68	2,09	3,58	2,28	2,8	1,87	1,59	4,34	2,04	1,74	1,65	2,08
K ₂ O	0,78	0,47	0,51	0,48	0,37	1,06	0,19	1,3***	0,51	0,38	0,17	0,61	0,06	0,01	1,81
Li ₂ O	сл.	0,03	0,04	0,05	0,08	—	—	—	0,25	—	0,09	—	0,05	0,009	0,16
Rb ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	1,60	—	—	—	1,0	0,73	0,61
Cs ₂ O	30,71	36,77	35,36	36,10	36,14	23,46	32,31	30,2	30,77	35,83	24,54	33,02	36,2	32,43	28,88
H ₂ O ⁺	2,34	1,53	1,53	1,50	1,58	—	2,66	2,66	1,80	—	—	2,04	1,44	1,91	2,74
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	0,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П.п.п.	—	—	—	—	—	3,45	—	—	—	1,62	3,81	—	—	—	—
Σ	99,86	100,62	99,67	99,84	100,74	99,46	100,56	99,86	100,08*	100,15	100,30	99,89	99,28	100,392**	100,13
Месторождение	о-в Эльба	Геброн (Мэн, США)			Рамфорд (Мэн, США)	Тин-Маунтин (Южная Дакота, США)	о-в Эльба	Карибид (Юго-западная Африка)	Варутрееск (Норвегия)	Гринвуд (Мэн, США)		Леоминистер (Массачусетс, США)	Берник-Лейк (Манитоба, Канада)	Луоламанни (Финляндия)	Нагатаге (Япония)
Источник	Rammelsberg, 1890	Wells, 1891			Foot, 1896	Schwartz, 1930	Gossner, 1932	Reindl, Nel, 1944	Quenzel, 1938	Richmond Gonyer, 1938		Nickel, 1960	Neuvonen, Vesasalo, 1960	Sakurai e.a., 1972	

* В том числе F=0,03. ** В том числе P₂O₆=0,41; TiO₂=0,003. *** Цифра относится к K₂O+Rb₂O.

Таблица 2

Химический состав поллукита из пегматитов Восточного Саяна и Алтай

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	46,92	47,92	49,23	44,89	48,08	45,02	45,46
Al ₂ O ₃	17,27	18,71	18,61	16,29	17,20	16,32	16,30
Fe ₂ O ₃	0,08	Сл.	0,45	0,06	0,32	0,08	0,08
MgO	0,18	—	0,63	—	—	—	—
CaO	0,45	—	0,23	—	0,57	—	—
MnO	—	—	0,06	—	—	—	—
Na ₂ O	1,27	3,15	3,20	1,76	3,10	1,94	1,74
K ₂ O	—	—	0,59	0,33	1,00	0,22	0,35
Rb ₂ O	0,85	—	—	0,64	—	0,20	0,78
Cs ₂ O	30,80	27,20	22,80	33,13	26,61	32,34	32,46
H ₂ O ⁺	1,53	2,55	3,28	2,87	2,79	3,10	2,84
H ₂ O ⁻	0,02	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	0,28	—	0,22	—
* Σ	99,57	99,53	99,51	100,29	100,04	99,47	100,35

Обр. 1—4 — Восточный Саян, 5—7 — Алтай.

1 — Минералогия редких элементов, 1964, образцы Г. В. Мелентьева; 2 — данные Ю. И. Филипповой, аналитик А. В. Бакова; 3 — Минералогия редких элементов, 1964; образцы Н. С. Самсоновой; 4 — данные авторов, аналитик С. П. Пурусова; 5 — Гинзбург, 1946, аналитик Н. И. Влодавец; 6, 7 — данные авторов, аналитик С. П. Пурусова. * С учетом Li.

Таблица 3

Химический состав поллукита из пегматитов различных месторождений СССР

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	47,65	46,50	43,90	47,29	42,53	46,18	48,81
TiO ₂	0,04	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—
Al ₂ O ₃	17,14	16,76	16,60	16,0	17,15	16,92	18,29
Fe ₂ O ₃	0,08	0,25	0,20	0,60	0,19	Сотые	0,11
FeO	—	—	—	0,53	—	—	—
MgO	0,41	—	—	—	0,18	Сотые	0,19
CaO	0,29	0,30	0,45	0,32	0,61	Десятые	0,37
MnO	—	—	—	—	—	Тысячные	—
Na ₂ O	1,36	2,23	1,52	2,21	1,15	1,70	3,62
K ₂ O	—	—	—	—	0,20	1,18	0,50
Rb ₂ O	—	—	—	—	0,144	0,22	1,30
Cs ₂ O	32,37	32,62	35,63	30,77	36,98	29,00	25,69
H ₂ O ⁺	1,06	0,04	1,49	1,45	1,35	2,30	1,10
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,03	—	—	—
* Σ	100,48	99,20	99,79	99,58	100,42	97,50	100,32

* 1—4 — Кольский п-ов, А. Ф. Соседко, 1961; 5 — Памир, В. Ф. Дурнев и др., 1973; 6 — Средняя Азия, К. Л. Бабаев, Е. Н. Окулов, 1972; 7 — Дальний Восток, «Минералогия редких элементов», 1964, обр. Ю. С. Слепнева. * С учетом Li.

После работ Нараи-Сабо для поллуцита была принята формула $\text{CsAl Si}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n < 1$. Г. Нель (Nel, 1944) предположил существование непрерывной серии твердых растворов в ряду поллуцит — анальцит с замещением ионов цезия в тех же структурных позициях ионами натрия и заполнением освободившегося (в силу разницы ионных радиусов обоих катионов) объема молекулами воды. Это предположение, отвечающее схеме $\text{Cs}^+ \leftarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$, получило широкое признание среди большинства минералогов, поскольку имеющиеся химические анализы поллуцита вполне с ним согласовались. Тем не менее ряд моментов оставался неясным. Штрунд (Strunz, 1936) нашел, а Нараи-Сабо (Naray-Szabo, 1938) подтвердил, что поллуцит и анальцит относятся к одной пространственной группе $\text{O}^{10}_n - 1a3d$ и характеризуется практически одинаковыми размерами элементарной ячейки (закрывающей то же число формульных единиц $z=16$); кроме того, Нараи-Сабо установил, что структура обоих минералов имеет идентичный алюмокремнекислородный каркас с одинаковым статистическим распределением 48 ионов алюминия и кремния в позициях 48g, а 96 ионов кислорода — в позициях 96h. Однако, если позиция натрия в структуре анальцита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отвечает системе точек 24c (Taylor, 1930), то позиция цезия в структуре поллуцита, как оказалось, соответствует другой системе точек — 16b. При этом Нараи-Сабо исходил из упрощенной формулы поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ и не учитывал постоянного присутствия в составе природных поллуцитов значительных количеств натрия, а положение воды в структуре поллуцита не рассматривал вообще (в решетке анальцита молекулы воды занимают как раз позиции 16b, подобно ионам цезия в решетке поллуцита). Новая более полная расшифровка структуры поллуцита (Beger, 1969) показала, что не только вода, но и натрий занимает в структуре поллуцита точно такое же положение, как и в структуре анальцита, т. е. натрий располагается в позициях 24c, а вода — в вакантных (не заполненных цезием) позициях 16b (рис. 1, а, б, в). При этом ионы натрия обычно ассоциируются между собой и с молекулами воды, образуя небольшие атомно-молекулярные группы (кластеры), в которых внешняя оболочка состоит из молекул воды. Такие кластеры представляют собой как бы островки структуры анальцита статистически беспорядочно распределенные в структуре поллуцита, в окружении ионов цезия; однако внутри каждого такого «островка» (кластера) взаимное расположение атомов натрия, алюмокремнекислородных тетраэдров и молекул воды строго упорядочено¹.

Среднее соотношение натрия и воды в составе кластеров определяется их соотношением по данным химического анализа; оно обычно заметно превышает 1 : 2, но несколько меньше чем 1 : 1, составляя, как правило, 1 : 1,3—1 : 1,6. Таким образом, позиции цезия и воды в решетке поллуцита структурно эквивалентны, а цезия (и других крупных катионов — рубидия, калия) и натрия (кальция, железа, лития) — не эквивалентны. Поэтому замещение по схеме $\text{Cs}^+ \leftarrow \text{Na}^+ + m\text{H}_2\text{O}$, где величина m отвечает соотношению воды и натрия в составе кластеров, фактически осуществляется не путем прямого изоморфного замещения цезия натрием, а посредством вытеснения атомов цезия молекулами воды с одновременным заполнением самостоятельных структурных позиций ионами натрия, обеспечивающим сохранение электростатического баланса. Нетрудно видеть, что условия для реализации такого механизма замещения должны возникать при воздействии на поллуцит водных растворов, содержащих натрий, которые способны одновременно производить выщелачивание цезия из поллуцита и привнос натрия в поллуцит. Подобные условия, скорее всего, могут создаваться либо в связи с развитием процессов поздней альбитизации, сопровождаемых, естественно, явлениями ионного обмена щелочами с более ранними минеральными фазами пегматитов, либо при позднем гидротермальном изменении поллуцита, когда следует даже ожидать образования среди продуктов изменения поллуцита минералов, по составу про-

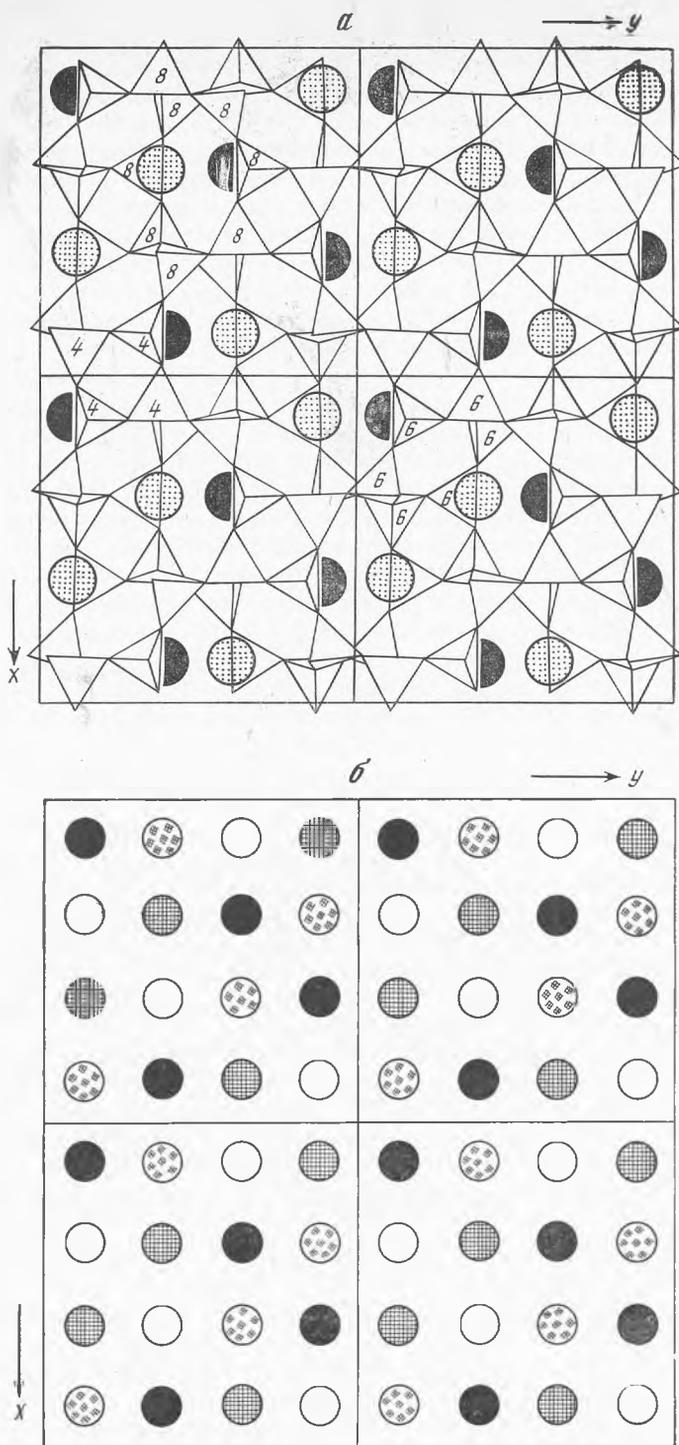
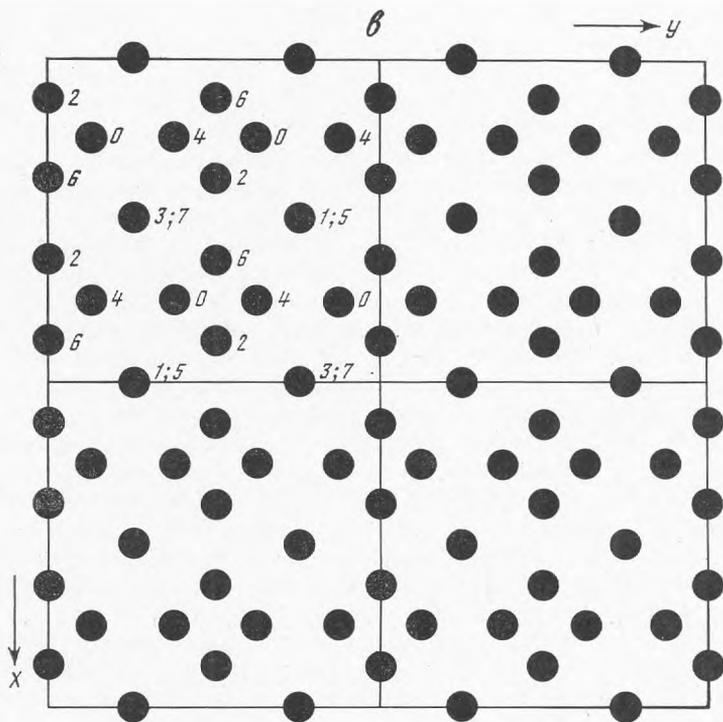


Рис. 1. Проекция алюмосиликатного каркаса поллудита, расположения ионов цезия и молекул воды в нем на плоскость (001) (а)

Показаны нижние половины четырех элементарных ячеек. Зачерненные кружки (на чертеже — полукруг) — ионы Cs (молекулы воды) в позициях $1/8$ с; пунктирные кружки — то же в позициях $3/8$ с (Beger, 1963) (а); б — проекция расположения крупных пустот каркаса решетки

межуточных между поллуцитом и анальцитом. Кроме того, поскольку натрий постоянно присутствует и в стекляннопрозрачных поллуцитах, по-видимому, почти не испытавших позднейших изменений, следует полагать, что кристаллизация поллуцита в пегматитах происходила при участии натрий-содержащих водных растворов (в частности, на стадии ранней ауто-метасоматической альбитизации, параллельно с образованием клевеландита по калиевому полевому шпату). Не исключена также возможность заимствования натрия поллуцитом при его метасоматическом образовании в пегматитах из минералов, подвергавшихся замещению (например, микроклин пертита или клевеландита).

Ввиду того, что согласно рассмотренному выше механизму замещения именно тяжелые ионы цезия непосредственно замещаются легкими молекулами воды с одновременным вхождением в решетку столь же легких ионов натрия, эти явления приводят к нарушению массовых соотношений между главными компонентами состава поллуцита: параллельно с увеличением содержания воды в минерале не только понижается содержание в нем цезия и возрастает содержание натрия, но увеличивается также в массовом выражении содержание кремния и алюминия. Соответственно более высокому содержанию кремния это увеличение для него бывает выражено четче, чем для алюминия. Возникает впечатление о существовании прямой корреляции между содержанием воды и (или) натрия, с одной стороны, и кремния и (или) алюминия — с другой. Но такие корреляции являются кажущимися и при пересчете на атомные (тем более формульные) количества исчезают. Реальное значение сохраняют только обратная корреляция между содержаниями (массовыми, молеку-



поллуцита (заняты ионами Cs и молекулами воды) на плоскость (001). Изображены четыре элементарные ячейки. Черные кружки — позиции на $1/8$ с, серые — на $3/8$ с, пунктирные — на $5/8$ с и пустые — на $7/8$ с; a — проекция расположения ионов Na в решетке поллуцита на плоскость (001). Показаны четыре элементарные ячейки. Частные z-координаты (цифры на чертежах) выражены в восьмых долях с (например, 1,5 означает $1/8$ с, $5/8$ с). (Beger, 1969).

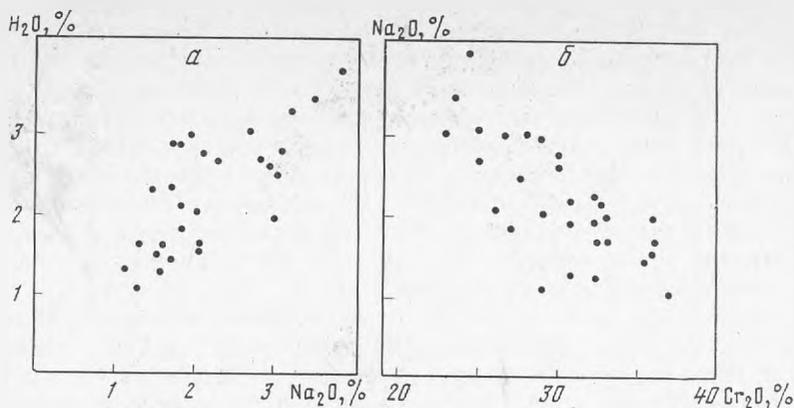


Рис. 2. Соотношения Cs и воды в составе поллцитов

Отчетливо видна прямая корреляция между содержаниями обоих компонентов (а) б — соотношения натрия и цезия в составе поллцитов. Видна отчетливая обратная корреляция между содержаниями обоих компонентов

лярными или атомными — безразлично) цезия и воды, прямая — между содержанием воды и натрия в поллците (рис. 2, а, б).

Рассмотрим более подробно позиции атомов щелочных элементов и молекул воды в структуре поллцита. По данным М. Бегера (Beger, 1969), алюмосиликатный каркас решетки поллцита построен (рис. 1, а) из четырех-шести и восьмичленных колец $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ — тетраэдров, ориентированных нормально четверным, тройным и двойным осям симметрии соответственно. На рис. 1, а некоторые из этих колец для наглядности обозначены цифрами (4, 6 и 8). Внутри каркаса имеются 16 крупных полостей в позициях 16 в (с координатами $1/6$, $1/8$ и т. д.) на тройных осях; каждая из таких полостей ограничена двумя шестичленными и тремя восьмичленными кольцами. Эти полости заняты ионами цезия или заполнены молекулами воды. Каждый ион цезия окружен четырьмя ближайшими соседями на расстоянии $4,84 \text{ \AA}$ и двумя более удаленными на расстоянии $5,93 \text{ \AA}$ (соответственно на двойных и тройных осях). Координационное число цезия равно 12, т. е. координационный полиэдр цезия представляет собой 12-вершинник, в котором шесть вершин (атомов кислорода) отстоят от центра на $3,394 \text{ \AA}$ и шесть — на $3,561 \text{ \AA}$. Крупные полости образуют каналы вдоль непересекающихся тройных осей; стенки каналов состоят из шестичленных колец $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ тетраэдров. Эти каналы сообщаются между собой посредством отверстий в восьми членных кольцах алюмокремнекислородных тетраэдров; такие отверстия М. Бергер образно называет окнами, поскольку восьмичленные кольца соединяют соседние каналы и рассматриваемые отверстия могут быть «заперты» или открыты в зависимости от того, присутствуют в их центре ионы натрия или нет. Центры «окон» располагаются в позициях 24с. Координационный полиэдр натрия (рис. 3) имеет форму слегка искаженного октаэдра, четыре вершины которого заняты кислородом (на расстоянии $2,498 \text{ \AA}$), а две (в идеальном приближении) — водой (на расстоянии $2,420 \text{ \AA}$).

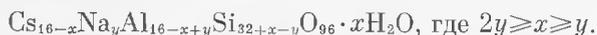
Ионы натрия и молекулы воды в структуре поллцита тяготеют друг к другу; натрий образует атомные кластеры типа коротких цепочек, вокруг которых располагаются водные молекулы¹. По аналогии с натриевыми цеолитами следует полагать, что каждая молекула воды будет иметь в своем ближайшем окружении (на расстоянии $2,4 \text{ \AA}$) лишь два из трех

¹ Размеры этих островков (кластеров), по-видимому, очень малы, так как электронное микрондирование образцов поллцита, проведенное в ВИМС К. В. Юркиной на материале авторов, не выявляет сколько-нибудь заметной неравномерности в распределении натрия; этот результат дополнительно подтверждает статистический характер расположения кластеров в решетке.

возможных (по симметрии) ионов натрия; третья позиция будет оставаться вакантной. Тем самым верхний предел для соотношения молекул воды и атомов натрия в кластерах определяется как 2 : 1. Тем самым, кстати, устанавливаются пределы вариаций коэффициента m при H_2O в схеме замещения $Cs^+ \leftarrow Na^+ + mH_2O$: $1 \leq m \leq 2$.

В соответствии с уточненной структурой поллуцита его развернутая кристаллохимическая формула в расчете на элементарную ячейку с 48 (Si,Al) приобретает следующий вид:

$Cs_x Na_y Al_{x+y} Si_{16-x-y} O_{96} \cdot (16-x) H_2O$, где $2y \geq 16-x \geq y$ (Beger, 1969) при (в более удобной форме записи)



Согласно этой формуле сумма атомов цезия и молекул воды должна быть равна 16 или очень близка к этому значению. Только при наличии в ячейке поллуцита избыточного (по сравнению с указанной предельной суммой) формульного количества воды можно допустить ее расположение в тех же структурных позициях, что и занятые натрием, т. е. в вакантных окошках системы точек 24c.

Такая возможность отчасти подтверждается изучением ИК-спектров поллуцитов с различной степенью гидратированности (см. ниже), которое позволяет предполагать, что в богатых водой разностях поллуцитов она приобретает другое структурное положение. В большинстве случаев появление такого избыточного (по анализу) содержания воды, не коррелирующегося с содержанием натрия и других мелких катионов (т. е. если отношение $H_2O/[Na]$, где $[Na] = Na + Li + Ca + Fe + Mn$, превышает 2,0), следует интерпретировать либо как аналитическую ошибку, либо как указание на измененность анализируемого материала.

Следует отметить, что в структурной формуле поллуцита всегда $(x+y) < 16$ и соответственно число атомов кремния превышает 32 (обычно на 1-2 единицы, если более — возникает подозрение в присутствии примеси кварца в анализируемом материале), а число атомов алюминия настолько же менее 16. Некоторый избыток кремния в ячейке поллуцита электростатически компенсирует постоянный дефицит щелочных катионов, обусловленный заполнением части полостей в структуре молекулами воды. Интересно, что отношение суммы щелочных катионов и атомов алюминия в формуле поллуцита стремится к единице. Это дает нам еще один критерий для проверки достоверности результатов анализа.

Таким образом, обычно принимаемая для поллуцита стехиометрическая формула типа $(Cs_{1-x} Na_x) AlSi_2O_6 \cdot xH_2O$ носит в действительности весьма приближенный характер и по существу не отражает всех особенностей состава природных поллуцитов. Фактически простейшую формулу ряда поллуцита — альандита приходится писать, употребляя две переменные x и y , в следующем виде: $(Cs_x Na_y) Al_{x+y} Si_{16-x-y} (1-x) \cdot H_2O$, где $x-y \leq 1$, причем $2y \geq 1-x \geq y$. Эта формула легко выводится из приведен-

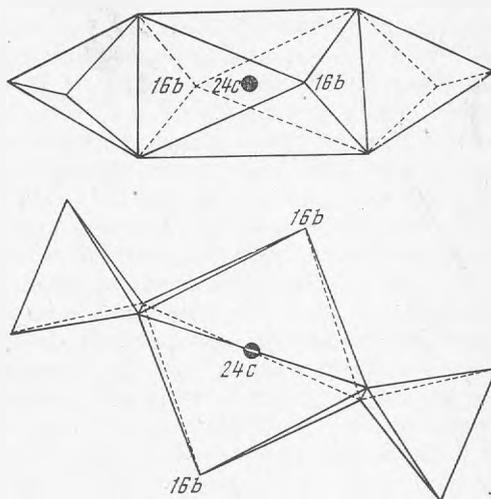


Рис. 3. Координационный октаэдр натрия (вокруг позиция 24c). Показаны также алюмосиликатные тетраэдры (Beger, 1969)

ной выше развернутой кристаллохимической формулы элементарной ячейки поллукцита путем деления на 16.

Несколько дополнительных замечаний о положении воды в структуре поллукцита и особенностях его де- и регидратации. Эти вопросы неоднократно рассматривались в литературе в связи с обсуждением существования изоморфного ряда поллукцит — анальцим. Наиболее полные данные приводятся в работе М. Фляйшера и К. Ксанды (Fleischer, Ksanda, 1940), которые установили, что потеря поллукцитом воды при нагревании происходит очень медленно, в интервале температур 300—600°. Для использования дегидратации поллукцита оказывается необходимым использовать большие навески, выдерживая их в муфельных печах по 24 часа при заданной температуре прокалывания. Стандартная же методика ДТА для поллукцита неэффективна. Полученные обычным путем кривые нагревания поллукцита очень невыразительны.

Дегидратация поллукцита приводит к некоторому понижению его светопреломления (на 0,01 — 0,015), не вызывая, однако, никаких изменений в рентгенограммах (все отражения сохраняют свое положение и интенсивность). Тем не менее у дегидратированного поллукцита появляется слабое двупреломление.

Регидратация поллукцита достигается с большим трудом, только при температуре 500° и давлении порядка 300 атм. При этом показатель преломления поллукцита повышается. Опыты по дегидратации выявили тот факт, что в решетке поллукцита вода связана прочнее, чем в решетке анальцима и тем более цеолитов. Фляйшер и Ксанда все же считают возможным предполагать, что вода в решетку поллукцита не входит, а отличия в поведении воды в обоих структурных аналогах — поллукците и анальциме — всецело обусловлены гораздо большими размерами ионов цезия по сравнению с ионами натрия: первые в отличие от вторых как бы закупоривают пустоты в структуре поллукцита, препятствуя как удалению воды, так и ее вхождению (т. е. определяя более низкое содержание воды в поллукците, чем в анальциме). Наоборот, Нель (Nel, 1944) рассматривает воду как существенный компонент кристаллической решетки поллукцита и объясняет отсутствие изменений рентгенограмм последнего при дегидратации только низким содержанием воды в минерале.

В свете изложенного выше двойственное положение воды в структуре поллукцита и особенности поведения воды при процессах дегидратации и регидратации последнего становятся понятными. Молекулы воды занимают вполне определенное — причем одинаковое — структурное положение в решетках поллукцита и анальцима, располагаясь в больших полостях алюмокремнекислородного каркаса; при этом вода сравнительно слабо связана в каркасе, хотя уже в структуре анальцима она гораздо менее подвижна, чем в большинстве цеолитов (Ducros, 1960), и ее удаление не производит в нем существенных изменений, вызывая лишь возникновение ряда вакантных пустот. Большая часть последних в поллукците остается заполненной цезием, тогда как в анальциме вся система больших полостей освобождается. В решетке поллукцита крупные ионы цезия закупоривают каналы, образуемые большими полостями, в которых размещаются молекулы воды и ионы натрия запирают часть «окон», посредством которых эти каналы сообщаются между собой; тем самым затрудняется возможность как удаления воды из решетки в процессе дегидратации, так и проникновения воды в свободные объемы полостей решетки при регидратации. Кроме того, распределение молекул воды в решетке поллукцита в виде кластеров, в составе которых эти молекулы кристаллохимически ассоциированы с ионами натрия, еще более усиливают эффект «закупорки».

Изучение спектра поглощения поллукцита в ближней ИК-области (Newham, 1967) показало его близость спектрам водяного пара¹, что интерпретируется как свидетельство отсутствия прочной связи молекул

воды в алюмокремнекислородном каркасе поллукита; водные молекулы должны располагаться в нем таким образом, чтобы они могли вести себя в отношении подвижности, подобно молекулам свободной воды. Очевидно, что эти результаты хорошо согласуются с приведенной выше моделью структуры поллукита, в соответствии с которой молекулы воды находятся в крупных полостях каркаса, но такое поведение воды было бы практически невозможно себе представить, если бы она, подобно натрию, заполняла малые окна.

На рис. 3 приведена серия ИК-спектров поглощения поллукитов из советских месторождений (коллекция авторов и Н. А. Велиховой). Спектры сняты Л. С. Солнцевой (ВИМС) на спектрофотометре UR-20 фирмы К. Цейсс в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. Препараты поллукита приготавливались для исследования в виде эмульсионного слоя порошка минерала в вазелиновом масле, нанесенного на пластинку КВг.

Область колебаний O—H связей снималась отдельно при утолщенном слое минерала (из-за низкого содержания воды в поллукитах). Были изучены различные разновидности поллукита — водянопрозрачные, замутненные, фарфоровидные. Полученные ИК-спектры можно расположить в ряд с постепенно меняющимися положениями и интенсивностью полос поглощения. Изменения в спектре происходят параллельно в области колебаний в связи O—H ($3000-3800\text{ см}^{-1}$) и в области валентных колебаний каркаса Al—Si—O ($500-1200\text{ см}^{-1}$).

В верхней части рис. 4 (обр. 218, 449, 142, 163) приведены наиболее простые формы ИК-спектра, с небольшим числом полос в области поглощения собственных колебаний алюмокремнекислородного каркаса и воды. Этот тип кривой весьма близок эталонному (Moenke, 1962), который в свою очередь аналогичен спектру анальцима. Все поллукиты с подобным спектром водянопрозрачны и полностью изотропны. Г. Менке в своем атласе (Moenke, 1962) выделяет в спектре поллукита следующие полосы поглощения: 415, 442, 530, 650, 700, 730, 767, 1035, 1630, 3670 см^{-1} . В спектрах исследованных прозрачных образцов поллукита в основном наблюдается тот же набор полос, однако имеются и отличия, ясные из рис. 4.

При переходе к замутненным зернистым (кривые в центральной части рис. 4), а затем к фарфоровидным массивным разностям (спектры в нижней части рис. 4) в конфигурации спектров поглощения отмечаются все более усиливающиеся закономерные изменения, отчетливо видимые на серии кривых.

Наибольшие отклонения от эталонного спектра наблюдаются у плотных, непрозрачных, фарфоровидных разновидностей поллукита, богатых механическими примесями (нижняя часть рис. 4). Некоторые образцы этой группы под микроскопом обнаруживают ясную анизотропию. Не исключено, конечно, что часть вновь появившихся мелких полос в спектрах таких поллукитов связана с примесями. Однако суммарное содержание последних все же недостаточно велико, чтобы заметным образом сказаться на форме кривой спектра. Кроме того, исчезновение и перемещение некоторых характерных для чистого поллукита полос говорит в пользу того, что наблюдаемые изменения кривых связаны с изменением структуры самого поллукита. Последнее, по-видимому, происходит со снижением симметрии, так как поллукиты с наиболее сложной кривой поглощения отличаются заметной анизотропией, а это означает, что симметрия поллукита перестает быть строго кубической.

Следует отметить, что в том же ряду — от прозрачных поллукитов к фарфоровидным — их показатель преломления¹ закономерно понижается от 1,527 до 1,517, по литературным данным даже до 1,507 (Richmond, Cooper, 1938). Такое понижение показателя преломления, как уже давно установлено, отвечает повышению содержания воды в поллуките

¹ Измерения производились в иммерсии методом фокального окрашивания с точностью $\pm 0,001$.

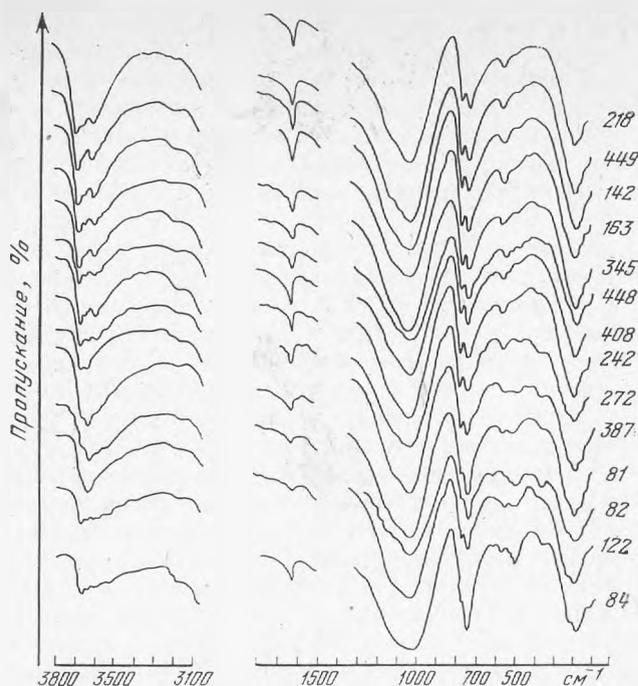


Рис. 4. ИК-спектры поглощения поллуцита

Кольский п-ов, обр. 94, 122, 89, 82 — плотный малопрозрачный поллуцит с большим количеством минеральных включений; Восточные Саяны, обр. 345, 408 — водянопрозрачный поллуцит, обр. 387 — фарфоровидный поллуцит; Алтай, обр. 142, 163, 449 — водянопрозрачный поллуцит, обр. 218 — прозрачный зернистый поллуцит, обр. 242 — малопрозрачный зернистый поллуцит, обр. 272 — фарфоровидный поллуцит; Памир, обр. 448 — полупрозрачный зернистый поллуцит

(Richmond, Gonyer, 1938). Таким образом, мутные и фарфоровидные разновидности поллуцита следует считать максимально гидратированными. Судя по их ИК-спектрам, в частности, по полосам поглощения в области O — H колебаний, в фарфоровидном поллуците структурное положение воды несколько меняется; не исключено, что в нем присутствует избыточная вода, располагающаяся в малых полостях решетки (в структурных позициях натрия, см. выше).

Возникает естественный вопрос, связаны ли изменения структуры поллуцита, сопровождающиеся понижением симметрии его решетки, с изменением состава минерала, т. е. с вхождением в него воды и натрия. На этот вопрос, по-видимому, следует ответить отрицательно. Действительно, аналогичный эффект — появление анизотропии и отклонение симметрии от кубической — может быть вызван как дегидратацией поллуцита при длительном термическом воздействии, так и его гидратацией, вплоть до перехода в цецеивый анальцит, хотя и имеет структуру поллуцита, но отличается пониженным показателем преломления (до 1,492—1,496) и появлением слабой анизотропии (Cerný, 1972). Для собственно анальцита, как известно, явление анизотропии еще более характерно. Между тем в решетке анальцита и вода, и натрий, как уже упоминалось, занимают те же позиции, что и в решетке поллуцита. Из сказанного явствует, что само по себе вхождение воды и натрия в структуру поллуцита вряд ли может вызвать понижение ее симметрии.

Представляется гораздо более вероятным, что структурные изменения, приводящие к снижению симметрии поллуцита, непосредственно затрагивают алюмокремнекислородный каркас его решетки. В самом деле, заметные изменения на ИК-спектрах поллуцита (рис. 4) наблюдаются и в области, отвечающей валентным колебаниям каркаса. Соответствующие

Таблица 4

Результаты пересчета химических анализов поллудита на состав элементарной ячейки [на 48 (Si+Al)] и некоторые характеристические соотношения

Компоненты	Номер анализа согласно табл. 1 *										согласно табл. 2		согласно табл. 3				согласно табл. 2	
	5	4	10	12	11	8	7	13	14	15	7	6	3	5	6	7	4	4 **
Si	33,00	33,00	33,47	33,26	34,17	33,25	33,65	35,00	32,99	32,99	33,72	33,73	33,33	32,54	33,52	33,35	34,78	35,85
Al	15,00	14,70	14,53	14,74	13,83	14,35	14,35	13,00	15,01	15,01	14,28	14,27	14,67	15,46	14,48	14,65	13,22	13,62
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	0,43	—	—	0,01	0,04	0,05	0,11	0,11	—	0,06	0,03	0,03
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—	0,19	—	—
Ca	—	0,18	0,11	—	0,07	—	0,58	—	—	0,02	—	—	0,34	0,50	—	0,27	—	—
Na	3,07	2,50	2,33	2,90	5,74	3,95	3,28	2,64	2,31	2,89	2,50	2,78	2,22	1,71	2,39	4,80	2,34	2,41
K	0,38	0,47	0,37	0,57	0,15	—	0,18	0,06	0,01	1,65	0,33	0,21	—	0,19	1,09	0,44	0,29	0,30
Rb	—	—	—	—	—	0,56	—	0,50	0,34	0,28	1,32	0,09	—	0,07	0,10	0,57	0,28	0,29
Cs	11,65	11,78	11,55	10,36	7,14	9,37	10,24	12,08	10,01	8,83	10,27	10,34	11,38	12,07	8,98	7,49	9,85	10,16
O	99,16	96,28	95,93	95,56	95,79	95,97	96,82	97,52	94,86	95,58	96,25	95,65	95,97	96,95	95,04	96,35	95,82	100,76
H ₂ O	3,99	3,82	4,09	5,00	8,67	6,45	6,61	3,76	4,61	6,55	7,03	7,68	3,52	3,44	5,57	2,51	6,51	6,70
$\Sigma R^{+} + \Sigma R^{2+} + Fe^{3+}$	15,34	15,08	14,36	13,83	13,35	13,88	14,28	15,44	12,72	14,14	14,69	13,47	14,05	14,76	12,56	14,76	12,79	—
$\Sigma R^{+} + \Sigma R^{2+} + Fe^{3+}$ Al	1,023	1,026	0,988	0,965	0,941	0,955	1,188	0,847	0,847	0,942	1,029	0,944	0,958	0,955	0,867	1,008	0,967	—
Cs+Rb+K+H ₂ O	16,02	16,07	16,01	15,93	15,96	16,38	17,02	16,40	14,97	17,31	18,95	18,32	14,90	15,80	15,74	11,01	16,93	—
H ₂ O	1,205	1,350	1,676	1,724	1,431	1,633	1,541	1,343	1,996	1,935	2,538	2,714	1,318	1,416	2,335	0,400	2,747	—
Na+Li+ $\Sigma R^{2+} + Fe^{3+}$																		

* Для первых семи образцов пересчеты выполнены Р. Бегером (Beger, 1969).

** Пересчет с использованием измеренных значений плотности ($d=2,825$) и параметра элементарной ячейки ($a_0=13,64 \pm 0,001$).

Таблица 5

Пределы вариаций состава поллукита в различных пегматитовых провинциях и месторождениях

Окислы	о-в Эльба	Алтай	Кольский п-ов	Восточные Саяны
SiO ₂	44,0–46,5	44,1–49,6	43,9–47,7	44,9–48,9
Al ₂ O ₃	16,0–17,2	14,6–18,9	16,1–17,1	15,0–18,7
Cs ₂ O	30,0–36,0	21,8–32,5	30,8–35,6	22,8–33,1
Rb ₂ O	Нет данных	0,06–0,9 (обычно 0,2–0,5)	Нет данных	0,09–0,9 (обычно не ниже 0,3)
K ₂ O	сл. — 1,0	0,2–2,7 (обычно до 0,8)	То же	0,3–0,9
Na ₂ O	2,3–3,9	1,7–3,1	1,4–2,2	1,3–3,2
H ₂ O	2,3–2,7	2,0–4,0	0,04(?)–1,5	1,9–3,3

Окислы	Памир	Западные штаты США			Берник Лейк, Манитоба (Канада)	Вару- треск (Швеция)
		Мэн	Южная Дакота	Массачусетс		
SiO ₂	42,5–46,2	43,5–44,3 (до 50,0)	47,9	45,9	44,7	48,4
Al ₂ O ₃	16,9–17,2	16,3–16,4 (до 17,2)	18,0	17,0	14,1	16,7
Cs ₂ O	29,0–37,0	35,4–36,8 (от 24,5)	23,5	33,0	36,2	30,8
Rb ₂ O	0,14–0,2	Нет данных	Нет данных	Нет данных	1,0	1,6
K ₂ O	0,2–1,2	0,4–0,5 (от 0,17)	1,0	0,6	0,06	0,5
Na ₂ O	1,2–1,7	1,6–2,1 (до 4,34)	3,6	2,0	1,7	1,9
H ₂ O	1,4–1,5	1,6–3,8	3,5	2,0	1,4	1,8

Окислы	Луоламаки (Финляндия)	Карибб (Юго-Запад- ная Африка)	Япония	Дальний Восток (СССР)	Общий размах
SiO ₂	45,6	45,7	46,0	48,8	42,5–50,0 (обычно 44–47)
Al ₂ O ₃	17,6	17,2	17,8	18,3	14,1–18,7 (обычно 16–17)
Cs ₂ O	32,4	30,2	28,2	25,7	23,5–37,0
Rb ₂ O	0,7	1,3	0,6	1,3	0,06–1,6 (обычно не менее 0,2–0,5)
K ₂ O	0,01		1,8	0,5	сл. — 2,7 (обычно от 0,2; 0,5 до 0,7–0,8)
Na ₂ O	1,7	2,8	2,1	3,6	1,2–4,3 (обычно 1,5–2,5)
H ₂ O	1,9	2,7	2,7	1,1	(обычно 0,1) 0,04(?)–4,0

структурные перестройки в каркасе протекают параллельно с вхождением воды и натрия в решетку поллукита. Скорее всего, взаимодействие поллукита с водными растворами стимулирует, как и у других каркасных алюмосиликатов, возникновение в его решетке атомных перегруппировок, связанных с процессом упорядочения кремния и алюминия в тетраэдрах. Именно явление упорядочения и следует, очевидно, считать ответственными за снижение симметрии решетки поллукита и ее отклонение от кубической.

В свете изложенного становится понятным также появление анизотропии у дегидратированных образцов поллукита: в этом случае снижение симметрии решетки фактически связано не с удалением воды, а с длительным отжигом поллукита и последующим его постепенным, медленным охлаждением; как известно, именно при таких условиях опыта экспериментально получаются щелочные полевые шпаты с максимальной степенью упорядоченности.

К сожалению, явления Al — Si-упорядочения в структуре поллукита и анальцита пока не изучены (Beger, 1969); все исследователи исходят в первом приближении из статистического, неупорядоченного расположения атомов алюминия и кремния в решетке обоих минералов, но такое представление едва ли можно считать адекватным для любых условий.

Таким образом, хотя гидратация поллукита прямо не связана с понижением симметрии его решетки, но косвенная роль воды как минерализатора, ускоряющего процессы упорядочения в алюмокремнекислородном каркасе его решетки, несомненно, весьма велика. В табл. 1—3 сведены все более или менее полные химические анализы поллукита, имеющиеся в отечественной и зарубежной литературе, включая и три неопубликованных анализа из материалов авторов. Большинство анализов (все, представляющиеся наиболее достоверными) пересчитано на приведенную выше развернутую кристаллохимическую формулу поллукита, т. е. на $48(\text{Si}+\text{Al})^4$. Читатели сами легко могут оценить степень анализов с помощью табл. 4, в которой вычислены главнейшие соотношения, характеристические для химизма поллукита. К сожалению, эта таблица свидетельствует о том, что далеко не все анализы, даже из числа пересчитанных, включая и новые, удовлетворяют тем требованиям, о которых говорилось выше.

Многие анализы, особенно старые, страдают неполнотой; в некоторых анализах приводятся заметные содержания фосфора, которые, очевидно, связаны с механическими примесями (амблигонита, литиофилита, апатита, и др.) но эти примеси ни идентифицировать, ни учесть, а тем более исключить зачастую по данным анализа невозможно (соответствующие катионы не определены или определены лишь частично).

Содержание окиси лития в поллукитах даже из одного месторождения варьирует по данным анализов в слишком широких пределах, чтобы его было правомерно рассматривать в качестве структурной примеси. По-видимому, содержание окиси лития в чистом поллуките не должно превышать сотых долей процента, проявление же более высоких содержаний (иногда почти до 1,5%) обусловлено присутствием литиевых минералов (сподумена, фосфатов, петалита, лепидолита), в частности, в составе характерных для поллукита микропрожилков.

Но наиболее существенные источники аналитических погрешностей в случае поллукита — необходимость определения весьма высоких содер-

⁴ Такой метод пересчета дает наиболее стабильные результаты и позволяет привлечь для сравнения литературные данные, полученные тем же способом (Beger, 1969). Он оказывается, кроме того, практически более приемлемым, чем метод с использованием измеренной плотности (d) и размера элементарной ячейки (a_0), вследствие низкой точности определения d и a_0 поллукита (особенно плотности, из-за обычной микронеоднородности образцов).

жаний цезия и на этом фоне других щелочей, а также малая точность определения содержания воды². Недостаточная достоверность многих полных химических анализов, обусловленная указанными выше причинами, препятствует обсуждению особенностей состава поллудита при изучении его типоморфизма (слишком мала статистика надежных аналитических данных). В табл. 5 представлены интервалы содержаний главных компонентов состава поллудита в образцах из различных пегматитовых провинций или месторождений. Перекрытия оказываются настолько большими, что выявить особенности химизма поллудита из разных месторождений или даже разных районов мира практически не удается.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабаев К. Л., Окулов Е. Н. Поллудит в клефеландитовом пегматите одного месторождения Средней Азии.— Докл. АН УзССР, 1972, № 8.
- Гинзбург А. И. Поллудит в пегматитах Калбинского хребта (В. Казахстан).— Докл. АН СССР, 1946, 52, № 4.
- Дурнев В. Ф., Меленгьев Г. Б., Соколов В. А. и др. Первая находка поллудита в пегматитах Памира.— Докл. АН СССР, 1973, 213, № 1.
- Минералогия редких элементов.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. II. «Наука», 1964.
- Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
- Ферман А. Е. Пегматиты, т. 1. Гранитные пегматиты. Изд. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- Beger R. M. The crystal structure and chemical composition of pollucite.— Zt. Krist., 1969, 129, N 1—4.
- Cerný P. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. VIII. Secondary minerals from the spodumene-rich zones.— Canad. Mineral., 1972, 2, pt. 3.
- Ducros P. Etude de la mobilité et des cations dans quelques zéolites par relaxation diélectrique et résonance magnétique nucléaire.— Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 1960, 83, N 4—6.
- Fleischer M., Ksanda C. J. Dehydration of pollucite.— Amer. Mineral. 1940, 25, N 10.
- Footo H. W. On the occurrence of pollucite, manganocolumbite and mikrolite at Rumford, Maine.— Amer. Journ. Sci., 1896, 1V, 1.
- Gossner B., Reindl E. Über die chemische Zusammensetzung von Cordierite und Pollucite.— Zbl. Min., Geol., Paläont., 1932, A, H. 10.
- Knowless C. R., Rinaldi F. F., Smith J. V. Refinement of the crystal structure of analcime.— Indian Mineral., 1965, 6.
- Moenke H. Mineralspektren. Berlin, 1962.
- Naray-Szabo St. V. Die Struktur des Pollucits ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).— Zt. Krist., 1938, 1, N 4.
- Naray-Szabo St. V. Note on the structure of analcime.— Zt. Krist., 1938, 2, N 99.
- Nel H. J. Pollucite from Karibib, South-West Afrika.— Amer. Miner. 1944, 29, N 11—12.
- Neuvonen K. J., Vesasalo A. Pollucite from Luolamäki, Somero, Finland.— Bull. Com. Géol. Finlande, 1960, N 188.
- Newnham R. E. Cristal structure and optical properties of pollucite.— Amer. Mineral., 1967, 52, N 9—10.
- Nickel E. H. The chemical composition and physical properties of pollucite from Bernik Lake, Manitoba.— Canada Dep. Mines and Tech. Surveys., Min. Sci. Div., Test. Rept., 1960, N 60—14.
- Pisani M. P. Etude chimique et analyse du pollux de l'île d'Elba.— C. R. Acad. Sci. Paris, 1864, 58.
- Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XIII. Pollucite, ist vein material and alteration products.— Geol. fören. Stockholm förhandl., 1938, H. 4, N 415.
- Rammelsberg C. F. Über die Zusammensetzung des Pollucits von Elba.— Monatsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1880.
- Richmond W. E., Gonyer F. A. On pollucite.— Amer. Mineral., 1938, 23, N 11.
- Sakurai K., Kato A., Kuwano N., Negoshima K. Chemical studies of minerals, containing rare elements, from the Far East distrikt. LXV. Pollucite from Nagatare, Fukuoka prefecture, Japan.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, 45, N 3.
- Schwartz G. M. The Tin Mauntin spodumene mine, Black Hills, South Dakota.— Econ. Geol., 1930, 25, N 3.
- Strunz H. Die chemische Zusammensetzung von Pollucite.— Zt. Krist., 1936, 95, H. 1, 2.
- Taylor W. H. The structure of analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).— Zt. Krist., 1930, 74, H. 1.
- Taylor W. H. Note on the structures of analcime and pollucite.— Zt. Krist., 1938, 99, H. 4.
- Wells H. L. On the composition of pollucite and its occurrence at Hebron, Maine.— Amer. J. Sci., 1891, III, 41, N 4.

² В еще большей мере это относится к частным, не контролируемым общей суммой анализа определениям щелочей (кроме цезия) и воды, что было специально проверено авторами на серии образцов, включая чрезвычайно чистый водянопрозрачный обр. 449.