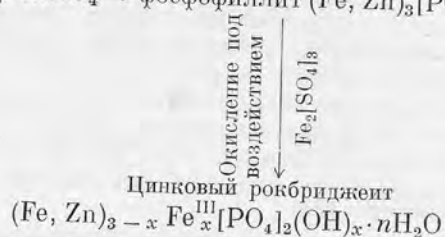
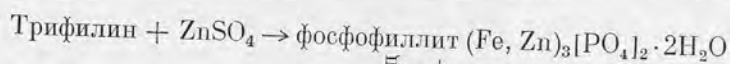


Первичный же минерал, в результате окисления которого образовался цинковый рокбриджит, имел состав: $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. цинковый рокбриджит представляет собой окисленный фосфофиллит и состав его правильней изображать общей формулой: $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})_{3-x} \cdot \text{Fe}_x^{\text{III}} [\text{PO}_4]_2 (\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x — количество Fe^{II} , окисленное до Fe^{III} .

Любопытно, что цинковый рокбриджит встречается в тех же самых условиях, в той же парагенетической ассоциации, что и фосфофиллит в пегматитах Баварии, что отмечает и К. Фрондел. Наличие в составе его небольшой примеси лимонита легко объяснимо, так как окисление фосфофиллита происходит под воздействием сульфата железа, гидролиз которого дает начало лимониту, образование же фосфофиллита связано с воздействием на измененный трифилин ZnSO_4 , образовавшегося вследствие окисления мелких включений сфалерита, постоянно находящихся в трифиллине.

Таким образом, схема образования цинкового рокбриджита примерно такова:



ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. Трифилин в пегматитах Калбинского хребта и процессы его изменения. Тр. Минер. музея, 1951, вып. 3.
 Гинзбург А. И. Процессы окисления фосфатов железа в гранитных пегматитах. Тр. Минер. музея, 1954, вып. 6.
 Frondel C. The dufrenite problem. Amer. Miner., 34, No 7—8, 1949.
 Lindberg M. L. u. Frondel C. Zincian rockbridgeite Amer. Miner., 35, No 11—12, 1950.
 Lindberg M. L. Frondelite and Frondelite-Rockbridgeite series. Amer. Miner., 34, No 7—8, 1949.

В. В. ДОБРОВОЛЬСКИЙ

ФОСФАТЫ ИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТОРФЯНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНО-РУССКОЙ ЛЕСОСТЕПИ

Среди минеральных образований, связанных своим происхождением с процессами современного континентального осадконакопления в условиях средних широт, выделяется группа фосфатов. Указанная группа представлена вивианитом и несколькими минералами, образующими последовательный ряд продуктов его окисления. Широкое распространение описываемых образований нашло отражение в отечественной и зарубежной литературе.

Аналогичные фосфаты, залегающие среди третичных железорудных месторождений Крыма, подверглись систематическому исследованию, в результате чего было выделено несколько минеральных видов. Фосфаты континентально-болотных отложений подобному минералогическому исследованию не подвергались.

Давно отмеченная (Senft, 1865) тесная связь условий образования вивианита с процессами заболачивания создала взгляд на вивианит и его производные, как на минералы, образующиеся в процессе современного континентального накопления осадков исключительно в условиях зоны лесов. На широкое распространение вивианита в болотах СССР имеются указания в отечественных курсах болотоведения (Дохтуровский, 1935). Согласно Ф. Зенфту, вивианит встречается во многих торфяных болотах восточной Фрисландии, северной Германии, Богемии и Штейермарке (Senft, 1865). Ван Беммелен указывает на наличие вивианита в болотах Голландии.

Наиболее пристальному изучению в СССР был подвергнут вивианит Белоруссии (Бушинский, 1946; Орлов, 1939), а в Европе — вивианит из болот Мекленбурга (Gärtner, 1897).

Однако образование фосфатов в современных болотных отложениях происходит не только в зоне лесов, но и значительно южнее, а именно — на всей площади Центрально-Русской лесостепи. Впервые на это было указано К. Д. Глинкой (1921), который отметил наличие вивианита в торфяниках речных долин северной части Воронежской губернии.

Позже вивианит отмечался при почвенных обследованиях в Брянской, Орловской, Липецкой, Тамбовской и Воронежской областях, а также при составлении областных обзоров торфяных ресурсов для Торфяного фонда СССР.

Нами фосфаты наблюдались в торфяных отложениях на территории вышеперечисленных областей от широты г. Воронежа и севернее.

Фосфаты приурочены исключительно к долинно-балочным торфяникам, имеющим незначительную мощность и площадь распространения, и залегают в виде гнезд и мелких линзообразных землистых скоплений неправильной формы в массе торфа. Фосфаты очень хорошо обнаруживаются благодаря интенсивно синему цвету одного из этих минералов.

Парагенетический комплекс минералов, находящихся с фосфатами в торфяниках, очень невелик. Наиболее распространенным минералом является гипс, образующий белые налеты на стенках выработок торфа. Реже встречаются сульфаты железа (мелантерит и сидеритилит). Исследование некоторых торфяников Центрально-Русской лесостепи, содержащих фосфаты, обнаружило отсутствие карбонатов железа. Это обстоятельство особенно интересно, если принять во внимание самую тесную связь сидерита и вивианита в торфяниках Белоруссии (Орлов, 1939; Бушинский, 1946).

Среди фосфатов, встречающихся в торфяниках лесостепной зоны, выделяются три разновидности.

Первая разновидность, являющаяся собственно вивианитом, представляет собой светло-серую, почти белую, мало прозрачную массу, быстро (на протяжении часа) окисляющуюся на воздухе и приобретающую синюю окраску. Минерал окисляется даже будучи покрытым парафином. Последнее обстоятельство сделало невозможным применение точных методов исследования этого минерала.

Вторая разновидность, наиболее распространенная и наиболее обращающая на себя внимание благодаря яркому синему цвету, представляет

собой первичный продукт окисления вивианита и является устойчивым соединением в условиях дневной поверхности. «Синий фосфат» одинаково часто встречается как выше, так и ниже уровня грунтовых вод.

Минерал образует землистые скопления, масса которых пронизана тончайшими волокнами торфа. Под бинокляром становится заметной чешуйчатая структура. В иммерсионном препарате обнаруживается совершенная спайность по (010) и менее совершенная по (100).

Замеренные показатели преломления следующие: для образца, взятого в с. Александровка Тамбовской области, $N_g' = 1,655 \pm 0,002$, $N_p' = 1,607 \pm 0,02$; дисперсия показателей преломления порядка 0,005; для образца, взятого у с. Малая Верейка Воронежской области, $N_g' = 1,633 \pm 0,002$, $N_p' = 1,583 \pm 0,002$; дисперсия показателей преломления порядка 0,008.

Плеохроизм резкий — от интенсивно синего по N_p' до светло-буроватого, почти бесцветного по N_g' .

Для химического анализа был отобран материал «синего фосфата» из балочного торфяника в окрестностях с. Александровка Ракшинского района Тамбовской области. Материал для химического анализа отбирался под бинокляром, но то обстоятельство, что масса минерала пронизана тончайшими волоконцами торфа, определило некоторую примесь органического вещества в пробе. Однако небольшая примесь органических веществ не представляет большой опасности для результатов анализа, поскольку все они уходят в нерастворимый остаток в 5% HCl, в которой растворялась навеска. Результаты анализа приведены в табл. 1.

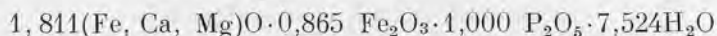
Химический анализ «синего фосфата»

Таблица 1

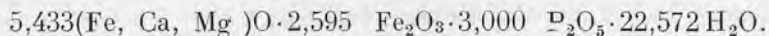
Компоненты	Результаты анализа, вес. %	Пересчет на 100% после вычитания гир. воды, нераств. остатка и гипса	Молекул. коллич.	Молекул. отнош.	Теоретический состав β-керченита, вес. %
Fe ₂ O ₃	21,14	25,58	0,159	0,865	21,04
FeO	16,87	20,41	0,283	1,529	
CaO	1,57	1,82	0,033	0,179	23,67
MgO	0,62	0,75	0,019	0,103	
CO ₂	Не обнар.	—	—	—	
SO ₃	0,07	—	—	—	
P ₂ O ₅	21,73	26,29	0,185	1,000	28,04
As ₂ O ₅	Не обнар.	—	—	—	
H ₂ O _{-90°}	10,42	—	—	—	
H ₂ O _{+90°}	20,79	25,15	1,392	7,524	27,25
Сухой нераств. остаток (за вычетом прокаленного)	6,97	—	—	—	
Нераств. остаток прокаленный	0,37	—	—	—	
Сумма	100,55	100,00	—	—	100,00

Аналитик П. И. Якшова, Воронежский университет

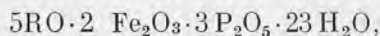
Эмпирическая формула «синего фосфата»:



или, введя коэффициент 3,



Данные химического анализа, физические свойства и морфология «синего фосфата» очень близки таковым распространенного фосфата железа в керченских рудах, описанного С. П. Поповым (1910) под названием β -керченит. Указанный минерал имеет формулу:



где RO представлен закисью железа и изоморфно замещающими ее окислами Ca, Mg и Mn (Попов, 1929).

Несмотря на некоторые отклонения эмпирической формулы «синего фосфата» от теоретической формулы β -керченита, принадлежность исследованного фосфата к минеральному виду β -керченит вполне очевидна.

Интересно, что анализ синего землистого фосфата из болот Белоруссии, приводимый Г. И. Бушинским (1946), показывает повышенное содержание окиси железа (28%) при пониженном содержании закиси (14%), на основании чего синие фосфаты болот указанным автором были отнесены к α -керченитам. Следует отметить, что α -керченит, согласно описаниям С. П. Попова (1910, 1929), имеет иные физические свойства (в том числе цвет — темно-зеленый) по сравнению с синими фосфатами современных болот. Можно предположить, что проба для анализа была или не совсем чисто отделена от продуктов окисления β -керченита, или при продолжительном хранении пробы произошло частичное окисление первоначально отобранного фосфата.

Удельный вес минерала, определенный микрометодом в жидкости Туле с последующим определением величины преломления жидкости рефрактометром Аббе, равен $2,55(\pm 0,05)$ при температуре 20°C .

Для полноты характеристики «синих фосфатов» была получена кривая нагревания этого минерала. Термическое исследование вещества производилось в лаборатории физики почв Московского университета.

На дифференциальной кривой отмечалась эндотермическая реакция с минимумом около 200°C , связанная с потерей воды, и резкий экзотермический эффект с максимумом около 620°C .

Третья разновидность фосфатов из долинно-балочных торфяников Центрально-Русского лесостепья представлена грязновато-желтыми землистыми массами, развивающимися по скоплениям ярко-синего β -керченита после продолжительного нахождения последнего на воздухе. Какие условия вызывают дальнейшее окисление β -керченита — не совсем ясно, так как известны случаи многолетнего нахождения β -керченита на воздухе без сколько-нибудь заметного его окисления.

«Желтый фосфат» в иммерсионном препарате обнаруживает изотропность, чрезвычайно мелкоячеистое строение (величина ячеек приблизительно около $1-2 \mu$ в поперечнике) и реликты пластинчатого строения β -керченита. В проходящем свете минерал грязно-буроватый, малопрозрачный, величина светопреломления варьирует от $1,634$ до $1,662$.

Материал для анализа отобран из образца, взятого в торфянике в окрестностях с. Александровки Рокшинского района Тамбовской области. Результаты химического анализа приведены в табл. 2.

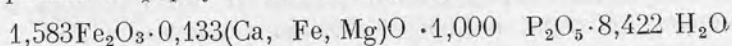
Таблица 2

Химический анализ «желтого фосфата»

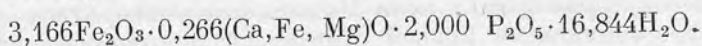
Компоненты	Результаты анализа, вес. %	Пересчет на 100% после вычитания гирр. воды нераств. остатка и гипса	Молекул. колич.	Молекул. отнош.	Теоретический состав босфорита, вес. %
Fe ₂ O ₃	37,18	45,63	0,285	1,583	44,79
FeO	0,62	0,76	0,008	0,044	—
CaO	0,60	0,69	0,012	0,067	—
MgO	0,14	0,17	0,004	0,022	—
CO ₂	Не обнар.	—	—	—	—
SO ₃	0,06	—	—	—	—
P ₂ O ₅	20,75	25,46	0,180	1,000	26,57
As ₂ O ₅	Не обнар.	—	—	—	—
H ₂ O _{-90°}	12,67	—	—	—	—
H ₂ O _{+90°}	22,24	27,29	1,516	8,422	28,64
Сухой нераств. остаток (за вычетом прокаленного)	5,85	—	—	—	—
Нераств. остаток прокаленный	0,57	—	—	—	—
Сумма	100,68	100,00	—	—	100,00

Аналитик П. И. Якшева, Воронежский университет

Эмпирическая формула «желтого фосфата»:



или, введя коэффициент 2,



Среди известных фосфатов железа наиболее близким к анализируемому «желтому фосфату» будет босфорит, имеющий формулу:



Указанный минерал, обнаруженный С. П. Поповым в керченских рудах, был впервые описан и получил название от П. Двойченко (1914). В 1937 г. минерал был описан Ф. Н. Чухровым (1937), среди новых находок. Исследователи вивианитов Белоруссии А. Н. Орлов с сотрудниками и Г. И. Бушинский не упоминали этого минерала среди продуктов окисления вивианита. А. Н. Орлов продукты окисления «синих вивианитов» из болот Белоруссии отнес к берауниту, Г. И. Бушинский, описывая аналогичные образования, отнес их к пицитам. Однако критический пересмотр аналитических данных, приводимых названными авторами, так же как и результаты нашего анализа, позволяют считать в согласии с С. П. Поповым устойчивым продуктом окисления β-керченита не пицит (и тем более не бераунит), а босфорит.

Вполне возможно, что в процессе дальнейшего гипергенного изменения босфорита последний превращается в пицит и в ряд других соединений, вплоть до фосфорсодержащих лимонитов, однако нам этого наблюдать не удалось.

Удельный вес «желтого фосфата» (босфорита), определенный микрометодом в жидкости Туле, составляет 2,50 ($\pm 0,05$) при температуре 20°C.

Спектральное исследование двух образцов «синего фосфата» обнаружило помимо элементов, определенных химическим анализом, присутствие марганца, кремния, алюминия и ничтожные следы никеля (в одном случае).

В босфорите обнаружены те же элементы-примеси, что и в β -керчените. Кроме того, наблюдаются следы стронция, а никель отсутствует. Спектральные анализы фосфатов сведены в табл. 3, где для сравнения приведен также анализ торфа.

Таблица 3

Спектральные анализы фосфатов

Компоненты	с. Александровка, Тамбовская область			с. Малая Вейрейка, Воронежская обл.
	торф	босфорит	β -керченит	β -керченит
P	Нет	6	6	5
Mn	3	4	4	5
Mg	3	4	3	5
Si	4	4	4	4
Fe	5	7	7	6
Al	4	4	4	4
Ti	3	Нет	Нет	Нет
Cu	2	"	"	"
Ni	Нет	"	1	"
Ca	4	5	4	5
Sr	Нет	2	Нет	Нет

Аналитик Н. В. Лизунов, Спектральная лаборатория Института геологических наук

Условные обозначения: 7 — очень сильно; 6 — выше среднего; 5 — средне; 4 — слабо; 3 — очень слабо; 2 — следы; 1 — ничтожные следы.

Дифференциальная кривая нагревания босфорита, полученная в лаборатории физики почв Московского университета, весьма напоминает кривую нагревания β -керченита. В начале кривой отмечается постепенное эндотермическое понижение с минимумом около 200°C, а при температуре около 620°C — экзотермический эффект.

ВЫВОДЫ

1. Фосфаты, образующиеся при современных гипергенных процессах в болотах, распространены не только в подзолисто-лесной зоне, но и значительно южнее, в долинно-балочных торфяниках по всей площади Центрально-Русского лесостепья.

2. Среди фосфатов выделяются три разновидности:

а) собственно вивианит, являющийся эфемерным образованием в условиях земной поверхности, в силу своей неустойчивости к окислению;

б) две другие разновидности фосфатов — «синий фосфат» и «желтый фосфат» — являются устойчивыми для данных условий минералами и характерными минеральными новообразованиями долинно-балочных болот лесостепной зоны.

3. Исследование двух указанных устойчивых разновидностей фосфатов методами химического, спектрального, термического и кристаллооптического анализов позволило отнести первую разновидность («синий фосфат») к β -керчениту, а вторую разновидность («желтый фосфат») — к босфориту. Оба эти минерала имеют широкое распространение не только в современных болотных отложениях, но и в третичных железорудных месторождениях Керченского полуострова, где они были подробно изучены.

ЛИТЕРАТУРА

- Буш и н с к и й Г. П. Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии. Бюлл. Моск. общ. исп. прир., отд. геол., т. 21 (3), 1946.
- Г л и н к а К. Д. Геология и почвы Воронежской губернии. Воронеж, 1921.
- Д в о й ч е н к о П. Минералы Крыма. Зап. Крымск. общ. естеств. и люб. прир., т. IV, 1914.
- Д о х т у р о в с к и й В. С. Торфяные болота ОНТИ, 1935.
- О р л о в А. Н. Результаты исследования вивианитов БССР. Агрономические руды, № 5, 1939.
- П о п о в С. П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуострова. Тр. Геол. музея Акад. наук, т. IV, 1910.
- П о п о в С. П. О керченитах. Изв. Геол., ком., т. 48, № 10, 1929.
- Ч у х р о в Ф. В. Новые находки. Босфорит. Тр. Ломоносов. инст. АН СССР, минер. сер., вып. 10, 1937.
- G ä r t n e r A. Über Vivianit und Eisenspat in Mecklenburgischen Mooren. Rostock, 1897.
- S e n f t F. Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildung. Leipzig, 1862.

В. В. ДОБРОВОЛЬСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИПСА ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СТЕПНОЙ ЗОНЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР

Среди распространенных минеральных новообразований в почвообразующих породах одним из наиболее типичных гипергенных минералов является гипс. Образование гипса в поверхностных отложениях следует считать характерным явлением для гипергенного процесса зоны южных степей и полупустынь, однако эти новообразования встречаются также в зоне северных степей и лесостепья.

Сравнительно крупная величина образований гипса в поверхностных отложениях привлекала к нему внимание многих исследователей. Явная связь образования гипса в подпочвенных породах с общим развитием почвообразовательного процесса определила включение новообразований гипса (так же как и карбонатных новообразований) в сферу интересов почвоведения.