

А. И. ГИНЗБУРГ

О ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА  
В ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТАХ

Характерной особенностью зоны окисления редкометалловых гранитных пегматитов является широкое развитие специфических гипергенных фосфатов, содержащих железо и марганец в различной степени окисления. Количество таких минералов необычайно велико и на некоторых месторождениях достигает нескольких десятков. Появление тех или иных фосфатов в зоне окисления различных пегматитовых месторождений зависит от ряда обстоятельств, из которых необходимо указать на следующие:

1) Состав первичных фосфатов. Как нами было показано ранее (Гинзбург, 1952), первичными железомарганцевыми фосфатами в пегматитовых жилах чаще всего являются трифилин-литнофилит  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ , триплит  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2 \text{F}(\text{PO}_4)$  и графтонит  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3 (\text{PO}_4)_2$ . При различных гидротермальных процессах их изменения образуются Na-содержащие Fe-Mn-фосфаты типа натрофилита —  $\text{Na}(\text{Mn}, \text{Fe})[\text{PO}_4]$  — гедденита  $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_5[\text{PO}_4]_4$ , Ca-содержащие фосфаты типа фэйрфильдита  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Al-содержащие фосфаты типа чильдренита-эосфорита  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}[\text{PO}_4](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Mg-содержащие фосфаты типа скорцалита-лазулита  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$  и др. Естественно, что при окислении всех этих минералов в зоне окисления возникают гипергенные фосфаты различного состава.

2) Появление в пегматитах значительного количества сульфидов, встречающихся, как правило, в ассоциации с фосфатами. Следует указать, что в месторождениях, где отсутствуют сульфиды, развиваются одни вторичные фосфаты, там же, где сульфиды встречаются в изобилии, появляются иные, вторичные фосфаты и количество их резко возрастает. Сульфиды, так же как и в гидротермальных месторождениях, способствуют образованию в пегматитах зоны окисления. Поэтому в тех районах, где встречаются в большом количестве сульфиды (Калбинский, Туркестанский хребты, пегматиты Баварского и Оберпфальцского лесов и др.), зона окисления обычно хорошо развита и представлена многочисленными вторичными фосфатами.

3) Состав сульфидов, встречающихся в ассоциации с фосфатами Fe и Mn. В том случае, когда сульфиды представлены в основном пиритом, марказитом или пирротинном, образуются только водные фосфаты Fe и Mn. В том же случае, когда в пегматитах

появляется в избытке сфалерит, возникают цинково-железистые или цинково-кальциевые фосфаты (фосфофиллит, цинковый рокбриджент, польцит). Весьма любопытно, что в зоне окисления сфалеритсодержащих пегматитов мы никогда не встречаем смитсонит, в то время как другие гипергенные карбонаты (например, висмута) встречаются часто; вместо смитсонита в пегматитах, содержащих первичные фосфаты Fe и Mn, образуются вторичные Zn-фосфаты.

4) Наличие в пегматитах в ассоциации с сульфидами большого количества фторсодержащих минералов, таких, например, как триплит, амблигонит и др. В этом случае при воздействии на фторсодержащие минералы серной кислоты образуется плавиковая кислота, которая дает начало серии вторичных фторидов алюминия (крейцбергит-флюеллит), алюминия и кальция (грушпа геаркутита), тесно ассоциирующих со вторичными фосфатами (месторождение Крейцберг в Баварии и др.).

5) Состав поверхностных вод, циркулирующих в зоне окисления. Большинство поверхностных вод содержит Na, K, Ca и Mg. Но так как все фосфаты Na и K растворимы, то основную роль играет привнос грунтовыми водами Ca и Mg, которые в поверхностных участках зоны окисления дают начало своеобразным гипергенным фосфатам Ca, осаждающимся на фосфатах Fe и Mn. Поскольку большинство поверхностных вод бикарбонатные и содержат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , то наиболее широко распространенным гипергенным минералом, образующимся в результате взаимодействия грунтовых вод с измененными, окисленными фосфатными желваками, является даллит или штаффелит — гипергенный карбонатапатит, обычно покрывающий пленками или тонкими корками натечной структуры все поверхностные фосфаты (особенно фосфаты Fe). В случае появления в поверхностных водах повышенного содержания Mg образуются гипергенные водные магниевые фосфаты типа гордонита. Содержание же в поверхностных водах тех или иных элементов зависит в значительной степени от состава вмещающих пегматиты пород. Поэтому боковые породы косвенно оказывают влияние на состав образующихся в зоне окисления фосфатов.

6) Интенсивность проявления процессов окисления, зависящая главным образом от климатических условий. Так, например, пегматиты, находящиеся в зоне вечных ледников, где процессы окисления протекают замедленно (Туркестанский хребет и др.), содержат в поверхностной зоне ряд минералов, которые в других условиях являются неустойчивыми и не сохраняются на поверхности или появляются только на определенной глубине.

Вследствие развития в пегматитах зоны окисления состав гипергенных минералов, в частности фосфатов, меняется с глубиной, что было нами ранее показано на примере продуктов изменения трифилина из пегматитов Калбинского хребта (Гинзбург, 1951). Нормальную схему изменения фосфатов по мере продвижения от поверхности пегматитовых тел на глубину см. на стр. 51.

Все факторы, влияющие на развитие зоны окисления гидротермальных месторождений, детально охарактеризованные С. С. Смирновым (1951), действуют, естественно, и в пегматитах, тем не менее зона окисления, развивающаяся в пегматитах, имеет свои отличительные особенности, на которых мы особо останавливаемся.

1. В пегматитах зона окисления развивается преимущественно за счет изменения фосфатов Fe и Mn, в меньшей степени за счет сульфидов и в редких случаях за счет изменения силикатов, в частности спессартина

|                |   |  |
|----------------|---|--|
|                | I. Поверхность пегматитовых тел                                 | Лимонит + даллит + окислы и гидроокислы Mn (пирролюзит, псиломелан, вад)   |
| Зона окисления | II. Приповерхностная зона пегматитовых тел<br>Верхние горизонты | Водные фосфаты Fe <sup>III</sup> и Mn <sup>III</sup> (гестерозит—пурпурит и др.), водные фосфаты Fe <sup>III</sup> , покрытые пленками и корками даллита, манганит + пирролюзит                  |
|                | III. Приповерхностная зона пегматитовых тел<br>Нижние горизонты | Водные фосфаты Fe <sup>III</sup> и Mn <sup>II</sup> или Fe <sup>III</sup> , Fe <sup>II</sup> и Mn <sup>II</sup> (минералы группы сиклерита, дюфренита — рокбриджеита, арроядита—аллюодита и др.) |
|                | IV. Зона вторичного обогащения                                  | Водные фосфаты Fe <sup>II</sup> и Mn <sup>II</sup> (минералы группы палаита — гюролата, реддингита, вивиянита, дикинсонита и др.) + сульфиды, типичные для зоны вторичного обогащения            |

(вынос из спессартина Mn и образование по нему водных окислов Mn), даналита — гельвина и некоторых других.

2. Все указанные минералы, изменяющиеся в зоне окисления, являются в пегматитах акцессорными, а не породообразующими, как сульфиды в гидротермальных рудных жилах. Обычно они образуют в пегматитах одиночные редкие, мелкие (размером в несколько сантиметров) выделения или желваки, в отдельных случаях достигающие 0,5—0,6 м в диаметре, не более, но не сплошные жильные массы. В связи с этим хотя по количеству своих минеральных видов гипергенные фосфаты и намного превышают общее количество гипогенных минералов, встречающихся в этих пегматитах, но по масштабу своего проявления обычно играют очень незначительную роль и в целом существенно не сказываются на изменении всего состава пегматитовых тел.

3. В связи с тем, что количество сульфидов, встречающихся в пегматитах, мало по сравнению с количеством сульфидов в рудных жилах, воды, циркулирующие в зоне окисления, далеко не всегда бывают кислыми. При отсутствии сульфидов в пегматитах поверхностные воды, протекающие по трещинам в пегматитах, должны быть щелочными или нейтральными, так как экспериментально доказано, что для преобладающего большинства породообразующих минералов пегматитовых жил  $pH > 7$ .

Далее необходимо учитывать, что из всех литиевых минералов (сподумен, петалит, трифилин, амблигонит) поверхностными водами необычайно легко выносятся  $Li_2O$ , как уже ранее нами отмечалось (Гинзбург, 1944), что также приводит к усилению щелочности растворов. В пегматитах, содержащих отдельные включения сульфидов, при окислении последних водами, заключающими свободный кислород, образуется серная кислота, которая понижает pH притекающих растворов, но по мере удаления их от окисляющегося сульфида pH будет вновь увеличиваться.

Если учесть, что миграция соединений фосфора может происходить только в кислой среде (поскольку все соли фосфорной кислоты, за исключением солей Na и K, не растворимы в воде и легко растворяются в кислотах), то условия для миграции соединений P (и, следовательно, образования вторичных фосфатов) имеются только там, где первичные фосфаты встречаются в тесной ассоциации с сульфидами. При этом вторичные

фосфаты никогда не будут далеко отходить от первичных, а будут отлагаться непосредственно вокруг них. Это обстоятельство обуславливает отсутствие «размазанности» гипергенных минералов зоны окисления в пегматитах и наиболее характерную особенность их — образование вторичных минералов всегда непосредственно вокруг первичных в виде своеобразных каемок, оторочек, последовательно сменяющих друг друга. Последовательность смены этих каемок соответствует указанной выше нормальной вертикальной зональности распределения гипергенных фосфатов. Наличие желваков фосфатов с зонально-концентрическим распределением вторичных минералов является отличительной особенностью зоны окисления редкометалльных пегматитов.

4. Вследствие всего указанного выше, выделение в пределах зоны окисления пегматитов ряда подзон, как это сделано для гидротермальных рудных жил, можно произвести только сугубо условно. По существу, в пегматитах нет сплошных зон развития гипергенных минералов, а имеются зоны, обогащенные измененными в различной степени минералами, т. е. с различными ассоциациями вторичных минералов, псевдоморфно развивающихся по фосфатам или сульфидам.

Таким образом, проработанность и развитие зоны окисления в пегматитах в значительной степени зависят от количества встречающихся в них сульфидов, в первую очередь, ширита.

5. Наиболее широко мигрирует в пегматитах Mn, который легко выносится из всех его соединений, в частности из фосфатов, спессартина, гельвина — даналита и др. Весьма характерно, что Mn начинает выноситься из минералов после окисления всего  $F^{II}$  до  $Fe^{III}$ . В какой форме происходит миграция Mn в зоне окисления пегматитовых тел, мы не знаем [С. С. Смирнов предполагает, что в форме  $MnSO_4$  или  $Mn(HCO_3)_2$ ], но осаждается он в виде пиролюзита или псиломедана. Черные пленки гидроокислов Mn часто покрывают все минералы пегматитов. В результате поверхностные участки пегматитовых тел обычно пропитываются окислами и гидроокислами марганца и окрашиваются в черный цвет. Широкое распространение в выходах пегматитов черных марганцовистых пятен служит прекрасным поисковым признаком и свидетельствует о принадлежности пегматитов к низкотемпературным редкометалльным типам, обычно богатым марганцем.

Ведущим процессом изменения фосфатов в зоне окисления является последовательное, стадийное окисление вначале  $Fe^{II}$  до  $Fe^{III}$ , а затем  $Mn^{II}$  до  $Mn^{III}$ . Стадийность окисления фосфатов железа впервые была подробно разобрана С. П. Поповым (1938) и Ф. В. Чухровым на примере вивьянита. В последующие годы она была развита Мезоном (Mason, 1941, 1950) на примере минералов группы трифилина.

Вследствие стадийности окисления Fe и Mn обычно образуется не один минерал строго определенного состава, а целая серия мутабильных минералов, отличающихся различным содержанием  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$  и  $H_2O$ , а также различающихся по оптическим и физическим свойствам. Вследствие этого правильнее говорить не об одном определенном окисленном минерале, а о целой группе минералов (группа сиклерита, дюфренита — рокбриджита, арроядита и т. д.).

Основные положения теории стадийности окисления фосфатов Fe и Mn сводятся к следующим.

1. Первоначально происходит окисление всего двухвалентного железа до трехвалентного. Только после того как окислится все железо, начинается окисление  $Mn^{II}$  до  $Mn^{III}$ .

2. Окисление Fe и Mn происходит стадийно, атом за атом, вследствие чего последовательно образуется целая серия минералов, содержащих все большее количество  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и меньшее количество  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

3. Из всей серии образующихся окисленных минералов устойчивыми, стабильными являются только те минералы, которые содержат все железо в форме  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Как показывают экспериментальные исследования (Быков, 1951) и наблюдения над составом природных фосфатов, процесс окисления, раз начавшись, идет очень быстро до тех пор, пока большая часть железа не окислится до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , далее, пока все железо не окислится до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , он протекает замедленно. Именно поэтому мы в зоне окисления встречаем в основном либо минералы, содержащие только  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , либо минералы, в которых большая часть железа окислена до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , а часть осталась в виде  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (группа дюфренита — рокбриджита и др.).

4. По мере окисления железа резко меняется окраска минералов по следующей схеме.

Минералы, содержащие  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , обычно бесцветны или окрашены в светлозеленый или голубой цвет (при наличии небольшого количества  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ).

Минералы, содержащие в основном  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и некоторое количество  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , интенсивно окрашены в темнооливково-зеленый, грязнозеленый, чижиково-зеленый цвет,

Минералы, содержащие все железо в виде  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , — темнобурые, желтоватобурые, лимонитоподобные.

Одновременно резко изменяются оптические свойства минералов: закономерно с окислением железа возрастают и показатели преломления.

5. Необходимо всегда помнить, что окисление железа в фосфатах обязательно должно сопровождаться компенсацией валентности. Она может осуществляться двумя путями: либо выносом из соединения соответствующего количества других катионов, либо присоединением к фосфатам дополнительных анионов — гидроксильной группы или кислорода. В различных группах фосфатов, как будет показано ниже, процессе окисления идет либо первым, либо вторым путем. Наконец, возможен и такой случай, когда компенсация валентности за счет окисления  $\text{Fe}^{\text{II}}$  в  $\text{Fe}^{\text{III}}$  происходит частично путем выноса некоторых катионов (щелочей) и частично — путем присоединения добавочных анионов (ОН).

Рассмотрим более подробно оба случая окисления фосфатов.

#### ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ФОСФАТАХ, СОПРОВОЖДАЕМОЕ ВЫНОСОМ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ (ЩЕЛОЧЕЙ)

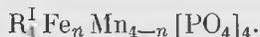
Как показали произведенные нами пересчеты многочисленных химических анализов различных окисленных фосфатов, вынос некоторых катионов при окислении железа в фосфатах происходит только в том случае, когда фосфаты содержат щелочи, в первую очередь литий, реже — натрий; при этом выносятся при окислении железа именно эти щелочи. Подобные явления наблюдаются в минералах группы трифилина — литиофилита и натрофилита, состав которых может быть выражен общей формулой



Поскольку число молекул в элементарной ячейке этих минералов равно 4, формула их элементарной ячейки будет:



Если количество атомов  $\text{Fe}^{\text{II}}$  в минерале —  $n$ , то количество атомов  $\text{Mn}$  будет  $4 - n$ , и тогда формулу этих минералов можно выразить в виде



Окисление некоторого количества  $m$  железа до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  должно сопровождаться выносом такого же атомного количества лития или натрия. Поэтому общую формулу окисленных минералов можно изобразить в виде



где  $\text{R}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$ .

Все минералы указанного состава будут тем более устойчивы, чем больше величина  $m$ . Наконец, при полном окислении всего  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , т. е. когда  $m = n$ , образуется стабильный минерал состава



Таким образом, состав образующихся при окислении железа минералов зависит в первую очередь от величины  $n$ , т. е. от соотношения  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn}$  или, вернее, от соотношения



Если мы теперь обратимся к конкретному минералу — трифилину или литиофилиту состава  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{PO}_4]$ , то при окислении в нем всего железа должен образоваться согласно формуле (2) минерал



который и называется сиклеритом. Состав этого минерала меняется в зависимости от соотношения  $\text{Fe} : (\text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$ , как это следует из табл. I, где рассмотрены минералы, образующиеся при окислении трифилина с соотношением  $\text{Fe} : (\text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}) = 4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 4:0$  (т. е.  $n = 4; 3; 2; 1; 0$ ).

Из данных табл. I отчетливо видно что при окислении литиофилита и трифилина должны образоваться минералы, имеющие различный состав и отличающиеся, естественно, различными физическими и оптическими свойствами.

При изменении литиофилита с соотношением  $\text{Mn} : \text{Fe}^{\text{II}} = 3:1$  образуется манганосиклерит состава  $\text{Li}_3 \text{Mn}_3 \text{Fe}^{\text{III}} [\text{PO}_4]_4$ ; при окислении средних членов ряда литиофилит — трифилин, у которых  $\text{Mn} : \text{Fe} = 1:1$ , могут образоваться два минерала, а именно  $\text{Li}_3 \text{Fe}^{\text{II}} \text{Mn}_2 \text{Fe}^{\text{III}} [\text{PO}_4]_4$  и  $\text{Li Mn Fe}^{\text{III}} [\text{PO}_4]_2$ ; при этом устойчивым будет только последний. Наконец, при окислении трифилина с соотношением  $\text{Mn}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{II}} = 1:3$  будут последовательно возникать три минерала, из которых устойчивым будет только феррисиклерит состава  $\text{Li Mn Fe}_3^{\text{III}} [\text{PO}_4]_4$ . При иных соотношениях между  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}$  возникнут сиклериты более сложного состава.

Если теперь обратиться к фактическому материалу и пересчитать соответствующим образом все существующие анализы сиклерита на формулу (2), то убедимся, что получающиеся данные в целом соответствуют выведенным теоретически формулам, с некоторыми только добавлениями:

а) в природе встречаются минералы группы трифилина с любыми соотношениями между  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$  (т. е. с различным  $n$ ); соответственно меняется и состав сиклерита;

Таблица I

Возможный состав минералов группы сиклерита в зависимости от соотношения между  $Fe^{II}$  и  $Mn^{II} + Mg + Ca$  в трифилине—литнофилите и от степени их окисления

|       | Трифиллин  |   | Трифиллин —<br>литнофидит  | Литнофилит                                    |                    |
|-------|--|---|--|---|--------------------|
|       | $n=4$  | $n=3$                                     | $n=2$  | $n=1$   | $n=0$              |
|       | $Li_4Fe_4^{II}[PO_4]_4$  | $Li_4Fe_3^{II}Mn[PO_4]_4$                 | $Li_4Fe_2^{II}Mn_2[PO_4]_4$  | $Li_4Fe^{II}Mn_3[PO_4]_4$                     | $Li_4Mn_4[PO_4]_4$ |
| $m=1$ | $Li_3Fe_3^{II}Fe^{III}[PO_4]_4$                                      | $Li_3Fe_2^{II}MnFe^{III}[PO_4]_4$         | $Li_3Fe^{II}Mn_2Fe^{III}[PO_4]_4$                                      | $Li_3Mn_3Fe^{III}[PO_4]_4$<br>Манганосиклерит |                    |
| $m=2$ | $Li_2Fe_2^{II}Fe_2^{III}[PO_4]_4 =$<br>$= LiFe^{II}Fe^{III}[PO_4]_2$ | $Li_2Fe^{II}MnFe_2^{III}[PO_4]_4$         | $Li_2Mn_2Fe_2^{III}[PO_4]_4 =$<br>$= LiMnFe^{III}[PO_4]_2$<br>Сиклерит |   |                    |
| $m=3$ | $LiFe^{II}Fe_3^{III}[PO_4]_4$  | $LiMnFe_3^{III}[PO_4]_4$<br>Феррисиклерит |  |   |                    |
| $m=4$ | $Fe_4^{III}[PO_4]_4 =$<br>$= Fe^{III}[PO_4]$<br>Гетерозит            |   |  |   |                    |

Примечание. Названия стабильных минералов в таблице подчеркнуты.

б) в отдельных случаях окисление железа сопровождается привнесом некоторого (небольшого) количества воды;

в) в редких случаях при окислении железа происходит не только вынос лития, но и присоединение небольшого количества гидроксидов;

г) наконец, известны минералы, в которых литий вынесен несколько в большем количестве, нежели это требуется, исходя из приведенных выше формул; в этом случае на его место становится водород.

Последние указанные явления в целом не характерны для минералов группы сиклерита. Появление в них небольшого количества воды различного типа (гидратной, гидроксильной) может быть связано с неоднородностью анализируемого материала, поскольку сиклерит настолько тесно связан взаимными переходами с другими водными фосфатами железа и марганца, что выделить его в совершенно чистом виде для проведения химического анализа очень трудно.

Таким образом, под сиклеритом следует понимать группу вторичных минералов переменного состава, содержащих все железо в виде  $Fe^{II}$ , а весь марганец в виде  $Mn^{II}$ . Состав этих минералов зависит от первоначального соотношения  $Fe^{II}: Mn^{II}$  в трифилине — литнофилите, в результате окисления которых они образуются. Общая теоретическая формула их может быть представлена в виде



где  $n$  — величина, характеризующая соотношение  $\text{Fe}^{\text{II}}$  к  $\text{Mn}^{\text{II}}$  в исходном, первичном, минерале — трифилине или литиофилите. Во всех существующих анализах сиклерита  $n$  варьирует от 1 до 3. В зависимости от величины  $n$  группу сиклерита можно разделить на:

|                           |               |
|---------------------------|---------------|
| манганосиклерит . . . . . | $n < 2$       |
| сиклерит . . . . .        | $n \approx 2$ |
| феррисиклерит . . . . .   | $n > 2$       |

При  $n = 4$  мы имеем уже другой минерал — гетерозит.

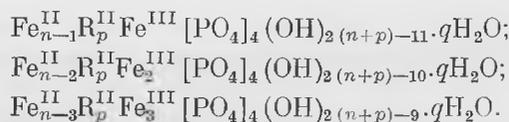
#### ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ФОСФАТАХ, СОПРОВОЖДАЕМОЕ ПРИВНОСОМ ДОБАВОЧНЫХ АНИОНОВ

Значительно чаще окисление железа в фосфатах сопровождается не выносом катионов, а привносом добавочных анионов, из которых основную роль играет гидроксильная группа (ОН), т. е. процессы окисления, как правило, сопровождаются присоединением воды, в частности, конституционной, гидроксильной, воды. Одновременно в отдельных случаях происходит присоединение некоторого количества гидратной воды. Именно поэтому преобладающее большинство окисленных фосфатов представлено основными безводными или водными минералами.

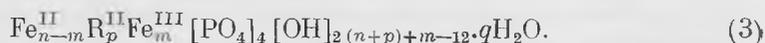
Если изобразить состав первичных фосфатов железа в общем виде



то при стадийном окислении железа будет возникать целый ряд минералов, отличающихся различным содержанием  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и (ОН), т. е. мы получим серию минералов следующего состава:



При окислении  $m$  частиц железа до  $\text{Fe}^{\text{III}}$



Как показывают все имеющиеся данные, в выведенном ряду стабильность минералов возрастает по мере перехода  $\text{Fe}^{\text{II}}$  в  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , и наиболее устойчивыми в зоне окисления будут фосфаты, содержащие все железо в виде  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . В этом случае  $m = n$ , и состав этих минералов выразится формулой



Количество гидратной воды  $q$  может при этом окислении увеличиться.

Рассмотрим теперь, как должны протекать процессы окисления отдельных железосодержащих фосфатов.

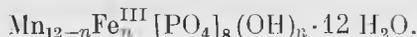
#### Окисление минералов группы фосфоферрита — реддингита

Минералы этой группы обычно образуются при изменении трифилина — литиофилита и имеют состав  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Элементарная ячейка их состоит из четырех молекул; состав ее:  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{12}[\text{PO}_4]_8\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Если

количество атомов  $\text{Fe}^{\text{II}} = n$ , то состав этих минералов может быть выражен в таком виде:  $\text{Fe}_n\text{Mn}_{12-n}[\text{PO}_4]_8 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ; при окислении  $m$  частиц  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  образуется серия минералов:



Наконец, при окислении всего железа, т. е. при  $m = n$ ,



Как видно, состав минералов, образующихся при окислении реддингита и фосфоферрита, зависит в первую очередь от соотношения в них  $\text{Fe}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{II}}$ .

Рассмотрим наиболее характерные случаи:

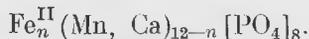
|   |                    |  |
|---|--------------------|--|
| $n = 2$ , т. е. $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn} = 1 : 5$   | образуется минерал | $\text{Mn}_5\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4(\text{OH}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$       |
| $n = 4$ , т. е. $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn} = 1 : 2$   | »                  | » $\text{Mn}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$     |
| $n = 6$ , т. е. $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn} = 1 : 1$   | »                  | » $\text{Mn}_3\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ |
| $n = 8$ , т. е. $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn} = 2 : 1$   | »                  | » $\text{MnFe}_2^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$          |
| $n = 10$ , т. е. $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn} = 5 : 1$  | »                  | » $\text{MnFe}_5^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$          |
| $n = 12$ , т. е. $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn} = 12 : 0$ | »                  | » $\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$            |

Встречаются ли подобные соединения в природе? Минерал состава  $\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  известен и описан под названием тинтикита, к составу  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  также очень близок бераунит, формула которого, по старым данным,  $\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ , а по Фронделю (Frondel, 1949),  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{PO}_4]_3(\text{OH})_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (?), что при пересчете на  $[\text{PO}_4]_2$  близко подходит к старой формуле. Как известно, бераунит широко распространен в зоне окисления гранитных пегматитов и встречается в тех же жилах, что и фосфоферрит (пегматиты Гагендорфа, Германия), повидимому, он представляет собой конечную стадию окисления фосфоферрита.

Минерал, образующийся при окислении фосфоферрита с соотношением  $\text{Fe} : \text{Mn} = 2 : 1$  —  $\text{MnFe}_2^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , очень близок к описанному нами крыжановскиту  $\text{MnFe}_2^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и отличается от него только несколько иным содержанием гидратной воды. Крыжановскит — типичный минерал зоны окисления пегматитов и встречается среди продуктов изменения трифилина, где обычно встречается и фосфоферрит.

#### Окисление минералов группы графтонита — магшиофилита

Состав графтонита выражается формулой  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3[\text{PO}_4]_2$ , число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ . Если обозначить число атомов Fe через  $n$ , то состав элементарной ячейки графтонита будет:



При окислении  $m$  частиц  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  должен образоваться минерал



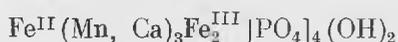
а при полном окислении всего железа ( $m = n$ ):



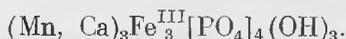
Как показывают пересчеты, во всех анализах графтонита атомные количества  $\text{Fe}^{\text{II}}$  примерно равны атомным количествам  $\text{Mn} + \text{Ca} + \text{Mg}$ , т. е. отношение  $\text{Fe}^{\text{II}} : (\text{Mn} + \text{Ca} + \text{Mg}) = 1 : 1$  и  $n = 6$ . Поэтому формула графтонита большинства месторождений может быть представлена в виде



При стадийном окислении железа образуются соединения:



и, наконец,



Последний минерал и будет наиболее устойчивым. Необходимо только учесть, что при окислении железа может произойти привнес гидратной воды, поэтому образующийся устойчивый минерал может иметь такой состав:



Любопытно, что таким минералом является кальциоферрит:



До последнего времени он в пегматитах не обнаружен, но можно с уверенностью предсказать его нахождение в тех пегматитовых телах, которые содержат на глубине графтонит. Теоретически кальциоферрит представляет собой окисленный графтонит.

В магниевом аналоге графтонита, минерале магниофилите, открытом А. А. Беусом в пегматитах Туркестанского хребта, отношение  $\text{Fe}^{\text{II}} : (\text{Mn} + \text{Mg}) = 1 : 2$ . Поэтому состав его



При окислении его должен образоваться минерал



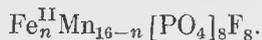
Такой минерал в настоящее время еще не известен, но в зоне окисления пегматитов Туркестанского хребта по магниофилиту развивается желтый охристый минерал, представляющий собой водный фосфат Fe, Mn и Mg. До настоящего времени выделить его в чистом виде для анализа не удалось; можно лишь высказать предположение, что он будет иметь состав



#### Окисление минералов группы триплита и триплоидита — вольфеита

Состав триплита, как известно, определяется формулой  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2^{\text{II}}[\text{PO}_4]_2$ ; при этом соотношение  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn}$  в минералах этой группы сильно варьирует; в пегматитах чаще всего встречаются богатые железом разновидности —

цвизелиты, в гидротермальных вольфрамитовых месторождениях — марганцовистые разновидности, почти не содержащие железа. Поскольку элементарная ячейка триплита содержит 8 молекул  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2 [\text{PO}_4] \text{F}$ , а число атомов  $\text{Fe}^{\text{II}} = n$ , то состав триплита может быть выражен в таком виде:



При окислении  $m$  частиц  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  образуются минералы



Наконец, при полном окислении всего  $\text{Fe}$  ( $m = n$ ) и присоединении некоторого количества гидратной воды образуется наиболее устойчивый в зоне окисления минерал



Состав его, естественно, зависит от соотношения  $\text{Fe}:\text{Mn}$  в триплите (табл. II).

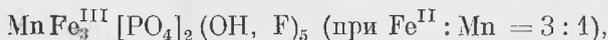
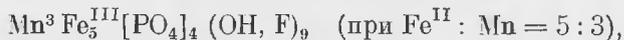
В гидротермальных месторождениях, где встречаются в основном марганцовистые триплиты, не содержащие  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , они не будут окисляться; при небольшом содержании в них железа ( $\text{Fe}:\text{Mn} = 1:7$ ) должны образоваться соединения типа



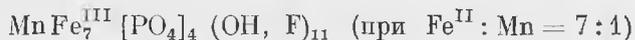
В пегматитах, где встречаются богатые железом триплиты, должны появляться соединения типов



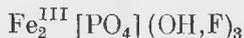
либо



или



и, наконец,



при полном отсутствии  $\text{Mn}$ .

Необходимо также учесть, что при окислении железа обычно происходит присоединение некоторого количества ( $q$ ) гидратной воды.

Аналогичным образом должно происходить окисление минералов группы вольфейта  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2 [\text{PO}_4] (\text{OH})$  — трилоидита  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2 [\text{PO}_4] (\text{OH})$ ; в этом случае образующиеся окисленные фосфаты не должны содержать фтора.

Сделанные теоретические выводы подтверждаются всем имеющимся фактическим материалом. Как известно, железистые триплиты — цвизелиты или железистые вольфейты всегда с поверхности месторождений сильно изменены и обычно превращены в сложный агрегат различных водных фосфатов  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ , часто описываемый в литературе под названием «псевдотриплита».

Возможный состав минералов, образующихся при окислении триплита (в зависимости от соотношения  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Mn}$ )

|        | $n = 2; \text{Fe} : \text{Mn} = 1 : 7$  | $n = 4; \text{Fe} : \text{Mn} = 1 : 3$  | $n = 8; \text{Fe} : \text{Mn} = 1 : 1$  | $n = 12; \text{Fe} : \text{Mn} = 3 : 1$  | $n = 14; \text{Fe} : \text{Mn} = 7 : 1$  | $n = 16; \text{Fe} : \text{Mn} = 16 : 0$  |
|--------|---|---|---|--|--|---|
| $m=0$  | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}_7[\text{PO}_4]_4\text{F}_4$                                     | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}_3[\text{PO}_4]_2\text{F}_2$                                       | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}[\text{PO}_4]\text{F}$   | $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Mn}[\text{PO}_4]_2\text{F}_2$  | $\text{Fe}_7^{\text{II}}\text{Mn}[\text{PO}_4]_4\text{F}_4$  | $\text{Fe}_2^{\text{II}}[\text{PO}_4]\text{F}$  |
| $m=1$  | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_8$<br>(F, OH) <sub>9</sub> | $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Mn}_6\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_8$<br>(F, OH) <sub>9</sub> | $\text{Fe}_7^{\text{II}}\text{Mn}_8\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_8$<br>(F, OH) <sub>9</sub> | $\text{Fe}_{11}^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_8$<br>(F, OH) <sub>9</sub> | $\text{Fe}_{13}^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_8$<br>(F, OH) <sub>9</sub> | $\text{Fe}_{15}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_8$<br>(F, OH) <sub>9</sub> |
| $m=2$  | $\text{Mn}_7\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4(\text{F, OH})_5$                              | $\text{Fe}_5^{\text{II}}\text{Mn}_6\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(F, OH) <sub>5</sub> | $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(F, OH) <sub>5</sub> | $\text{Fe}_5^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(F, OH) <sub>5</sub>    | $\text{Fe}_6^{\text{II}}\text{MnFe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(F, OH) <sub>5</sub>             | $\text{Fe}_7^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(F, OH) <sub>5</sub>    |
| $m=4$  |   | $\text{Mn}_3\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{F, OH})_3$                                | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2$<br>(F, OH) <sub>3</sub>   | $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{MnFe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2$<br>(F, OH) <sub>3</sub>             | $\text{Fe}_5^{\text{II}}\text{MnFe}_2^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(F, OH) <sub>6</sub>           | $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2$<br>(F, OH) <sub>3</sub>    |
| $m=8$  |   |   | $\text{MnFe}^{\text{III}}[\text{PO}_4](\text{OH, F})_2$   | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}_0\text{Fe}_2^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2$<br>(OH, F) <sub>4</sub>    | $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{MnFe}_4^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(OH, F) <sub>8</sub>           | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4](\text{OH, F})_2$                |
| $m=12$ |   |   |   | $\text{MnFe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH, F})_5$  | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{MnFe}_6^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(OH, F) <sub>10</sub>            | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2$<br>(OH, F) <sub>5</sub>    |
| $m=14$ |   |   |   |  | $\text{MnFe}_7^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(OH, F) <sub>11</sub>                                 | $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_7^{\text{III}}[\text{PO}_4]_4$<br>(OH, F) <sub>11</sub>   |
| $m=16$ |   |   |   |  |  | $\text{Fe}_2^{\text{III}}[\text{PO}_4](\text{OH, F})_3$                                   |

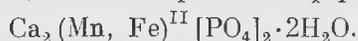
Примечание. Названия стабильных материалов выделены.

Необходимо указать, что минерал, отвечающий по своему составу конечному продукту окисления железистого триплита  $\text{Fe}_2^{\text{II}}[\text{PO}_4](\text{OH})_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ , в природе известен и иногда появляется в зоне окисления пегматитовых тел, содержащих железистый триплит или вольфейт. Минерал этот — дельвоксит — встречен в богатых железистым триплитом пегматитах б. Богемии (Писек и др.).

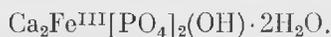
Из пегматитов Гуро во Франции, богатых триплитом, А. Лакруа описал под названием дюфрениита вторичный железистый фосфат, анализ которого при пересчете на 4 атома фосфора приводит к формуле  $\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{7,18}^{\text{II}}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_{11,5}$ , что весьма близко к теоретически выведенной выше формуле продукта окисления триплита-вольфейта с соотношением  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn} = 7 : 1$  —  $\text{Mn Fe}_7^{\text{II}}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_{11}$ .

#### Окисление фэйрфильдита

Состав редкого фосфата фэйрфильдита, обычно встречающегося в виде прожилков в трифилине, отвечает при  $Z = 1$  формуле:



Если в фэйрфильдите железо резко превалирует над марганцем, то, согласно всему сказанному выше, при его окислении должен образоваться минерал



Таким минералом является ксантоксенит  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH}) \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Он встречен в зоне окисления фосфатных пегматитов месторождения Хюннеркobelъ (Германия) и рудника Палермо (Нью-Гемпшир, США) среди продуктов изменения трифилина. Очевидно, что в этих же пегматитах следует ожидать нахождения фэйрфильдита, поскольку ксантоксенит теоретически является окисленным фэйрфильдитом.

#### Окисление лудламита

В некоторых месторождениях среди продуктов изменения трифилина встречается редкий основной фосфат железа — лудламит (ленерит) —  $\text{Fe}_7^{\text{II}}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При окислении в нем  $m$  частиц  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  образуются минералы состава



Наконец, при полном окислении всего железа ( $m = 7$ ) должен образоваться минерал



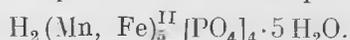
К этому минералу очень близок пицит



отличающийся несколько большим содержанием гидратной низкотемпературной воды, привнос которой всегда может происходить при процессах окисления. Пицит также обнаружен в некоторых пегматитах п. ловидимому, является продуктом окисления лудламита.

#### Окисление палаита — гюролита

Характерным продуктом изменения трифилина — литиофилиита в тех случаях, когда они пронизаны сульфидами, являются кислые Mn — Fe-фосфаты типа палаита — гюролита, состав которых близок к формуле



Элементарная ячейка их состоит из четырех молекул. Если число атомов Fe =  $n$ , то формула гюролита может быть изображена в виде



При окислении  $m$  частиц  $\text{Fe}^{\text{II}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  образуются минералы



а при окислении всего железа ( $m = n$ )



В природных гюролитах Mn резко преобладает над  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Обычно Mn:Fe<sup>II</sup> = 9:1; 4:1; 3:1 и 3:2. При этих соотношениях в результате окисления всего железа образуются следующие минералы:



Некоторые природные гюролиты имеют и несколько иной состав, в частности:



При соотношении Mn:Fe = 9:2 состав их



В результате окисления всего железа образуется минерал



Такой минерал, действительно, существует, он описан в 1942 г. В. Шеллером из пегматитов Пала в Калифорнии, как продукт изменения гюролита, и назван сальмонситом. Формула сальмонсита при пересчете ее на 8 атомов фосфора почти в точности отвечает теоретической за исключением слегка увеличенного количества гидратной воды

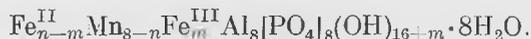


### Окисление чильдренита — зосфорита

Минералы изоморфной серии чильдренит  $(\text{Fe}, \text{Mn})^{\text{II}}\text{Al}[\text{PO}_4](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — зосфорит  $(\text{Mn}, \text{Fe})^{\text{II}}\text{Al}[\text{PO}_4](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  широко развиты в некоторых альбитизированных пегматитах. В зоне окисления они изменяются, давая начало ряду сложных вторичных алломофосфатов. Поскольку элементарная ячейка чильдренита содержит 8 молекул ( $Z = 8$ ), состав чильдренита может быть изображен в виде



При окислении  $m$  частиц  $Fe^{II}$  до  $Fe^{III}$  образуются минералы состава



Наконец, при полном окислении железа



Таким образом, как и в предыдущих случаях, состав образующихся при окислении минералов зависит в первую очередь от соотношения  $Fe^{II} : Mn$  в исходном чильдрените — зосфорите (табл. III).

Таблица III

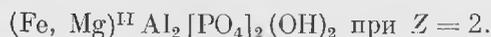
Состав минералов, образующихся при окислении чильдренита—зосфорита при различном соотношении в них  $Fe^{II} : Mn$

|            | $Fe^{II} : Mn$                    | Состав образующихся минералов                      |
|------------|-----------------------------------|--|
| Чильдренит | $n = 8$<br>$Fe^{II} : Mn = 8 : 0$ | $AlFe^{III} [PO_4] (OH)_3 \cdot H_2O$              |
|            | $n = 6$<br>$Fe^{II} : Mn = 3 : 1$ | $MnAl_4 Fe_3^{III} [PO_4]_4 (OH)_{11} \cdot 4H_2O$ |
|            | $n = 4$<br>$Fe^{II} : Mn = 1 : 1$ | $MnAl_2 Fe^{III} [PO_4]_2 (OH)_5 \cdot 2H_2O$      |
| Зосфорит   | $n = 2$<br>$Fe^{II} : Mn = 1 : 3$ | $Mn_3 Al_4 Fe^{III} [PO_4]_4 (OH)_9 \cdot 4H_2O$   |
|            | $n = 0$<br>$Fe : Mn = 0 : 8$      | $MnAl [PO_4] (OH)_2 \cdot H_2O$                    |

Минерал состава  $MnAl_4 Fe_3^{III} [PO_4]_4 (OH)_{11} \cdot H_2O$  был нами обнаружен в пегматитах Калбинского хребта и назван оксичильдренитом, поскольку он образовался в результате окисления чильдренита и встречался в виде псевдоморфоз по его кристаллам.

### Окисление скорцалита — лазулита

В последние годы в пегматитах некоторых месторождений были обнаружены богатые железом лазулиты, названные скорцалитами. Состав их определяется формулой



В зоне окисления железо в них будет, естественно, переходить в  $Fe^{III}$ . Если состав минералов группы скорцалита — лазулита изобразить в виде



то при окислении  $m$  частиц  $Fe^{II}$  образуются соединения состава



а при окислении всего железа ( $m = n$ )



В результате окисления чисто железистого скорцалита, почти не содержащего Mg ( $n = 2$ ), должен образоваться минерал состава



который можно было бы назвать по аналогии с оксичильдренитом — оксискорцалитом. При  $\text{Fe} : \text{Mg} = 1 : 1$  в зоне окисления должен образоваться минерал



Подобного рода соединения следует ожидать в поверхностных участках пегматитовых тел, содержащих скорцалит.

Мы разобрали процессы окисления только некоторых Fe-фосфатов, но аналогичным образом можно теоретически вывести состав образующихся минералов и для всех остальных окисляющихся железистых фосфатов.

Основной вывод, который напрашивается из всех рассмотренных выше примеров, состоит в том, что состав окисленных минералов зависит главным образом от следующих факторов:

1) от того, на какой стадии заканчивается процесс окисления железа, доходит он до конца или нет; в нормальном случае на поверхности тел должны встречаться только соединения, содержащие  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ;

2) от первоначального соотношения между  $\text{Fe}^{\text{II}}$  и  $(\text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$  в исходных минералах. Вследствие того что смесимость железистых фосфатов с марганцовистыми и магниевыми — совершенная, все  $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Mn} - \text{Mg}$ -фосфаты могут содержать различное количество  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , которое и будет окисляться в первую очередь. Поэтому в результате окисления различных членов одной и той же изоморфной серии Fe-Mn-фосфатов будут возникать минералы, отличающиеся как по своему составу, так и по всем своим физическим свойствам. Общеизвестно, что наличие в минералах различного количества  $\text{Fe}^{\text{III}}$  резко сказывается как на их окраске, так и на удельном весе и на всех их оптических свойствах. Этим объясняется большое количество известных сложных фосфатов, содержащих  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , а также необычайно сильное колебание свойств одних и тех же окисленных фосфатов из различных месторождений;

3) от привноса различного количества низкотемпературной гидратной воды.

Таким образом, мы можем иногда предвидеть состав минералов, которые должны образоваться при окислении тех или иных исходных фосфатов, содержащих  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Гораздо чаще нам, однако, приходится решать обратную задачу, т. е. определять по окисленному фосфату, встреченному на поверхности жил, состав исходного минерала, из которого он образовался. Не во всех случаях эта задача решается так просто, так как помимо окисления в поверхностных участках жил могут протекать и другие процессы (вынос некоторых катионов и т. д.), но если считать, что измененный минерал образовался только в результате окисления железа, то состав его может быть легко определен. Действительно, если состав окисленного минерала



то состав исходного минерала должен был быть



Количество гидратной воды  $q$  при этом обычно уменьшается, либо же она вообще исчезает.

Представляет интерес выяснить, в результате изменения какого минерала образовались, например, фосфаты изоморфной серии рокбриджит — фронделит, широко распространенные в зоне окисления фосфатных пегматитов. Состав этих минералов определен М. Линдберг (Lindberg, 1949):



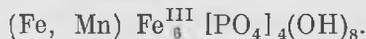
К этим же минералам близки



Если приведенные формулы этих минералов соответствуют действительности, то все они могли образоваться в результате окисления одного гипотетического фосфата, состав которого должен был быть



К. Фрондель (K. Frondel, 1949) изображает состав рокбриджита в виде



Произведенные нами пересчеты существующих анализов минералов этой группы также приводят к этой формуле. Если она справедлива, то гипотетический минерал, в результате окисления которого образовались рокбриджит — фронделит, должен был быть такого состава:



Любопытно, что такой минерал, только содержащий гидратную воду, существует, это — лудламит  $Fe_7^{II} [PO_4]_4 (OH)_2 \cdot 8H_2O$ . Можно предположить, что как лудламит, так и рокбриджит — фронделит образовались в результате изменения одного и того же фосфата состава  $(Fe, Mn)_7^{II} [PO_4]_4 (OH)_2$ , только лудламит образовался в результате его гидратации, а рокбриджит — при окислении.

#### МЕТОДИКА ПЕРЕСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ФОСФАТОВ

При решении вопроса о составе окисленных фосфатов большую роль играют правильные методы расчета их химических формул. В связи с этим нами была разработана методика пересчета химических анализов фосфатов, которая основана на следующих положениях.

1 Все природные фосфаты представляют собой соли ортофосфорной кислоты; основным мотивом их структуры являются тетраэдры  $[PO_4]$ .

2. В большинстве фосфатов Fe, Mn, Mg группа  $[PO_4]^{-3}$  почти не замещается изоморфно другими анионными радикалами, а в тех случаях, когда такие явления и существуют, этими радикалами служат  $[SO_4]^{-2}$ ,  $[SiO_4]^{-4}$ ,

$[\text{AsO}_4]^{-3}$ . Явления замещения Р в тетраэдрах  $[\text{PO}_4]$  алюминием, железом и другими элементами, столь широко распространенные в силикатах, здесь не имеют места.

3. Вода в фосфатах может присутствовать в основном в двух видах: в виде низкотемпературной гидратной воды, количество которой в одном и том же минерале может иногда несколько варьировать, и в виде высокотемпературной конституционной воды, входящей в виде гидроксильной группы (ОН). Указанное обстоятельство сильно затрудняет пересчеты фосфатов на кристаллохимические формулы, производимые по атомному количеству кислорода (как это принято для силикатов), так как последний входит в состав как фосфорно-кислородных тетраэдров  $[\text{PO}_4]$ , так и добавочных анионов (ОН) или О и, кроме того, в состав гидратной воды. Необходимо также учесть, что в большинстве старых анализов определяли только общую суммарную воду, а гигроскопическая вода не определялась.

4. В преобладающем большинстве фосфатов количество молекул в элементарной ячейке равно либо 1; 2; 4 либо 8; 12; 24, значительно реже 3; 6.

5. Из всех элементов, входящих в состав фосфатов, фосфор является наименее подвижным и меньше всего мигрирует.

Все сказанное выше дает основание вести пересчет химических анализов на эмпирические формулы не по кислороду, как это принято для силикатов (Соболев, 1949), а по фосфору, при этом число атомов фосфора, на которое ведется пересчет анализов, в том случае, когда минерал нам неизвестен, принимается условно за 4, т. е. ведется пересчет анализов на группу  $[\text{PO}_4]_4$ . В тех случаях, когда в состав минералов входит только  $[\text{PO}_4]$  или  $[\text{PO}_4]_2$ , мы получаем все атомные количества учетверенные или удвоенные, и все они легко могут быть сокращены. В том же случае, когда в состав минералов входит группа  $[\text{PO}_4]_8$  или  $[\text{PO}_4]_{12}$ , мы получим дробные значения атомных количеств, которые легко могут быть умножены на 2 или на 3 и приведены к целым числам.

Таким образом, любой фосфат может быть изображен следующей общей формулой:



где  $\text{R}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$ , в некоторых случаях Н;

$\text{R}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$  и другие двухвалентные катионы;

$\text{R}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{B}$ ,

$\text{X} = \text{P}, \text{As}$ , в некоторых случаях S, Si.

Количество добавочного аниона — гидроксила — определяется величиной  $(n + 2m + 3p - 12)$ . Гидратная вода  $q$  вычисляется по разнице всего атомного количества водорода и атомного количества, идущего на образование гидроксильной группы. При наличии фтора он присоединяется к добавочному аниону; количество гидроксила (ОН) в этом случае вычисляется по разности: атомное количество фтора —  $(n + 2m + 3p - 12)$ .

Для примера расчета формул фосфатов рассмотрим несколько минералов сложного состава, для которых предложены громоздкие формулы, вызывающие законное сомнение.

Состав ландезита

В 1925 г. К. Лэндесом был описан из месторождения Букфильд (штат Мэн, США) неизвестный краснобурый фосфат Fe и Mn, состав которого не был определен. В 1930 г. Г. Берман и Ф. Джонайер (Bergman and Gougeon) описали из месторождения Полэнд в том же штате Мэн фосфат Fe и Mn, по своим оптическим свойствам весьма напоминающий минерал, описанный К. Лэндесом, и назвали его ландезитом. Состав этого минерала был ими приведен в следующем виде (табл. IV):



или



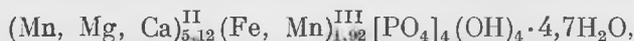
Таблица IV

Химический состав ландезита

| Окислы                         | %      | Молек. кол. | Атомное количество катиона | Атомное колич. кислорода | Атомное колич. катиона, рассчитанное на 4 P | Атомное количество катиона, рассчитанное на 4 P |
|--------------------------------|--------|-------------|----------------------------|--------------------------|---|---|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 31,94  | 0,225       | 0,450                      | 1,125                    | 4,00  | 4,00  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,91  | 0,087       | 0,174                      | 0,261                    | 1,55  | } 1,92  |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,69   | 0,021       | 0,042                      | 0,063                    | 0,37  |   |
| MnO                            | 33,65  | 0,475       | 0,475                      | 0,475                    | 4,22  | } 5,12  |
| MgO                            | 3,07   | 0,076       | 0,076                      | 0,076                    | } 0,90                                      |   |
| CaO                            | 1,39   | 0,025       | 0,025                      | 0,025                    |   |   |
| H <sub>2</sub> O               | 13,60  | 0,755       | 1,510                      | 0,755                    | 13,40                                       | 13,40   |
| Нерастворимый остаток          | 0,13   | —           | —                          | —                        | —   | —   |
| Сумма . . .                    | 100,38 | —           | —                          | 2,780                    | —   | —   |

Аналитик Ф. Джонайер

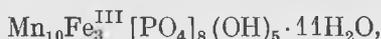
Эмпирическая формула ландезита на основании приведенного химического анализа (1930 г.)



или, несколько округляя:

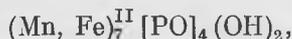


Полученная формула значительно проще старой



приводимой в справочниках.

Естественно возникает вопрос, при окислении какого минерала мог образоваться ландезит? Нетрудно видеть, что этот минерал должен был быть состава



т. е. мы получаем тот же «гипотетический» минерал, в результате окисления которого образовались рокбриджит и фронделит. Разница заключается лишь в том, что в случае рокбриджита мы имеем дело с железистым аналогом, в случае фронделита — с минералом, в котором  $Fe > Mn$ , а в случае ландезита — с марганцовистым аналогом, в котором  $Mn > Fe$ . Поэтому ландезит можно рассматривать как своего рода марганцовистый фронделит.

### Состав берманита

В 1936 г. К. Харлбутом (С. Hurlbut) в пегматитах Ренч вблизи медного рудника Багдад (штат Аризона, США) в триплите были встречены прожилки краснобурого фосфата, оказавшегося новым минералом — берманитом  $(Mn, Mg)_5^{II} (Mn, Fe)_8^{III} [PO_4]_8 (OH)_{10} \cdot 15H_2O$  (табл. V).

Таблица V

Химический состав берманита [Харлбут (Hurlbut), 1936]

| Оксиды      | %     | Молекулярное количество | Атомное количество катиона                                       | Атомное количество кислотного рода | Атомное количество катиона, рассчитанное на 4 P | Атомное количество катиона, рассчитанное на 4 P |
|-------------|-------|-------------------------|--|------------------------------------|---|---|
| $P_2O_5$    | 31,39 | 0,221                   | 0,442  | 1,105                              | 4   | 4   |
| $Fe_2O_3$   | 3,03  | 0,019                   | 0,038  | 0,057                              | 0,34  | } 3,63  |
| $Mn_2O_3$   | 28,76 | 0,182                   | 0,364  | 0,546                              | 3,29  |   |
| $MnO$       | 13,79 | 0,194                   | 0,194  | 0,194                              | 1,76  | } 2,50  |
| $MgO$       | 2,39  | 0,059                   | 0,059  | 0,069                              | 0,53  |   |
| $CaO$       | 0,72  | 0,013                   | 0,013  | 0,013                              | 0,12  |   |
| $Na_2O$     | 0,32  | 0,005                   | 0,010  | 0,005                              | 0,09  |   |
| $H_2O$      | 19,33 | 1,071                   | 2,142  | 1,071                              | 19,43   |   |
| Сумма . . . | 99,73 | —                       | Коэффициент для пересчета на 4 P: $K = \frac{4}{0,442} = 9,05$ . |                                    |   |   |

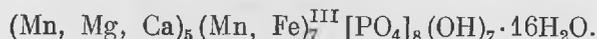
При пересчете результатов анализа на атомные количества из расчета четырех атомов фосфора получается следующая эмпирическая формула:



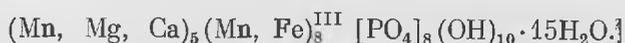
Как видно, для получения рациональных отношений необходимо все полученные данные увеличить в 2 раза, т. е. расчет вести на 8 атомов P:



округляем:



Мы получили данные, несколько отличные от данных К. Харлбута:



На первый взгляд различие небольшое, и выведенная нами формула не проще формулы К. Харлбута, но если мы обратимся к составу того исходного минерала, при окислении которого образовался берманит, то

различие между обеими формулами становится ясным. Берманит состава  $Mn_5(Mn, Fe)_7^{III}[PO_4]_8(OH)_7 \cdot 16H_2O$  должен был образоваться при окислении минерала состава



или



Таким минералом является реддингит, т. е. берманит представляет собой окисленный реддингит, в котором все  $Fe^{II}$  и часть  $Mn^{II}$  окислились до  $Fe^{III}$  и  $Mn^{III}$ . Если же исходить из формулы К. Харлбута, то состав исходного минерала должен быть



Минерал такого состава нам неизвестен, и трудно предположить, чтобы он существовал.

### Состав оксичильдренита

В 1950 г. нами был описан новый минерал — оксичильдренит, образующийся при окислении чильдренита. Состав этого минерала (табл. VI) был рассчитан исходя из отношений молекулярных количеств и представлен в виде



Таблица VI

Химический состав оксичильдренита

| Оксиды                | %      | Молекулярное количество | Атомное количество катиона | Атомное количество кислорода | Атомное количество катиона, рассчитанное на 4 P | Атомное количество катиона, рассчитанное на 4 P |
|-----------------------|--------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|---|---|
| $P_2O_5$              | 30,42  | 0,214                   | 0,428                      | 1,070                        | 4,00  | 4,00  |
| $Al_2O_3$             | 20,20  | 0,198                   | 0,396                      | 0,594                        | 3,70  | 3,70  |
| $Fe_2O_3$             | 18,53  | 0,116                   | 0,232                      | 0,348                        | 2,17  | } 3,23  |
| $Mn_2O_3$             | 8,71   | 0,055                   | 0,110                      | 0,165                        | 1,06  |   |
| $MnO$                 | 4,47   | 0,063                   | 0,063                      | 0,063                        | 0,59  | } 1,16  |
| $MgO$                 | 0,49   | 0,012                   | 0,012                      | 0,012                        | 0,11  |   |
| $CaO$                 | 2,75   | 0,049                   | 0,049                      | 0,049                        | 0,46  |   |
| $K_2O$                | —      | —                       | —                          | —                            | —   |   |
| $Na_2O$               | —      | —                       | —                          | —                            | —   |   |
| $H_2O^+$              | 12,81  | 0,712                   | 1,424                      | 0,712                        | 13,29   | 13,29   |
| $H_2O^-$              | 0,18   | —                       | —                          | —                            | —   | —   |
| Нерастворимый остаток | 2,26   | —                       | —                          | —                            | —   | —   |
| Сумма . . .           | 100,82 | —                       | —                          | 3,013                        | —   | —   |

Аналитик Н. В. Воронкова

Коэффициент для пересчета на 4P:  $K = \frac{4}{0,428} = 9,35.$

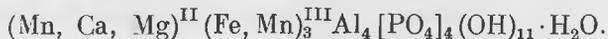
Пересчитывая результаты анализа на 4 атома фосфора, получаем следующую эмпирическую формулу:



Поскольку часть  $\text{Fe}^{\text{III}}$  может изоморфно замещать Al, эту формулу можно преобразовать в следующую:



или, округляя, получаем:



Эта формула несколько отличается от ранее выведенной. Исходный минерал, вследствие окисления которого образовался оксичильдренит, должен был иметь состав



или, сокращая:



т. е. мы получили формулу чильдренита, как это и должно было быть.

Таким образом, предлагаемый метод пересчета анализов фосфатов необычайно прост и дает надежные результаты. Он позволяет сравнивать результаты различных анализов одного и того же минерала друг с другом, а также состав различных фосфатов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Б е у с А. А. Магнийфилит и марганцоконникит — новые минералы Туркестанского хребта. Докл. АН СССР, т. VIII, 1950.
- Б ы к о в М. М. Химические и геохимические параметры фосфатов железа. Труды Воронежск. индустр. ин-та, сб. 3, 1951.
- Г и н з б у р г А. И. Процессы изменения сподумена. Зап. Всес. мин. об-ва, № 4, 1944.
- Г и н з б у р г А. И. Трифилин из пегматитов Галбинского хребта и процессы его изменения. Труды Минер. музея, вып. 3, 1951.
- Г и н з б у р г А. И. О фосфатах в гранитных пегматитах. Труды Минер. музея, вып. 4, 1952.
- Г и н з б у р г А. И. О марганцево-фосфатном типе пегматитов. Вопросы петрографии и минералогии. т. II, Изд. АН СССР, 1953.
- Г и н з б у р г А. И. и В о р о н к о в а Н. В. Оксичильдренит — новый минерал из группы водных фосфатов железа, марганца и алюминия. Докл. АН СССР, т. XXI, № 1, 1950.
- М е з о н Б. Окисление и восстановление в геохимии. Сборник переводных статей с англ. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». Изд. иностр. лит., 1950.
- П о п о в С. П. Минералогия Крыма. Изд. АН СССР, 1938.
- С м и р п о в С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, 1951.
- С о б о л е в В. С. Введение в минералогия силикатов. Львов, 1949.
- В е р м а н Н. а. G o n u e r F. Pegmatite minerals of Poland, Maine, Amer. Mineral, 15, № 8, 1930.
- F r o n d e l C. The dufrenite problem. Amer Mineral, 34, № 7—8, 1949.
- H u r l b u t C. A new phosphate bermanite, occurring with triplite in Arizona. Amer. Mineral, 21, № 10, 1936.
- L i n d b e r g M. Frondelite and the frondelite-rockbridgeite series. Amer. Mineral, 34, № 7—8, 1949.
- M a s o n B. Some iron-manganese phosphate minerals and their alteration products, with special reference to material from Varuträsh. Geol. Fören-Förhande. Bd. 63, H. 2, 1941.