

А. И. ГИНЗБУРГ

О ФОСФАТАХ В ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТАХ

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что фосфаты в изобилии встречаются во многих типах гранитных пегматитов. Общее количество фосфатов, обнаруженных в пегматитах различных месторождений, превышает 80; при этом иногда в пределах одного и того же месторождения можно встретить до 30—40 разных минералов из группы фосфатов. Примерами таких месторождений, богатых фосфатами, могут служить у нас пегматиты Калбинского и Туркестанского хребтов, а за границей — пегматиты Баварии (Гагендорф, Хюнеркобель, Цвизель и др.), Франции (Ла Вилат, Гюро и др.), Швеции (Варутреск), Португалии (Мангуальд), США (штат Коннектикут, Брэнчвилл), Нью-Гемпшир (округ Графтон), Мэн (Гринвуд, Букфильд и др.), Калифорнии (Пала) и многие другие.

Появление в некоторых пегматитовых месторождениях большого количества фосфатов дало основание А. Е. Ферсману (1940) в свое время выделить особый тип марганцево-фосфатных пегматитов. Согласно А. Е. Ферсману, основная масса этих фосфатов появляется на самых последних этапах пегматитового процесса совместно с мелкокристаллическим лепидолитом, полихромными турмалинами, поллуцитом, петалитом, родохритом и др.

Следует отметить ошибочность этого положения и нецелесообразность выделения особого марганцево-фосфорного типа пегматитов. Дело в том, что большинство фосфатов, встречающихся в пегматитах, может быть сравнительно легко разделено на две группы: первичные фосфаты, кристаллизующиеся непосредственно из пегматитовых расплавов или растворов, и вторичные, образующиеся при изменении первичных фосфатов в случае воздействия на них гидротермальных растворов или же в условиях гипергенеза.

Количество первичных фосфатов сравнительно невелико, при этом выделяются они в весьма широком температурном интервале. Основная их масса встречается в жилах блоковой текстуры совместно с крупными блоками микроклина и пачками мусковита, иногда же первичные фосфаты находятся непосредственно в кварце центральных частей жил. Значительное количество этих фосфатов выделяется также несколько позже, одновременно с альбитом, часто образуя своеобразные ельчатые структуры прорастания с клевеландитом.

Группа вторичных фосфатов включает большое количество минералов, образующихся в основном при гидратации и окислении первичных. В их возникновении большую роль играют сульфиды, постоянно встречающиеся в виде включений среди первичных фосфатов. При окислении сульфидов образуется серная кислота, легко растворяющая первичные фосфаты и способствующая образованию вторичных. Вследствие этого в некоторых месторождениях на поверхности жил возникает своеобразная зона окисления, в пределах которой наблюдается известная вертикальная зональность в распределении различных фосфатов, преимущественно железистых и марганцевых.

Большинство фосфатов, встречающихся в пегматитовых жилах, очень плохо изучено, и многие минералы этой группы считаются весьма редкими. Достаточно указать, что больше половины из них (около 45) были обнаружены только на одном или двух-трех месторождениях. Между тем, несомненно, что распространены они значительно чаще, но вторичные фосфаты редко образуют крупные мономинеральные скопления и чаще всего встречаются в мелкозернистых агрегатах. При этом различные фосфаты находятся в таком тесном срастании и взаимном прорастании друг с другом, что выделить их в чистом виде для исследования в большинстве случаев не представляется возможным. Поэтому многие исследователи часто ограничиваются одним только упоминанием о наличии в пегматитах ряда ближе не определенных фосфатов, содержащих Fe, Mn или Ca.

В связи с большой трудностью выделения этих минералов в чистом виде, во многих работах имеются указания о наличии ряда минералов — фосфатов, продуктов изменения трифилина, триплита или амблигонита; при этом часто приводятся оптические свойства их, включая и измеренные показатели преломления, которые очень часто не подходят ни к одному из известных минералов.

Вследствие того, что чистые, мономинеральные скопления фосфатов встречаются необычайно редко и даже макроскопически однородные образцы при исследовании их под микроскопом оказываются, как правило, пронизанными множеством других фосфатов, естественно, возникает вопрос, насколько можно доверять старым, имеющимся в литературе, анализам этих минералов, которые производились без оптической проверки анализируемого материала. Неоднородностью материала можно объяснить многие очень сложные формулы некоторых фосфатов, выведенные в разное время разными авторами.

Далее, следует учесть, что анализ фосфатов представляет большую сложность, особенно если они содержат Fe и Mn, находящиеся в разной степени окисления. В большинстве старых анализов все железо определялось либо только как FeO, либо как Fe₂O₃. Что же касается степени окисления Mn, то до настоящего времени отсутствуют хорошие методики определения Mn₂O₃ в присутствии MnO, а в старых анализах весь марганец почти всегда определялся только как MnO.

Если учесть, что оптические свойства многих, преимущественно окисленных, фосфатов определяются с большим трудом из-за высоких показателей преломления, малых размеров зерен и густой окраски минералов, которая маскирует все оптические эффекты, то становится понятно, что вопрос о диагностике и исследовании фосфатов этого ряда весьма сложен.

Очевидно, этим объясняется наличие именно в этой группе большого количества «развенчанных» минералов, оказавшихся механическими смесями (вроде псевдогетерозита, железной смоляной руды и др.), а также наличие для одних и тех же минералов многочисленных названий, данных разными авторами; и наоборот — факты описания разных минералов

под одним названием. Все это приводит к тому, что фосфаты представляют собой одну из наиболее трудных и запутанных групп в минералогии.

Единственный метод, позволяющий быстро и точно определить принадлежность фосфата к тому или иному типу, — рентгенографический; однако он очень медленно входит в практику изучения этих минералов (возможно, из-за редкости их нахождения). Достаточно указать, что для преобладающего большинства из них отсутствуют во всех существующих справочниках какие-либо данные по размерам элементарной ячейки и межплоскостным расстояниям.

Только в самые последние годы, в связи с большими работами, которые проводятся во всем мире по исследованию пегматитов, встречающиеся в них фосфаты стали детально изучаться, и в первую очередь рентгенографически. Эти исследования выявили идентичность многих минералов, ранее считавшихся разными (гюролит — палаит, репоссит — графтонит, цефаровичит — завеллит, лудламит — ленерит и др.), позволили расчленил минерал, ранее считавшийся самостоятельным, на несколько минералов (группа дюфренита, группа арроядита и др.) и т. д. Несомненно, что дальнейшее применение рентгеновского метода в изучении этих минералов даст еще очень много нового.

Цель данной работы — сведение всего громадного фактического материала по фосфатам пегматитовых жил, который скопился за последние годы, и разбор условий образования этих минералов. При этом, однако, следует подчеркнуть, что мы рассматриваем только фосфаты Fe, Mn, Ca, Al, Mg, Zn, встречающиеся в мусковитовых и редкометалльно-замещенных пегматитах, и совершенно не касаемся фосфатов редких земель и радиоактивных элементов, поскольку они характерны для несколько иных типов пегматитов.

Прежде всего следует выяснить причины образования в пегматитах такого большого количества фосфатов, которое на отдельных месторождениях намного превосходит количество встречающихся силикатов и находится в резком противоречии с правилом фаз. Таких причин можно наметить несколько:

1. Большинство солей фосфорной кислоты нерастворимо (за исключением фосфатов щелочных металлов); при этом фосфорная кислота легко образует сложные двойные соли. Поэтому возможное сочетание разных солей, которое может образоваться при наличии в растворах катионов Na, Li, Fe, Mn, Ca, Mg, Al весьма велико.

2. Во многих фосфатах встречаются изоморфные замещения ряда элементов как в катионной, так и в анионной группе. В зависимости от того, какой из изоморфно замещающих друг друга элементов преобладает, меняются все физические и оптические свойства минералов. Очень часто выделяют минералы по преобладанию одного из этих элементов. Такими наиболее характерными изоморфно-замещающими друг друга катионами и анионами в фосфатах пегматитовых жил являются:

Железо — марганец

Из 80 встречающихся в пегматитах фосфатов более половины относятся к железо-марганцовистым. В зависимости от преобладания Fe или Mn можно выделять железистые или марганцовистые разновидности, которые обычно резко отличаются по своей окраске и оптическим свойствам и часто имеют свои самостоятельные названия. К таким наиболее типичным изоморфным сериям надлежит отнести следующие:

трифилия $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ — литиофилия $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$
 вольфенит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — триплоидит $(\text{Mn}, \text{Fe})_2(\text{OH})\text{PO}_4$
 фосфосидерит $4(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — вилатейт $4(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 фосфоферрит $(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — реддингит $(\text{Mn}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 чильдренит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — зосфорит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 ферросиклерит $\text{Li}_{21}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ — сиклерит $\text{Li}_{21}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$
 гетерозит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ — цурпурит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$
 рорбриджейт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$ — фронделит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3(\text{O})_5$

Однако известны железо-марганцовистые фосфаты и не имеющие особых названий для своих железистых и марганцовистых разновидностей. Так, например, минерал триплит встречается во многих пегматитах в виде темно-бурых, богатых железом скоплений — $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{F}(\text{PO}_4)_4$, но в некоторых случаях появляется и в лепидолитовых пегматитах в виде розовых, почти чисто марганцевых выделений — $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{F}(\text{PO}_4)_4$, для которых следовало бы дать новое название по аналогии с группой трифилия — литиофилия.

Нам известны многочисленные минералы, в которых резко преобладает марганец (гюролит, фэйрфильдит, стюартит и др.) или железо (вивианит, лудламит, какоксен и др.). Естественно, что в таких случаях можно предполагать и наличие их железистых или марганцовистых аналогов.

Железо — магний

В районах, богатых магнием, последний входит часто в состав фосфатов, изоморфно замещая железо. В связи с этим возникают железо-магниевые фосфаты, также обычно содержащие марганец:

скорпалит $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ — лазулит $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$
 графтонит $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ — магниофилия $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$
 триплит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{F}(\text{PO}_4)_4$ — вагнерит $\text{Mg}_2\text{F}(\text{PO}_4)_4$

Вследствие указанного изоморфного замещения часто образуются богатые магнием железо-марганцовистые фосфаты, как например, магниотриплит $4(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3(\text{Fe}, \text{Mg})\text{F}_2$, венцелит $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Железо — цинк

Поскольку первичные фосфаты многих месторождений содержат сфалерит, то при окислении последнего (и образовании по нему лимонита) часто освобождается некоторое количество цинка, которое входит в состав вторичных железо-марганцовистых фосфатов, образуя специфические цинково-железистые фосфаты, встречающиеся в некоторых пегматитовых месторождениях. Как известно, двухвалентное железо и цинк имеют одинаковые радиусы ионов (0,83), поэтому они легко изоморфно замещают друг друга, образуя серию фосфатов типа фосфофилията $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ цинккорбриджейта $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.

Марганец — кальций

Вследствие того, что марганец и кальций до известной степени могут изоморфно замещать друг друга, многие марганцовистые фосфаты содержат повышенное количество кальция, а некоторые кальциевые фосфаты, в свою очередь, — повышенное содержание марганца. Однако ввиду значительной разницы в ионных радиусах $\text{Ca}(1,03)$ и $\text{Mn}(0,91)$ изоморфизм

этот далеко не совершенный и такого непрерывного ряда между Са- и Мп-членами, как это имеет место между Fe- и Мп-фосфатами, здесь не наблюдается.

К богатым Са марганцовистым фосфатам следует отнести:

диккинсонит и филлофит $(\text{Mn, Fe, Ca, H, Na})_3(\text{PO}_4)_2$,
гриффит $\text{Na}(\text{Mn, Ca, Fe})_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

К богатым же марганцем кальциевым минералам можно отнести:

манганопатит $(\text{Ca, Mn})_5\text{F}(\text{PO}_4)_4$
файрфильдит $(\text{Ca, Mn, Fe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Вследствие отмечаемого изоморфизма между Мп и Са, а также Fe и Mg, все марганцовистые фосфаты часто содержат повышенное количество Са, а все железистые — Mg. Наиболее отчетливо это видно на примере минералов группы трифилина — литиофилита, что отмечалось нами еще ранее (Гинзбург, 1954).

Кальций — натрий

В некоторых Са-содержащих фосфатах наблюдается повышенное содержание натрия, что, несомненно, связано с изоморфным замещением этих элементов. Такие явления весьма характерны для минералов типа диккинсонита-филлофита $(\text{Mn, Fe, Ca, Na, H})_3(\text{PO}_4)_2$ и гедданита $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Fe, Mn})_3(\text{PO}_4)_4$.

Необходимо указать на присутствие в пегматитах весьма своеобразных и редких вторичных алюмофосфатов Na и Са; они обычно рассматриваются как двойные соли Na и Са, но в них явления изоморфного замещения этих элементов также должны иметь место. К таким минералам относятся:

лакруаит $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH, F})_8$
морвинит $\text{HNa}_2\text{Ca}_3\text{Al}_3(\text{PO}_4)_4\text{F}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
ежекит $\text{Na}_4\text{CaAl}(\text{AlO})(\text{PO}_4)_2(\text{OH, F})_4$ и др.

Натрий — литий

Известно, что литий (*Ri* 0,78) легко изоморфно замещает магний (*Ri* 0,78) и трудно предположить, что он может замещаться натрием, поскольку радиусы ионов их различны (для натрия *Ri* 0,93). Тем не менее, почти все литиевые фосфаты содержат в том или ином количестве натрий, который обычно при расчетах формул соединяют с литием, предполагая, что они друг друга изоморфно замещают. Например, де Клуазо давно уже предложил рассматривать минералы группы амблигонита как изоморфную смесь собственно амблигонитовой $\text{LiAl}(\text{F, OH})\text{PO}_4$ и фремонтитовой $\text{NaAl}(\text{F, OH})\text{PO}_4$ молекул. Точно так же Мезон (Mason, 1941) считает, что многие трифилины $\text{Li}(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4$ содержат изоморфную примесь натрофилиновой молекулы $\text{Na}(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4$. По имеющимся у нас материалам, можно допустить изоморфное замещение лития натрием в весьма ограниченных пределах, в большинстве же случаев происходит, повидимому, замещение литиевых минералов их натриевыми аналогами, как в группе амблигонита — фремонтита.

Фтор — гидроксил

Изоморфизм между фтором и гидроксидом наблюдается во многих фосфатах, и мы по преобладанию одного из них выделяем часто два самостоятельных минерала одной и той же изоморфной серии, например:

амблигонит $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ — монтебразит $\text{LiAl}(\text{OH}, \text{F})\text{PO}_4$
 триплит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ — вольфейт $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{OH}, \text{F})\text{PO}_4$
 фторгердерит $\text{CaBe}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ — гидроксилгердерит $\text{CaBe}(\text{OH}, \text{F})\text{PO}_4$ и др.

С этой точки зрения, совершенно не оправдано выделение (Устиев, 1945) в изоморфной серии амблигонит — монтебразит еще одного промежуточного члена серии — минерала гебронита с примерно равными количествами фтора и гидроксила.

 PO_4 — SiO_4

Известно, что во многих силикатах анион SiO_4 (*Ri* 2,90) изоморфно замещается анионом PO_4 (*Ri* 3,00) с образованием сложной группы силикофосфатов. Такие явления характерны для группы пиркона, граната и сложных пирконо- и титаносиликатов. Но в рассматриваемых фосфатах они играют весьма незначительную роль. Следует только напомнить, что работами И. Д. Борнеман-Старынкевич установлено наличие во фтор-апатите изоморфной примеси силикатных молекул. Несомненно также, что весьма точные химические анализы многих фосфатов, произведенные на совершенно чистом минерале, дадут возможность выяснить более широкое распространение подобных замещений.

 PO_4 — AsO_4

Поскольку анион $[\text{PO}_4]$ легко изоморфно замещается $[\text{AsO}_4]$ ввиду близости радиусов их ионов (соответственно 3,00 и 2,95), следует предполагать наличие в природе своеобразных арсено-фосфатов, тем более, что арсенопирит широко распространен в виде включений в первичных фосфатах и при его окислении в поверхностной зоне пегматитовых тел должны образоваться скородиты, изоморфные с минералами типа штрэнгита. Промежуточный по составу минерал — фосфоскородит был описан Т. Н. Шадлун (Шадлун и Нестерова, 1947) в зоне окисления сульфидных месторождений. Весьма вероятно нахождение подобных же минералов в зоне окисления пегматитов, содержащих включения арсенопирита в трифиллине или триплите.

 PO_4 — SO_4

Точно так же, как и в предыдущем случае, анион $[\text{PO}_4]$ может легко замещаться $[\text{SO}_4]$ (*Ri* 2,95) с образованием своеобразных сульфато-фосфатов, которые и встречаются в отдельных случаях в природе. Из подобных минералов нами был обнаружен среди продуктов изменения трифиллина в пегматитах дестинезит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; к ним же относится и питтит — коллоидальный водный арсено-фосфат железа, содержащий SO_3 .

3. Многие вторичные фосфаты меняют свои свойства в зависимости от присоединения разного количества воды. Соответственно с этим можно указать несколько групп минералов, отличающихся друг от друга главным образом по содержанию воды. Так, например, можно выделить большую группу водных фосфатов Fe^{II} , Mn^{II} с примесями Ca, Mg, Zn;

состав этих фосфатов может быть представлен в общем виде — $(2,5-3,5) \text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К таким минералам относятся:

файрфильдит $3(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 реддингит $3(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 балдофит $3(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 стюартит $3(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 фосфохиллит $3(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 палалт $2,5(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 гюролит $2,5(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 венцелит $3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 лудламт (ленерит) $3,5(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
 вивинит $3(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Как будет показано ниже, многие из этих минералов имеют очень сходные оптические свойства и представляют собой, повидимому, различные разновидности одного и того же минерального вида.

4. Многообразие вторичных фосфатов Fe и Mn обусловлено в значительной мере процессами окисления Fe и Mn. Как известно, окисление соединений Fe^{II} и Mn^{II} протекает стадийно, при этом сперва окисляется все железо до Fe^{III} , а затем начинается окисление Mn^{II} до Mn^{III} . Соответственно с этим можно составить для каждого фосфата, содержащего Fe^{II} или Mn^{II} , ряд минералов, которые должны образовываться при процессах окисления, совершенно аналогично тому, как это было сделано С. П. Поповым и Ф. В. Чухровым и для вивинита. Многообразие существующих фосфатов связано в значительной степени с развитием в поверхностных участках пегматитовых жил зоны окисления.

1. ПЕРВИЧНЫЕ ФОСФАТЫ

Под первичными фосфатами мы понимаем такие минералы — фосфаты, которые кристаллизуются непосредственно из остаточных расплавов или растворов на разных стадиях пегматитового процесса, а не образуются при различных процессах замещения или изменения других фосфатов. Главнейшие характерные особенности их:

1. Все первичные фосфаты представляют собой соли ортофосфорной кислоты.

2. Они содержат всегда Fe и Mn в низшей степени окисления.

3. Первичные фосфаты чаще всего не содержат воды или же содержат ион гидроксидов, изоморфно заменяемый фтором.

4. За небольшим исключением первичные фосфаты имеют сложный состав и представлены либо двойными солями (трифилин, амблигонит, лазулит), либо же фосфатами, содержащими фтор или гидроксил (апатит, триплит).

5. Фосфаты Fe, Mn и Li широко распространены (трифилин, литиофилит), как и фосфаты Al и Li (амблигонит), фосфаты же Fe, Mn и Al (чильдеренит, эсфорит), Fe, Mn и Ca (графтонит), Ca и Al (лакруант, рошерит и др.) встречаются реже, а фосфаты Li и Ca вообще отсутствуют.

6. Все первичные фосфаты отличаются некоторыми общими оптическими и физическими свойствами, в частности повышенным удельным весом, варьирующим от 3,0—3,1 до 3,7 (чаще всего 3,1—3,5), и близкими показателями преломления, меняющимися от 1,60 до 1,70 (исключением составляет графтонит, у которого n_g доходит до 1,733). Как правило, все первичные фосфаты, несмотря на их разнообразную интенсивную окраску, под микроскопом бесцветны или в отдельных случаях слабо плеохроируют

от бесцветного к желтому или розовому (литнофилиит, эосфорит, триплит); исключение составляет лазулит, плеохроирующий в голубых тонах.

7. Первичные фосфаты часто отличаются широким диапазоном выделения и встречаются на многих стадиях пегматитового процесса.

К наиболее широко распространенным первичным фосфатам следует отнести:

апатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
 трифилин-литнофилиит $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$
 триплит — $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{FPO}_4$
 графтонит — магниофилиит $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$
 амблигонит — монтебразит $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$

Исходя из правила фаз, нетрудно вывести, что в пегматитах все эти 5 фосфатов одновременно существовать не могут. Действительно, правило фаз требует, чтобы число минералов равнялось бы числу компонентов; для рассматриваемых пегматитов наиболее характерные компоненты:

SiO_2 —	входит в состав	кварца
K_2O —	» » »	микроклина
Al_2O_3 —	» » »	мусковита
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ —	» » »	граната
B_2O_3 —	» » »	турмалина
Na_2O —	» » »	альбита

В состав фосфатов входят еще следующие компоненты:

CaO —	входит в состав	апатита или графтонита
Li_2O —	» » »	трифилина или амблигонита
F —	» » »	апатита или триплита
P_2O_5 —	» » »	всех фосфатов

При указанном составе, согласно правилу фаз, в пегматитах могут существовать не более четырех первичных фосфатов. Имеющийся фактический материал действительно подтверждает это, и в пегматитах обычно наблюдается одна из следующих ассоциаций:

I. Апатит, графтонит, трифилин — многие мусковитовые пегматиты (штат Нью-Гемпшир в США, Графтон) и др.

II. Апатит, трифилин, триплит — пегматиты Туркестанского хребта, Баварии (Гагендорф, Хюнеркобель и др.), Богемии, Моравии и др.

III. Трифилин, магниофилиит, магниотриплит — пегматиты Туркестанского хребта.

IV. Апатит, триплит, амблигонит — пегматиты штата Колорадо, в США, района Кимито во Франции.

V. Апатит, амблигонит, трифилин, триплит, — пегматиты Центрального плато Франции и др.

Естественно, что если меняется состав пегматитовых тел, то будет изменяться и количество встречающихся в них первичных фосфатов. Так, например, в литиевых пегматитах, содержащих в больших количествах сподумен, петалит или лепидолит (характерный компонент Li_2O), не могут встречаться одновременно четыре фосфата, а могут совместно существовать только три, что в действительности и наблюдается, причем наиболее типичная фосфатная ассоциация в литиевых пегматитах — апатит, амблигонит, трифилин (литнофилиит).

Точно так же, если в литиевых пегматитах появляется в большом количестве топаз (характерный компонент F), то в жилах совместно могут встречаться только два фосфата: апатит и амблигонит (Липовка) или апатит и триплит (Этыка); если же в жилах появляется еще и флюорит (характерный компонент Ca), то соответственно возможное количество появляющихся фосфатов сокращается до одного.

Повидимому, этим можно объяснить выведенную нами ранее закономерность, что пегматиты, богатые фтором (топазом, флюоритом), обычно бедны разными фосфатами (как, например, на Урале, пегматиты Борщевочного кряжа и др.), и наоборот, пегматиты, содержащие различные первичные фосфаты (Калбинский и Туркестанский хребты, Варутреск в Швеции и др.), как правило, не содержат топаза и флюорита.

Таким образом, исходя из правила фаз, можно сделать вывод, что наиболее благоприятными для совместного появления разнообразных первичных фосфатов будут пегматиты, богатые минерализаторами, и в первую очередь фосфором, но при прочих равных условиях — не содержащие Са-минералов, фтора и литиевых алюмосиликатов, что чаще всего наблюдается в блоковых или полнодифференцированных мусковитовых и берилло-мусковитовых пегматитах.

К значительно более редким первичным фосфатам следует отнести группу сложных алюмофосфатов, в частности:

скорцалит — лазулит $(\text{Fe, Mg})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
 бразилианит $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$
 чильдренит — эсфорит $(\text{Fe, Mn})\text{AlPO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 грифит $\text{Na}(\text{Mn, Ca})_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
 рошерит $\text{Ca}(\text{Mn, Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Многие из этих минералов могут быть и вторичными и образовываться при взаимодействии Al-содержащих растворов с трифилином или триплитом. Но несомненно также, что в отдельных случаях указанные минералы бывают явно первичными и встречаются вне зависимости от наличия других фосфатов.

Как видно из состава перечисленных минералов, все они представляют собой двойные соли Al и Na, Fe, Mn, Mg или Ca; при этом компенсация валентности в них за счет присоединения к фосфату алюминия одного или двухвалентного катиона осуществляется всюду путем присоединения гидроксильной группы.

II. ВТОРИЧНЫЕ ФОСФАТЫ

Все первичные фосфаты сразу же вслед за своим образованием подвергаются различным процессам изменения; по ним развивается большое количество других фосфатов, которые мы и называем вторичными. Состав этих минералов-новообразований зависит в основном от характера развивающихся в пегматитовых жилах поздних процессов. К последним относятся, с одной стороны, гидротермальные процессы замещения, развивающиеся на последних стадиях пегматитового процесса, а с другой — гипергенные процессы, приводящие к образованию на поверхности пегматитовых жил зоны окисления, т. е. своего рода «железо-фосфатной шляпы», в пределах которой развиваются специфические минералы.

Не во всех случаях можно сразу решить, образовались ли те или иные вторичные фосфаты в пегматитовых жилах в результате гидротермальных или гипергенных процессов, но то, что они развиваются по первичным минералам и образуются в результате их изменения, в большинстве случаев сомнения не вызывает.

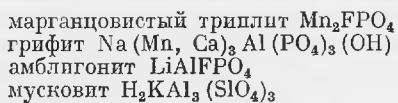
Произведенное нами на протяжении последних лет (1947—1951 гг.) детальное изучение разных фосфатов, встречающихся в пегматитах натролитиевого типа, и анализ всей имеющейся по этому вопросу литературы позволяют установить важнейшие процессы, приводящие к образованию вторичных фосфатов.

1. Образование алюмофосфатов в результате взаимодействия первичных фосфатов с алюмосиликатами

В тех случаях, когда первичные Fe- и Mn- фосфаты (трифилин, триплит, графтонит) встречаются среди алюмосиликатов, как, например, в мусковите, турмалине, альбите и других минералах, на контакте между ними и алюмосиликатами в некоторых случаях появляются реакционные каемки алюмофосфатов. Эти каемки свидетельствуют о реакциях, протекающих между фосфатами железа и марганца и алюмосиликатными растворами или расплавами, давшими начало алюмосиликатам. При этом в некоторых случаях из фосфатов выносятся полностью или частично Fe и Mn, которые фиксируются далее в алюмосиликатах.

Лучшим примером сказанного могут служить описанные нами ранее (Гинзбург, 1950) реакционные каемки амблигонита, наблюдающиеся часто вокруг выделений трифилина в тех случаях, когда последние заключены в мусковите или в синем турмалине. Вторым примером подобных взаимодействий могут служить каемки редкого алюмофосфата — грифита, встреченные нами в пегматитах Туркестанского хребта вокруг зерен розового марганцовистого триплита, находящегося в альбите¹.

В последнем случае при микроскопическом исследовании удалось установить наличие вокруг триплита нескольких последовательно сменяющих друг друга каемок: зерна триплита окаймлялись и замещались сперва грифитом, затем амблигонитом и, наконец, мусковитом, т. е. установлена следующая последовательность образования минералов:



Сравнение химических анализов триплита и замещающего его грифита показывает, что при процессе образования последнего происходит привнос Na_2O и Al_2O_3 и вынос F (который входит далее в состав амблигонита). Повидимому, грифит всегда образуется за счет замещения триплита. Следует указать, что еще в 1890 г., когда грифит был впервые обнаружен в оловоносных пегматитах Рашид-Ситти, штат Дакота, он был принят и описан как триплит. Характерно, что Екинс, впервые, описавший грифит как триплит, отмечает, что он развивается, повидимому, по другому минералу, который остался не определенным.

В качестве третьего примера образования алюмофосфатов за счет изменения и замещения первичных фосфатов Fe и Mn можно привести минералы группы чильдренита — эсфорита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{AlPO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hurlbut, 1950). Хотя чильдренит может быть и первичным минералом и встречаться в виде хорошо образованных кристаллов на ортоклазе в микророльных пустотах (Стригау, Силезия) или совместно с сидеритом, кварцем и пиритом в гидротермальных месторождениях (Тависток, Кумберленд, Англия), а эсфорит — в пустотах микроклина совместно с амethystом (Ред-Хилл, Румфорд, штат Мэн), тем не менее, чаще всего они встречаются с другими фосфатами — продуктами изменения трифилина среди нацело измененных кристаллов трифилина или литиофилиита. В пегматитах Калбинского хребта чильдренит встречался среди мелкозернистого агрегата апатита (Гинзбург, 1951₂) и явно образовался совместно с апатитом

¹ См. статью в этом сборнике: А. И. Гинзбург и Н. А. Круглова. Марганцовистый триплит из пегматитов Туркестанского хребта.

по другому первичному фосфату; в пегматитах Гагендорфа этот минерал встречался непосредственно в измененном трифилине, и т. д.

Точно так же и эсфорит $(Mn, Fe) AlPO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ почти всегда образуется при изменении литиофилита и тесно ассоциирует с другими богатыми марганцем фосфатами — реддингитом, фэйрфильдитом, диккинсоштом, филлофитом, гюролитом, триплоидитом и др. Таковы месторождения Брэнчвилл в штате Коннектикут (Bruch a. Dana, 1879), Полэнд, Букфильд, Геброн и Пьюри — в штате Мэн (Landes, 1925; Bergan a. Cooper, 1930), Палермо Майн — в штате Нью-Гемпшир и некоторые другие.

Тесная ассоциация эсфорита с другими водными вторичными фосфатами дала основание Шольцу (Scholz, 1924) утверждать, что образование алюмофосфатов связано с выносом Al_2O_3 из алюмосиликатов вследствие воздействия на них серной кислоты, образовавшейся при окислении сульфидов. Подобные явления в некоторых случаях весьма вероятны.

2. Образование вторичных фосфатов в результате воздействия Na-содержащих растворов на первичные фосфаты при развитии процессов альбитизации

Общеизвестно, что на последних стадиях пегматитообразования развивается мощный процесс замещения ранее образовавшихся минералов (в первую очередь микроклина) Na-содержащими растворами, приводящий к образованию больших количеств альбита и некоторых других минералов. В результате этого процесса микроклин превращается в альбит; при этом выделяется K_2O , которая входит впоследствии в состав позднего мусковита; снодумен превращается в альбит и эвкрипит; петалит — в альбит и кварц, и т. д. Все эти процессы, как это было ранее нами показано, приводят к выносу из минералов Li_2O . Естественно, что этот мощный натриевый метасоматоз должен в какой-то степени сказаться и на первичных фосфатах. По аналогии с другими минералами следовало бы ожидать образования на этом этапе своеобразных натриевых фосфатов, которые действительно и наблюдаются в альбитизированных пегматитовых жилах.

Как это ни странно, но натриевый аналог литиофилита — $Na(Mn, Fe)PO_4$ натрофилит, появление которого следовало бы здесь ожидать, является величайшей редкостью и был встречен только один раз в альбитизированных пегматитах месторождения Брэнчвилл; натриевый же аналог трифилина $Na(Fe, Mn)PO_4$ неизвестен до настоящего времени.

В то время как натрофилит представляет большую редкость и практически в пегматитах не встречается, другой натриевый железо-марганцевый фосфат — гедданит $Na_2(Fe, Mn)_5(PO_4)_4$ — является обычным продуктом изменения всех Fe- и Mn-фосфатов: трифилина, графтонита и трыллита.

Этот минерал впервые был обнаружен Гедданом (Headden, 1891) в 1891 г. в пегматитах Южной Дакоты, был им описан, но не назван. В 1914 г. Циглер описал его под именем натриевого трифилина, а в 1937 г. Квенсел (Quensel, 1937) предложил для него название гедданит. Наконец, Линдберг (Lindberg, 1950) называет его арроядитом, по имени минерала, описанного Джунмараесом (Guimaraes, 1927) (обнаружен в пегматитах Серра-Бранка в Бразилии), хотя последний минерал значительно отличается от минерала, найденного Гедданом, как по своему составу, так и по физическим свойствам.

Гедданит весьма широко распространен в пегматитах Туркестанского хребта; в некоторых сильно альбитизированных жилах он образует большие скопления, тесно ассоциирующие с трифилином и обычно окружающие его. Как правило, среди скоплений гедданита $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_4$ почти всегда можно увидеть небольшие, неправильные по форме выделения трифилина $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$, имеющие характер реликтов.

Гедданит часто обнаруживается только под микроскопом в виде узкой каемки вокруг зерен трифилина, иногда — по трещинам в нем. Во всех случаях он располагается на контакте выделений трифилина и пластинок альбита. Аналогичные же взаимоотношения между трифилином и гедданитом наблюдаются и во всех других его месторождениях; они свидетельствуют о том, что гедданит образуется в результате воздействия на трифилин натриевых растворов, давших начало альбиту.

Совершенно аналогичные каемки гедданита наблюдаются также вокруг графтонита и триплита в тех случаях, когда последние располагаются в альбите. Так, каемки гедданита вокруг магнофилита весьма характерны для некоторых жил Туркестанского хребта, так же как и описанные ранее (Гинзбург, 1951 и др.) каемки гедданита вокруг магнотриплита.

С процессами альбитизации связано образование и других сложных Na-фосфатов, содержащих Fe, Mn, Ca и Al, в частности указанных выше грифита, диккинсонита, филофита и др. Характерно, что все эти Na-содержащие фосфаты всегда имеют и повышенное количество CaO.

Так же как и железо-марганцовистые фосфаты, под воздействием альбитизации изменяются и первичные фосфаты алюминия, в частности амблигонит-монтебразит. Последний при этом замещается Na-аналогом — фремонтитом. Подобные явления были описаны нами для пегматитов Калбинского хребта (Гинзбург, 1950₁).

Поскольку оптические свойства фремонтита и монтебразита весьма близки, то также замещенные монтебразиты обнаруживаются под микроскопом по различной оптической ориентировке зерен собственно монтебразита и замещающего его фремонтита; химические же анализы таких образцов всегда показывают высокое содержание, наряду с Li_2O , и Na_2O , что дало основание говорить о наличии здесь изоморфного ряда амблигонит — фремонтит.

3. Образование вторичных водных фосфатов в результате гидролиза первичных фосфатов

Некоторые первичные фосфаты в гидротермальных условиях подвергаются, повидимому, гидролизу, вследствие чего образуются гидроксилсодержащие фосфаты двухвалентного Fe и Mn. По всей вероятности, таким образом происходит образование минералов группы вольфеита $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — триплоидита $(\text{Mn}, \text{Fe})_2(\text{OH})\text{PO}_4$. Последние всегда во всех месторождениях тесно ассоциируют с триплитом или трифилином (Brush a. Dana, 1879; Laubmann, 1920; Frondel, 1949₂). Вольфеит чаще всего встречается в виде прожилок в триплите и явно по нему развивается.

Подобные явления были неоднократно описаны в литературе на примере месторождений Гагендорф в Баварии и Вьенна и Цириллгоф в Моравии (Чехословакия). Вольфеит и триплит настолько тесно ассоциируют и взаимосвязаны друг с другом, что практически их почти невозможно разделить. В более редких случаях вольфеит образуется по трифилину. Такие явления недавно описаны Фронделем (Frondel, 1949) на примере месторождения Палермо в штате Нью-Гемпшир. Повидимому, и триплоидит, описанный

впервые Брушем и Дана (Brush a. Dana, 1897) из месторождения Брэнчвилл, является продуктом изменения (гидролиза) литиофилита.

Однако Гейнрих (Heinrich, 1951) в последней своей работе по минералогии триплита не соглашается с возможностью замещения фтора в триплите гидроксидом на том основании, что элементарные ячейки их различны. Но это навряд ли может служить препятствием для развития гидролиза, который естественно приведет к выносу из минерала фтора и образованию гидроксилсодержащего вольфеита.

4. Образование вторичных водных фосфатов в результате гидратации первичных фосфатов

В гидротермальных и гипергенных условиях почти все первичные фосфаты легко гидратируются и присоединяют к себе воду. Этот процесс часто сопровождается выносом из них щелочей, в первую очередь Li_2O . В результате по первичным Fe- и Mn-фосфатам образуются водные фосфаты двухвалентного железа и марганца, которые в общем виде можно представить как $m\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$.

В эту группу попадают многочисленные минералы, встречающиеся по трещинам в трифилине, литиофилите, триплите и графтоните и явно по ним образующиеся. Все они обладают сходными физическими и оптическими свойствами, иногда бесцветны (палаит, фэйрфильдит и др.) или окрашены в розовые (гюролит, реддингит, венцелит и др.), желтые (стюартит и др.), зеленые (лудламит, диккинсонит) или голубые (вивианит) цвета.

Вдоль трещин или в пустотах первичных фосфатов иногда встречаются мелкие прозрачные кристаллы этих минералов, которые чаще всего кристаллизуются в моноклинной сингонии, отличаются проявлением вертикальной штриховки на гранях призмы и встречаются обычно в параллельных сростках. Под микроскопом они бесцветны или слабо плеохроируют в розовых, желтых, зеленых или голубых тонах. Очень характерно, что показатели преломления большинства из них варьируют в пределах от 1,630 до 1,690; исключение составляет только вивианит, у которого $n_p = 1,58$, а $n_g = 1,63$.

Состав минералов этого ряда отвечает обычно формуле $3\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{R}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но коэффициент при R^{II} может варьировать от 2,5 до 3,5. Вследствие этого некоторые относимые сюда минералы представлены кислыми солями (группа гюролита), тогда как другие — основными (группа лудламита).

Среди водных фосфатов Fe и Mn, образуемых в результате изменения первичных фосфатов, можно выделить следующие группы:

Группа вивианита $(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Вивианиты, образующиеся в пегматитах, отличаются от вивианитов осадочного происхождения содержанием значительных количеств MnO; поэтому их правильнее относить к паравивианитам. По данным последних исследований, минерал ангелардит, описанный Лакруа (Lacroix, 1910) из пегматитов Ла Вилат и Гуро (Центральное плато Франции), является богатой MnO разновидностью вивианита (содержание MnO доходит до 9%).

Вивианит — наиболее широко распространенный минерал данной группы; он выделяется всегда вдоль трещин спайности трифилина, при-

давая серому минералу голубой оттенок. Очень часто вивианит окаймляет синей или голубой каймой желваки неокисленных трифилина, триплита, графтонита или магнофилита. Вивианит встречается обычно не только среди самих фосфатов Fe и Mn, но и вокруг них; он часто покрывает синими пленками все окружающие минералы, в первую очередь листочки мусковита, пластинки альбита, кристаллы сподумена и микроклина. В пегматитах Туркестанского хребта пленки вивианита не только покрывают многие минералы пегматитовых жил, но и импрегнируют вмещающие породы, так что можно говорить о процессе «вивианитизации» как о характерном околожильном процессе изменения вмещающих пород. На поверхности вивианит очень быстро окисляется, образуя желтые и бурые налеты и пятна.

Группа лудламита $2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Лудламит, в отличие от вивианита, встречается в пегматитах значительно реже. Он образует прожилки, пересекающие желваки трифилина, выполненные иногда зелеными прозрачными кристаллами. Согласно данным Вольфа, дебаеграмма лудламита идентична с дебаеграммой ленерита, встреченного среди продуктов изменения трифилина, триплита и триплоидита на месторождении Гагендорф в Баварии (Müllbauer, 1925).

Лудламит отличается от всех других минералов этой группы тем, что является основным фосфатом и содержит, наряду с гидратационной водой, и гидроксильную.

Группа гюролита

Сюда относятся минералы, очень близкие по составу и физическим свойствам, образующиеся обычно при изменении трифилина:

палаит $5\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 псевдопалаит $6\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (?)$
 венцелит $6\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 балдофит $6\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 гюролит $5\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 стьюартит $6\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

По оптическим свойствам к этим минералам очень близок недавно описанный минерал бастинит, хотя химический состав его точно не известен.

В табл. 1 приведены главные свойства перечисленных выше минералов.

Палаит был впервые открыт в пегматитах Пала (Калифорния) и описан как продукт изменения литиофилита (Schaller, 1912). В последние годы он был встречен в пегматитах Калбинского хребта и детально изучен нами (Гинзбург, 1951).

Дебаеграмма палаита оказалась идентичной дебаеграмме гюролита, но последний отличается от палаита своей окраской, плеохроизмом и повышенным Ng—Np. Как было ранее нами доказано, гюролит представляет собой слегка окисленный палаит, содержащий некоторое значительное количество Fe_2O_3 , недостаточное для изменения структуры минерала, но вполне достаточное для увеличения Ng—Np и появления плеохроизма.

Псевдопалаит был описан в 1933 г. из пегматитов Мангуальде в Португалии, и, судя по имеющемуся анализу, является аналогом гюролита. Венцелит и балдауфит были открыты Мюльбауэром (Müllbauer, 1925) в пегматитах Баварии в 1925 г. и с тех пор нигде более не были обнаружены.

Некоторые свойства мине

Минерал	Формула	Система	Твердость	Уд. вес
Палаит	$5\text{MnO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Моноклиная	—	3,14—3,20
Псевдопалаит	—		—	3,05
Венцелит	$3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		—	—
Балдауфит	$3(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Триклиная	—	—
Бастинит	—		4	—
Гюролит	$5\text{MnO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Моноклиная	4—5	3,15—3,20
Стюартит	$3\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (?)$	Триклиная	—	2,94

Венцелит отличается главным образом содержанием MgO , доходящим до 7%, в то время как балдауфит содержит до 6% CaO . Как видно из табл. 1, по своим свойствам они крайне близки к палаиту — гюролиту и, несомненно, представляют либо синонимы этих минералов, либо разновидности их.

К перечисленным минералам, повидимому, очень близок описанный в 1946 г. Фишером бастинит. К сожалению, подробное описание этого минерала отсутствует, нет и его анализа. Автор описывает бастинит в виде мельчайших прожилок, развивающихся по трифилину, приводит оптические свойства бастинита и указывает, что он является водным фосфатом лития, железа и марганца. Нам представляется, что автор имел дело с нечисто отобранном палаитом (оптические свойства бастинита и палаита совпадают), среди которого сохранились реликты трифилина (по которому палаит и развивался), загрязнившие исследованный материал литием.

Стюартит был встречен нами в больших количествах в пегматитах Калбинского хребта. Этот минерал представляет собой продукт изменения гюролита. Характерно, что стюартит ассоциирует обычно с манганострентгитом.

Таким образом, в пределах данной группы обычно наблюдается образование вторичных водных фосфатов Fe и Mn в следующей последовательности:



Следует обратить внимание на то обстоятельство, что гюролит представляет собой кислый фосфат, содержащий два типа воды: $\text{H}_2(\text{Mn}, \text{Fe})_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что такое соединение могло образоваться в кислой среде, что, действительно, и подтверждается, так как гюролит и палаит появляются всегда там, где трифилин содержит включения слегка окисленных сульфидов. При этом в пустотах среди гюролита иногда появляется гипс, свидетельствующий о наличии среди фосфатных растворов серной кислоты.

Таблица 1

ралов группы гюролита

Оптический знак 2V	Np	Nm	Ng	Ng — Np	Окраска в шлифе
(—) большой	1,652	1,656	1,660	0,008	Бесцветен
(—)	—	—	—	—	
(—) средний	1,646	1,655	1,657	0,011	
(—) большой	1,652	1,657	1,662	0,010	
(—)73°	1,649	1,655	1,658	0,009	
(—)74°	1,647	1,654	1,660	0,013	Плеохроирует от бесцветного до бледнорозового и красноватобурого
(—) большой	1,63	1,66	1,69	0,06	Плеохроирует от бесцветного до светложелтого

Группа реддингита $(Mn, Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Реддингит — обычный продукт гидратации литиофилита. Состав его широко варьирует в зависимости от состава первичного минерала, по которому он образуется. Разности, богатые железом, $(Fe, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ получили название фосфоферрита и являются продуктом изменения трифилина. Минералы этой группы описаны из пегматитов Баварии, штатов США — Коннектикут (Брэнчвилл) и Мэн (Ньюри, Полэнд, Букфильд) и др.

Помимо указанных главнейших продуктов гидратации первичных Fe- и Mn-фосфатов, в случае наличия в растворах большого количества CaO, Na₂O, ZnO, MgO в пегматитах образуются еще следующие минералы, развивающиеся обычно по трифилину, триплиту или графтониту:

Файрфильдит $(Ca, Mn, Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Появляется чаще всего по трещинам в литиофилите или трифилине.

Диккинсонит и филлофит $(Mn, Fe, Ca, Na, H)_3(PO_4)_2$

Образуются при гидратации, сопровождаемой привнесом натрия, а также, весьма возможно, при изменении гедданита.

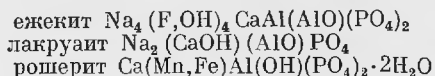
Фосфофиллит $(Zn, Fe, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Образуется в тех случаях, когда пегматиты, богатые первичными Fe- и Mn-фосфатами, содержат в избытке сфалерит (Laubmann, 1920). При окислении последнего образуется сульфат цинка ZnSO₄, легко вступающий во взаимодействие с трифилином или триплитом с образованием цинково-железистых фосфатов.

Группа водных фосфатов Fe и Mn весьма многочисленна, и здесь не исключена возможность нахождения многих новых минералов. Следует помнить, что гидратации подвергаются не только фосфаты Fe и Mn, но и

алюмофосфаты, в первую очередь амблигонит, из которого весьма легко выносятся Li_2O . В результате изменения амблигонита (и, возможно, других алюмофосфатов) образуется ряд вторичных водных фосфатов Al, Ca и Na. В частности, такими продуктами изменения амблигонита являются минералы моринит — $\text{HNa}_2\text{Ca}_3\text{Al}_3\text{F}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и соймансит, обнаруженные Лакруа (Lacroix, 1910) в пустотках растворения амблигонита из месторождения Монтебра во Франции.

К этим минералам весьма близки также следующие фосфаты, встречающиеся в пегматитах совместно с первичными алюмофосфатами:



Существование некоторых из этих фосфатов следует поставить под сомнение, поскольку формулы их получаются необычайно сложными, и все они найдены только в одном каком-либо месторождении. Большинство указанных фосфатов было описано Славиком (Slavik, 1914) из пегматитов Грейфенштейн в Чехословакии. Они были обнаружены в миароловых пустотках в тесной ассоциации с чильдренитом; при этом образование их происходило в следующей последовательности:

лакрузит
чильдренит
эсфорит (?)
ежекит
вавеллит (?)
рошерит

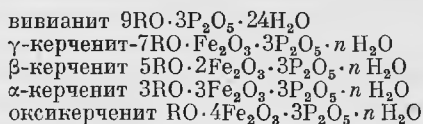
Весьма любопытно, что эти водные алюмофосфаты Ca и Na генетически в пегматитах занимают место цеолитов, за которые некоторые из них и были в свое время приняты. Если обратиться к составу минералов этой группы, то это сходство еще более усилится. Повидимому, их можно рассматривать как своеобразные аналоги цеолитов.

Гидратации могут подвергаться и все другие первичные фосфаты. Так, например, в результате изменения скорцалита $(\text{Fe, Mg})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ образуется сойзалит $(\text{Mg, Fe})_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, недавно описанный (Pescog a. Faneu, 1949) и встреченный совместно со скорцалитом и бразилианитом в пегматитах близ Дивино (Минас-Гераес, Бразилия). Вторичными фосфатами, образующимися при гидратации, являются, повидимому, также гординит $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и псевдовавеллит $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, указываемые Ю. П. Араповым (1936) и В. И. Лебедевым (1937) для пегматитов Туркестанского хребта.

5. Образование вторичных фосфатов в результате частичного окисления железа в железо-марганцовистых фосфатах

В поверхностной зоне пегматитовых тел фосфаты, содержащие Fe^{II} и Mn^{II} , естественно, окисляются. Этому окислению способствуют сульфатные растворы железа, которые образуются при окислении сульфидов, находящихся в избытке в виде включений в первичных фосфатах. Как известно, процессы окисления железосодержащих минералов протекают стадийно, постепенно. Вследствие этого при процессах окисления железистых фосфатов образуется не один минерал определенного состава, а целая серия минералов, из которых каждый отличается по различному

содержанию Fe^{II} и Fe^{III} . Стадийность окисления фосфатов железа была подробно разобрана С. П. Поповым (1938) и Ф. В. Чухровым на примере вивьянита. Как известно, ими выделяются следующие минералы, образующиеся при стадийном окислении вивьянита:



Аналогичным путем происходит окисление всех других как первичных, так и гидратированных вторичных фосфатов, содержащих железо. Однако здесь необходимо учесть следующее обстоятельство: при частичном окислении FeO до Fe_2O_3 , для того чтобы образующееся соединение находилось в уравновешенном состоянии, должна происходить компенсация валентности. Эта компенсация может происходить двояким путем:

1) Если фосфат, помимо Fe^{II} , содержит другие катионы, в частности литий, то при частичном окислении Fe^{II} до Fe^{III} должен происходить соответствующий вынос другого катиона, в данном случае лития. Так, например, чем больше трифилин содержит Fe^{III} , тем меньше он будет содержать Li , и, наконец, при полном окислении всего Fe и Mn до трехвалентного состояния весь литий будет вынесен из минерала.

2. За счет присоединения к окисляющемуся минералу гидроксильной группы. В этом случае чем больше будет окислен минерал, тем большее количество воды он будет содержать. Поэтому чаще всего окисленные минералы представлены водными разновидностями и содержат два типа воды — гидроксильную и гидратную.

Окисление железа в фосфатах резко сказывается на всех физических и оптических свойствах их. Поскольку состав таких частично окисленных минералов сильно варьирует, то и оптические свойства их весьма не постоянны и сильно колеблются.

Необходимо всегда помнить, что при окислении железа показатели преломления минералов резко возрастают, минералы приобретают весьма интенсивную окраску: при неполном окислении железа они становятся темнозелеными, оливково-зелеными и приобретают ярко выраженный плеохроизм сперва в густозеленых, а при дальнейшем окислении — в темнозеленых и бурых тонах. Наконец, при полном окислении (или почти полном) они становятся бурыми, темнобурими, иногда непрозрачными и плеохроируют в густых бурых тонах (от светлобурого до темнобурого или красно-бурого).

Таким образом, уже по одной окраске минерала и его оптическим свойствам можно получить представление о степени окисления железа в фосфатах.

Вторая характерная особенность рассматриваемых окисленных минералов — форма и характер их выделения. Они часто образуют натечные образования колломорфной структуры и представлены под микроскопом характерными радиально-лучистыми, веерообразно расходящимися агрегатами, иногда — идеальными сферолитами. Такие формы выделения очень характерны для минералов группы диофренита — рокбриджита.

Эти минералы весьма широко распространены в пегматитовых жилах и образуются как путем окисления трифилина, триплита или графтонита (в последнем случае они содержат повышенное количество кальция), так и путем окисления минералов группы палаита — гюролита, реддингита, лудламита и других водных фосфатов Fe^{II} и Mn^{II} . Общий состав их

может быть изображен в следующем виде:



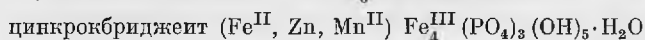
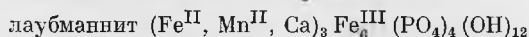
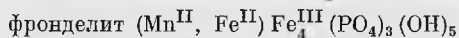
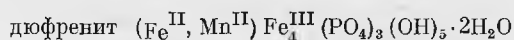
Минералы этой группы долгое время описывались под собирательным названием дюфренита или краурита. Только в последнее время Фрондель (Frondel, 1949) показал, что под названием дюфренит в литературе фигурируют различные минералы, макроскопически весьма похожие друг на друга, но отличающиеся по своей структуре. Им был выделен новый минерал — рокбриджит, встречающийся главным образом в пегматитах как продукт изменения трифилина, в то время как собственно дюфренит встречается преимущественно в железорудных месторождениях осадочного типа.

Исследования показали, что почти все «дюфрениты» из месторождений Гагендорф, Крейцберг (Бавария), Палермо-Майн, Флетчер-Майн (штат Нью-Гемпшир, США) и других пегматитовых районов оказались рокбриджитами.

Рокбриджиты были встречены нами в большом количестве в пегматитах Калбинского хребта (Гинзбург, 1951₁).

Марганцовистый аналог рокбриджита Линдберг (Lindberg, 1949) предложила выделить в самостоятельный минерал — фронделит. Из других минералов этой группы следует указать на Са-содержащий лаубманнит и Zn-содержащий рокбриджит (Lindberg, 1950₂), открытые в последние годы в пегматитах Баварии. Цинковый рокбриджит был обнаружен нами также в 1947 г. в пегматитах Калбинского хребта и описан под условным названием «черновато-зеленого минерала из группы рокбриджита». Образование его связано с выносом цинка из окисляющегося сфалерита.

Состав минералов группы дюфренита:



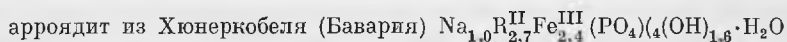
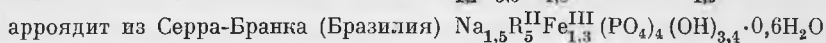
Следует подчеркнуть, что цинковый рокбриджит может образоваться и вследствие окисления фосфиллита $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тем более, что оба эти минерала обнаружены в одном и том же месторождении. К цинковому рокбриджиту, повидимому, близок цинко-кальциевый водный фосфат — шольцит $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, недавно обнаруженный там же, в пегматитах Баварии (Гагендорф).

Совершенно аналогичным образом могут изменяться и другие фосфаты, содержащие двухвалентное железо, в частности гедданит, скорпалит, чильдренит и др. Следовательно, можно теоретически вывести формулы тех минералов, которые должны образоваться в зоне окисления пегматитов, содержащих перечисленные выше фосфаты железа; некоторые из них действительно известны, другие могут быть найдены.

При стадийном окислении гедданита $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_2$, естественно, должны возникать фосфаты, содержащие Na, Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} и воду. Такие минералы широко известны; впервые их описал Джуимараес (Guimaraes, 1927) в 1925 г. из пегматитов Серра-Бранка в Бразилии под названием арродита а для марганцевых аналогов их Квенсел предложил название

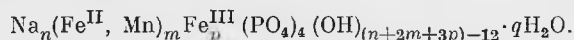
варулита. В дальнейшем они были описаны из пегматитов Хюнеркобель в Баварии (Mason, 1942), Норре в Швеции (Eriksson, 1948), Кимито в Финляндии (Pebrman, 1939), а у нас в СССР — А. А. Беусом (1950) из пегматитов Туркестанского хребта. В 1950 г. Линдберг (Lindberg, 1950) предложила для этих минералов название хюнеркобелит (по месторождению Хюнеркобель в Баварии) и этим внесла только неразбериху в сильно запутанную и без того терминологию.

Химический состав рассматриваемых минералов крайне сильно варьирует, и предложить единую формулу для них не представляется возможным. Пересчеты на атомные количества, произведенные нами для этих минералов, дали следующие результаты:



где R^{II} — Fe, Mn, Ca.

Из этих анализов следует, что под арроядитом нужно понимать серию натриевых фосфатов Fe и Mn переменного состава, отличающихся друг от друга в основном по содержанию разного количества трехвалентного железа и воды. По существу минералы группы арроядита можно рассматривать как натриевые аналоги минералов группы дюфренита и по сходству с ними представить формулу их в общем виде:



Минералы группы арроядита возникают всегда при окислении гедданита и образуют вокруг его выделений характерную оторочку темнозеленого, почти черного цвета. Иногда они проникают по трещинам в альбит, мусковит и другие минералы, окрашивая их в зеленый цвет. Поскольку сам гедданит обычно окаймляет выделения первичных фосфатов Fe и Mn, то вокруг трифилина, триплита или графтонита нами наблюдались характерные двойные каемки — сперва гедданита, а затем — арроядита.

По аналогии с минералами группы дюфренита и арроядита следует предполагать нахождение таких же серий Al-содержащих и Mg-содержащих водных фосфатов Fe^{II}, Mn^{II} и Fe^{III}.

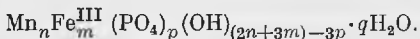
6. Образование вторичных фосфатов в результате полного окисления железа в железомарганцовистых фосфатах

Все рассмотренные в предыдущем разделе минералы в зоне окисления неустойчивы и представляют собой по существу продукты промежуточных стадий развития процесса окисления, который в конечном итоге приводит к полному окислению всего двухвалентного железа в трехвалентное. В результате образуются фосфаты, содержащие все железо в виде Fe^{III}, а весь марганец — в виде Mn^{II}. Эти минералы отличаются всегда своей темно-бурой и красно-бурой окраской. Они настолько густо окрашены, что под микроскопом собственная окраска минерала маскирует все оптические эффекты; показатели преломления их всегда высокие и варьируют от 1,75 до 1,85 и более.

При полном окислении всего железа в минералах группы трифилина — литиофилиита происходит значительный вынос Li₂O, вследствие чего

возникают своеобразные минералы — сиклериты (ферросиклерит по трифилину и манганосиклерит по литиофилиту), состав которых часто представляют упрощенно в виде $\text{Li}_{<1}(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}})\text{PO}_4$. Как нами было ранее показано (Гинзбург, 1950₂), соотношение $\text{Li}_2\text{O} : (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) : \text{P}_2\text{O}_5$ в этих минералах чаще всего соответствует 1 : 4 : 2; так что формулу их можно изобразить в виде $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$. Как было показано Мезоном (Mason, 1941), псевдогетерозит является синонимом сиклерита.

При окислении всего железа в минералах группы дюфренита образуются соединения типа:

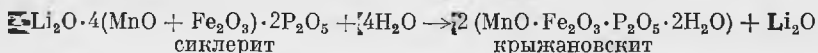


Эти минералы могут возникать несколькими путями:

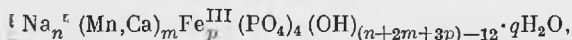
1. Вследствие дальнейшего окисления дюфренита, рокбриджита или фронделита. Мы уже указывали, что темнозеленый дюфренит или рокбриджит при полном окислении железа становятся бурыми. Эти окисленные разновидности своего собственного названия не имеют; их часто называют бераунитами. Хотя дебаеграмма бераунита отлична от дебаеграммы бурого рокбриджита (Frondel, 1949₁), но макроскопически они необычайно похожи. Под названием бераунита же описан продукт окисления дюфренита (краурита) состава $\text{Fe}_6^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Вследствие прямого окисления водных фосфатов типа $\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot m\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, минуя фазу дюфренита или рокбриджита. В литературе описано большое количество минералов, образующихся при окислении гюролита, реддингита, стюартита и др. Так, например, в результате окисления всего железа в гюролите месторождения Пала в Калифорнии (Schaller, 1912) образовался редкий минерал сальмонсит, имеющий состав $9\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mn}_9\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{PO}_4)_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Продуктом окисления реддингита и стюартита является минерал ландезит $20\text{MnO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, обнаруженный в пегматитах Туркестанского (Арапов, 1936) и Калбинского (Гинзбург, 1950₄), хребтов, а также в штате Мэн (США). При окислении стюартита образуется также минерал крыжановскит $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnFe}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обнаруженный нами в пегматитах Калбинского хребта, и т. д.

3. Минералы рассматриваемого типа могут образоваться и в результате гидратации сиклерита, сопровождаемой выносом Li_2O . Так, нами описано образование крыжановскита по сиклериту (Гинзбург, 1950₃):



Полному окислению, естественно, подвергаются и все другие фосфаты содержащие железо. Так, при окислении всего железа в минералах группы арройдита образуются минералы типа:

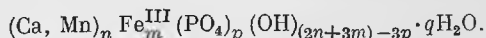


получившие название аллюодита. Разность аллюодита, в которой количество Mn больше Fe, встречающаяся в пегматитах Кимито (Финляндия), была названа лемнеситом (Pehrman, 1939).

Точно так же при полном окислении железа в минералах группы чильдренита — эсфорита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ должен образоваться алюмофосфат, содержащий все железо в виде Fe_2O_3 , а весь марганец в виде MnO. Такой минерал, действительно, был найден нами и назван оксичильдренитом (Гинзбург и Воронкова, 1950). Состав его отвечает формуле $\text{MnFe}_4^{\text{III}}\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{14}$.

По аналогии с оксичильдренитом следует предполагать нахождения и других алюмофосфатов, содержащих Fe_2O_3 , в частности минерала оксискорцалита — продукта окисления скорцалита $(Fe, Mg)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$, который может иметь состав: $MgFe^{III}Al_2(PO_4)_2(OH)_5 \cdot nH_2O$. Несомненно, что такой минерал должен быть найден.

При полном окислении железа в Са-содержащих железо-марганцовистых фосфатах должны образоваться минералы состава:



Такие минералы в пегматитах, действительно, встречаются. К ним относятся, например, ксантоксенит $(Ca, Mn)_2Fe^{III}(PO_4)_2(OH) \cdot 1,5H_2O$, встречающийся в пегматитах Калбинского хребта и Баварии, а также в пустотах измененного трифилина на руднике Палермо (штат Нью-Гемпшир). Весьма вероятно нахождение в пегматитах и других Са- и Fe-фосфатов, в частности кальциоферрита $Ca_3Fe^{III}(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 8H_2O$, борикита $CaFe^{III}(PO_4)_2(OH)_{11} \cdot 3H_2O$ и других минералов этой многочисленной группы.

7. Образование вторичных фосфатов в результате полного окисления железа и марганца

После окисления всего железа до Fe_2O_3 , при дальнейшем развитии процесса окисления начинается переход MnO в Mn_2O_3 , который также протекает стадийно. Благодаря этому могут образоваться минералы, содержащие все железо в виде Fe_2O_3 , а марганец — частично в виде MnO и частично в виде Mn_2O_3 . Однако, поскольку методика определения Mn_2O_3 в присутствии MnO далеко еще не совершенна, то в большинстве анализов отсутствуют определения Mn_2O_3 . Поэтому количество таких известных в настоящее время минералов не велико. К ним относятся, например, открытый в 1936 г. берманит $(Mn, Mg)_5Mn^{III}(PO_4)_8(OH)_{10} \cdot 15H_2O$, образующий прожилки в измененном триплите. По данным Н. В. Воронковой, в оксичильдрените часть марганца находится в виде Mn_2O_3 . Но таких минералов мы знаем не много, гораздо чаще встречаются фосфаты, содержащие весь марганец в виде Mn_2O_3 . Подобные минералы могут образоваться несколькими путями:

а) Вследствие дальнейшего окисления сиклерита

Первоначально Квенселем (Quensel, 1937), а затем Мезоном (Mason, 1941) было показано, что сиклериты, легко окисляясь, переходят в соединения типа $(Fe, Mn)^{III}PO_4$; при этом ферросиклерит переходит в гетерозит $(Fe, Mn)PO_4$, а манганосиклерит — в пурпурит $(Mn, Fe)PO_4$. Эти минералы были известны уже очень давно (гетерозит был впервые описан в 1825 г. из пегматитов Лиможа во Франции) и неоднократно описывались под разными названиями: ферропурпурит (Шеллер в 1907 г.), псевдо-триплит (Блум в 1845 г.), меланхлор (Фукс в 1839 г.), неопурпурит (Марио де Езус в 1933 г.) и др.

Процесс образования гетерозита и пурпурита протекает в той или иной степени во всех месторождениях, содержащих трифилин или литиофилит. Гетерозит и пурпурит всегда содержат небольшое количество воды, но они легко могут гидратироваться, давая начало водным соединениям типа $(Fe, Mn)PO_4 \cdot nH_2O$. Так, Квенселем описан гидрогетерозит черного цвета, развивающийся по гетерозиту, состав которого отвечает формуле $(Fe, Mn)PO_4 \cdot 1,5H_2O$. Аналогичные же минералы наблюдались неодно-

кратно и нами (Гинзбург, 1951). А. А. Беусом (1950) описан манганкоиникит $(\text{Mn, Fe})\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующий налеты фиолетового цвета на гетерозите.

б) Вследствие дальнейшего окисления минералов группы дюффренита — рокбриджента

В этом случае образуется сложная группа минералов состава $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, встречающихся в виде характерных коллоидальных образований. Не всегда можно определить, образовались ли эти минералы при окислении бераунита, рокбриджента или же вследствие гидратации гетерозита.

в) Вследствие непосредственного окисления водных фосфатов двухвалентного железа и марганца

Минералы типа гюролита легко окисляются, непосредственно образуя синие или фиолетовые фосфаты группы штрэнгита или фосфосидерита, имеющие один и тот же состав $(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но кристаллизующиеся в различных системах (штрэнгит — в ромбической, фосфосидерит — в моноклинной). Штрэнгиты, встречающиеся в пегматитах, всегда отличаются высоким содержанием MnO и образуют либо синие налеты на гюролите (Калбинский хребет), либо же мелкие, полупрозрачные кристаллы светлофиолетового цвета в пустотах рокбриджента (Гагендорф, Бавария). Фосфосидерит в пегматитах Баварии (Плейштейн и др.) тесно ассоциирует со штрэнгитом и встречается на рокбридженте. Марганцевый аналог этого фосфата — вилатейт $(\text{Mn, Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — был описан Лакруа из пегматитов Ла Вилат во Франции и нами (Гинзбург, 1950₃) из пегматитов Калбинского хребта, где он встречался в виде мелких кристаллов в пустотах гюролита.

8. Образование вторичных водных фосфатов железа в результате выноса марганца из окисляющихся фосфатов

При окислении всех фосфатов Fe и Mn происходит резкая перестройка кристаллической решетки минералов. Эта перестройка делает возможным вынос из окисляющихся фосфатов марганца, который легко мигрирует в форме $\text{MnH}(\text{CO}_3)_2$ или MnSO_4 и, окисляясь до MnO_2 , осаждается на всех минералах, окружающих выделения фосфатов.

Общеизвестно, что все альбитизированные пегматиты, богатые фосфатами, характеризуются широким развитием черных и темнокоричневых пятен и пленок, покрывающих все минералы. В том случае, когда фосфаты встречаются в виде мельчайших зерен среди сахаровидного альбита, последний вследствие адсорбции марганцевых соединений (вада, пиролюзита и др.) зернами альбита приобретает характерную оспенную, пятнистую текстуру. Точно так же соединения Mn^{IV} адсорбируются особенно часто клевеландитом, мусковитом и другими минералами.

Вследствие выноса марганца водные окисленные фосфаты обогащаются железом. Повидимому, этим объясняется тот факт, что водные фосфаты Mn^{II} и Fe^{II} встречаются часто (палаит, гюролит, реддингит, фэйрфильдит, диккинсонит и др.), в то время как водные фосфаты Fe^{III} , богатые марганцем, редки; в них большей частью железо превалирует над марганцем.

В результате выноса из фосфатов марганца в зоне окисления пегматитовых жил часто образуются водные фосфаты железа типа $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Мы уже упоминали о берауните, возникающем при окислении дюффренита. Характерным фосфатом железа, появляющимся на окисленных рокбрид-

жейтах, фосфосидерите и штрентгите, является радиально-лучистый золотистый какоксен $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, описанный Лаубманом и Штейнметцом (Laubmann u. Steinmetz, 1920) из пегматитов Баварии и встреченный нами в виде бледножелтых шелковистых налетов с характерной радиально-лучистой структурой на измененном рокбриджите из пегматитов Калбинского хребта.

Здесь же был нами обнаружен в виде неправильных выделений и аморфный бурый дельвоксит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, наблюдалось образование желтого конинкита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по крыжановскому. В литературе (Калинин, 1945) имеются указания на нахождение в пегматитах пицита $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Следует сказать, что все эти водные фосфаты железа, обычно желтого или бурого цвета, иногда весьма напоминают гидроокислы железа. Встречаются они либо в виде радиально-лучистых образований, либо в виде аморфных сплошных выделений со смолистым блеском, или в виде землистых охристых масс и корок.

9. Образование вторичных фосфатов кальция в результате гидролиза фосфатов железа и выщелачивания из них фосфора

В конечном итоге, вследствие развития процессов окисления, все первичные фосфаты железа и марганца превращаются в коллоидальные водные фосфаты Fe^{III} , содержащие некоторое количество марганца, окруженные пленками и часто пронизанные прожилками пиролюзита, манганита, вада и псиломелана. Такие колломорфные железистые фосфатные гели в литературе часто описывают под собирательным названием «железной смоляной руды».

Исследования, произведенные над измененными дофренитами (крауритами) еще в XIX в., показали, что при дальнейшем изменении фосфатов Fe^{III} происходит вынос из них P_2O_5 и образование лимонита. Последними рентгенографическими исследованиями доказано, что «железная смоляная руда» представляет собой смесь гётита и водных фосфатов железа. Химически вынос P_2O_5 из фосфатов железа легко объяснить, поскольку $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ в воде сразу же гидролизует с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и с переходом иона P_2O_5 в раствор.

Очевидно, этот процесс будет протекать тем более интенсивно, чем скорее ион P_2O_5 будет выходить из сферы действия реакции. Таким образом, для образования из водных фосфатов Fe^{III} лимонита или гётита необходимо, чтобы ион P_2O_5 связывался с каким-либо катионом в устойчивое, нерастворимое соединение; таким катионом является чаще всего Ca^{II} .

Действительно, в зоне окисления всех пегматитовых тел совместно с водными фосфатами трехвалентного железа и водными окислами железа всегда присутствуют поздние кальциевые фосфаты — даллит, штаффелит, франколит, витлокит, вторичный апатит.

Образование даллитовых оторочек вокруг желваков измененного трифилина было уже подробно описано нами ранее (Гинзбург, 1951). Даллит, штаффелит или франколит — характерные минералы зоны окисления пегматитовых жил — встречаются обычно в виде халцедоновидных или опалоподобных корок, прожилок и отдельных сферолитов.

Под микроскопом такие корки представлены агрегатом мельчайших сферолитов. Как было нами показано (там же), в центре этих сферолитов часто располагаются остатки лимонита или водных фосфатов железа.

Помимо даллита — апатита, содержащего CO_2 , здесь же иногда появляется впервые обнаруженный в 1941 г. на руднике Палермо (штат Нью-Гемпшир) витлокит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, образующий иногда водяно-прозрачные мелкие кристаллы.

Таким образом, в конечном итоге по первичным фосфатам железа и марганца образуются гидроокислы железа, марганца и кальциевые фосфаты — даллиты.

Несколько иначе протекают процессы изменения алюмофосфатов железа и марганца, например минералов типа чильдренита. После окисления всего железа и образования оксичильдренита в этом случае происходит вынос марганца, все железо переходит в гидроокислы, а P_2O_5 совместно с Al_2O_3 дает начало водным фосфатам алюминия типа вашегита $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Конечными продуктами изменения других алюмофосфатов, в частности амблигонита, являются иногда также фосфаты алюминия (вавеллит, гарбортит), но чаще фосфаты кальция — даллиты и глины типа галлуазита (Гинзбург, 1950₁).

10. Образование вторичных фосфатов в результате воздействия серной кислоты, образующейся при окислении сульфидов, на другие минералы, в частности на алюмосиликаты

Мы уже указывали, что первичные фосфаты часто содержат включения сульфидов, которые в зоне окисления легко окисляются, давая начало серной кислоте. Последняя воздействует на первичные фосфаты, растворяет их, образуя многочисленные пустоты и каналы, в которых затем кристаллизуются вторичные фосфаты.

Роль серной кислоты и сульфатных растворов в образовании вторичных фосфатов первостепенная; они способствуют окислению фосфатов, переотлагают их, выносят из сульфидов ряд элементов (железо — из пирита, ширротина, арсенопирита, цинк — из сфалерита, мышьяк — из арсенопирита, медь — из халькопирита и т. д.), которые в дальнейшем входят в состав фосфатов (например, образование фосфатов цинка — фосфопиллита, шольцита, цинкрокбриджеита), наконец, дают совместно с фосфатами особые сульфатно-фосфатные минералы (дестинезит и др.).

Однако и этим роль серной кислоты не ограничивается. Поскольку сульфиды иногда встречаются в изобилии и вокруг фосфатов, то образовавшаяся из них серная кислота, воздействуя на алюмосиликаты, в частности на полевые шпаты, разлагает их и приводит к развитию процессов алунизации. Образующиеся сульфаты алюминия, реагируя с фосфатами, дают начало целой серии фосфатов алюминия. Этим объясняется, повидимому, появление в пегматитах Туркестанского хребта вокруг выделений трифилина, гедданита, магниофилита, и магниотриллита скоплений фосфатов алюминия — эвансита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и вашегита $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, описанных А. А. Беусом (Беус, 1951) и наблюдавшихся также нами.

Характерно, что эванситы, находящиеся по краям измененного трифилина, на контакте с алюмосиликатами, часто имеют высокое содержание Fe_2O_3 и могут быть названы ферроэванситами.

Образование этих минералов в пегматитах Туркестанского хребта происходит буквально на наших глазах: помимо скоплений вокруг фосфатов Fe и Mn, эванситы заполняют часто трещины в пегматитах, цементируя все осколки других минералов, попавшие в трещины. Не вызывает сомнения и образование этих минералов вследствие взаимодействия сульфатов алюминия, циркулирующих по трещинам, и фосфатных растворов

Процессы изменения первичных фосфатов

Первичные фосфаты:		Лазулит-скорцалит		Триплит		Трифилит - литиофилит, графтонит - магнеофилит	
Вторичные фосфаты:							
Взаимодействие с атмосферными окислителями (привнес Al_2O_3 , Na_2O и др.)				Амблигонит Чильдернит-зосфорит			
Взаимодействие с натриевыми растворами, производящими альбитизацию	Фремонит	Натрлэзулит	* Грифит	Натрофилит-геддлит			
Гидролиз					вольфенит-триплоидит		
Гидратация	Водные алюмофосфаты Ca и Na Лакруцит Моринит Саймансит Еженит Рошерит	Сайзалит		Гидрогедданит	виданит	Рейбингит Людзимит Палаит Файрфильдит Фосфориллит	
Частичное окисление Fe^{II} до Fe^{III}				Группа арродита-варулита	γ-керченит β-керченит α-керченит	Группа диафренита-рокривджейита (земные минералы) (диафренит, рокривджейит-франделит, лаубманнит)	Цинкрокривджейит
Полное окисление Fe^{II} до Fe^{III}		Окис-корцалит	* Оксичильдранит	Аллюодит-лениезит	Оксицерченит Пандезит	Группа диафренита-рокривджейита (бурые минералы) беранит Крыжанавскит	Хсонтаксенит Силлерит
Окисление Mn^{II} до Mn^{III}						Манган штрэнгит-фосфосидерит	Гетерозит-пурпурит Манганониннит
Вынос Mn						Водные фосфатные гели типа $(Fe, Mn)_2O_3 \cdot n P_2O_5 \cdot m H_2O$	
Гидролиз фосфатов Fe^{III} и образование фосфатов Ca	Водные фосфаты Al и валлиты			Гидроокислы Fe + фосфаты Al + окислы Mn		Водные фосфаты железа + окислы и гидроокислы марганца (далльваксит, коноксен, конникит и др.) + пирроказит, вад, манганит	Гидроокислы железа + валлит + окислы и гидроокислы марганца

* Минерал до настоящего времени в природе не известен, но образование вероятно

или просто фосфатов, пересекаемых трещинами. Эти циркулирующие вдоль трещин сульфаты алюминия, попадая во вмещающие породы, богатые MgO, дают начало магниевым квасцам — минералу пиккерингиту.

В пегматитах, содержащих в большом количестве триплит в ассоциации с сульфидами (как, например, в пегматитах Баварии, Моравии и других районов), образующаяся при окислении серная кислота растворяет триплит с выделением плавиковой кислоты, которая, в случае наличия здесь же кальция, дает начало вторичному флюориту или вторичному апатиту. Образование мелких кристаллов вторичного флюорита среди продуктов изменения триплита отмечается в пегматитах Пунау (в Богемии), появление же позднего апатита, замещающего триплит, — явление обычное и описано Л. М. Лебедевым¹ для западного Забайкалья и А. С. Поваренных — для Южного Казахстана (1950).

В тех случаях, когда кальций в растворах отсутствовал, образовывались фториды алюминия, содержащие иногда фосфор. Таков минерал крейцбергит, описанный первоначально как фосфат алюминия и оказавшийся фторидом алюминия типа флюэллита.

Процессы изменения всех первичных фосфатов показаны в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

- Арапов Ю. П. Фосфаты. Новые находки. Тр. Ломоносов. инст., вып. VII, 1936.
- Беус А. А. Магнийфилит и манганоконикит — новые минералы из пегматитов Туркестанского хребта. Докл. АН СССР, т. LXXIII, № 6, 1950.
- Беус А. А. Новые фосфаты из пегматитов Туркестанского хребта. Тр. Минер. музея, вып. 3, 1951.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. и Мясников В. С. Об изоморфных замещениях в группе гумита — клиногумита. Докл. АН СССР, т. LXXI, № 1, 1950.
- Гинзбург А. И. (1) Монтебразит и процессы его изменения. Там же, вып. 2, 1950.
- Гинзбург А. И. (2) О сиклерите. Там же.
- Гинзбург А. И. (3) Вилатейт — марганцовистый фосфосидерит. Там же.
- Гинзбург А. И. (4) Ландезит. Там же.
- Гинзбург А. И. (5) Крыжановскит — новый минерал из группы фосфатов. Докл. АН СССР, т. LXXII, № 4, 1950.
- Гинзбург А. И. (1) Трифилин из пегматитов Калбинского хребта и процессы его изменения. Тр. Минер. музея, вып. 3, 1951.
- Гинзбург А. И. (2) Чильдренит. Там же.
- Гинзбург А. И. и Воронкова Н. В. Оксичильдренит — новый минерал из группы водных фосфатов железа, марганца и алюминия. Докл. АН СССР, т. LXXI, № 1, 1950.
- Гинзбург А. И., Круглова Н. А. и Молева В. А. Магнийтриплит — новый минерал из группы триплита. Докл. АН СССР, т. LXXVII, № 1, 1951.
- Калинин П. В. Пицит из сиенитовых пегматитов Ильменских гор. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. LXXIV, вып. 4, 1945.
- Поваренных А. С. Триплит и апатит в гидротермальных жилах Южного Казахстана. Зап. Всес. минер. общ., ч. LXXIX, вып. 3, 1950.
- Устиев Е. К. Гебронит — минерал из группы амблигонита с р. Яны. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. LXXIV, вып. 2, 1945.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, т. I. Изд-во АН СССР, 1940.
- Шадлуи Т. Н. и Нестерова Ю. С. Фосфоскородит. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. LXXVI, № 3, 1947.
- Bergman H. a. Gonyer F. Pegmatite minerals of Poland, Maine. Amer. Mineral., v. 15, 1930.
- Brush G. a. Dana E. On the mineral locality in Fairfield County Connecticut. Amer. Journ. Sci., v. 17, p. 359, 1879.

¹ См. статью в этом сборнике: Л. М. Лебедев. Триплит из Забайкалья и процессы его изменения.

- Chapman C. A. Large magnesia-rich triphylite crystals in pegmatite Amer. Min., v. 28, № 2, 1943.
- Eriksson T. Triphylin och arrojadit från Norro muskovitpegmatit. Arkiv. f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 23, A. N 8, 1948.
- Fron del C. (1). The dufenite problem. Amer. Min., v. 34, N 7-8, 1949.
- Fron del C. (2) Wolfeite, xanthoxenite and whitlockite from the Palermo Mine, New Hampshire. Amer. Min., v. 34, N 9-10, 1949.
- Guimaraes D. Arrojadita, um novo mineral do grupo da wagnerita. Amer. Min., v. 12, p. 355, 1927 (Abstracts).
- Head den W. A new phosphate from the Black Hills of South Dakota. Amer. Journ. Sci., v. 41, p. 415, 1891.
- Heinrich E. W. Mineralogy of triplite. Amer. Min., v. 36, N 3-4, 1951.
- Hurlbut C. Childrenite — eosporite series. Amer. Min., v. 35, N 9-10, 1950.
- Lacroix A. Mineralogie de la France, v. 4, № 2, Paris, 1910.
- Landes K. The paragenesis of the granite pegmatites of central Maine. Amer. Min., v. 10, p. 355, 1925.
- Laubmann H. u. Steinmetz H. Phosphatführende Pegmatite des Oberpfälzer und Bayerischen Waldes. Zeitschr. Kryst., Bd. 55, S. 523, 1920.
- Lindberg M. L. Frondelite and the frondelite-rockbridgeite series. Amer. Min., v. 34, N 7-8, 1949.
- Lindberg M. L. (1) Arrojadite, hühnerkobelite and graffonite. Amer. Min., v. 35, N 1-2, 1950.
- Lindberg M. L. (2) a. Frondelite. Zincian rockbridgeite. Amer. Min., v. 35, N 11-12, 1950.
- Mason B. Some iron-manganese phosphate minerals and their alteration products, with special reference to material from Varutrask. Geol. Fören. Förhandl., Bd. 63, H. 2, 1941.
- Mason B. Some iron-manganese phosphate minerals from the pegmatite at Hühnerkobel in Bavaria. Geol. Fören. Förhandl., Bd. 64, H. 3, 1942.
- Müllbauer F. Die Phosphatpegmatite von Hagendorf in Bayern. Zeitschr. Krist. Bd. 61, S. 318, 1925.
- Pecora W. a. Fahy J. The Corrego Frio pegmatite, Minas Gerais scorzalite and souzalite, two new phosphate minerals. Amer. Min., v. 34, N 1-2, 1949.
- Pehrman G. Über Phosphate aus dem Pegmatite von Lemnäs. Acta Acad. Aboensis, v. 12, N 6, 1939.
- Penfield S. On graffonite, a new mineral from Grafton, New Hampshire and its intergrowth with triphylite. Amer. Mineral. Sci., v. 1, p. 20, 1900.
- Pough F. au Henderson E. Brazilianite, a new phosphate mineral. Amer. Min., v. 30, p. 572, 1945.
- Quensel P. The lithium-manganese phosphates. Geol. Fören. Förhandl. Bd. 59, S. 77, 1937.
- Schaller W. New manganese phosphate from the gem tourmaline field of Southern California. Journ. Washington Acad. Sci., v. 2, p. 143, 1912.
- Scholz A. Untersuchungen über Mineralführung und Mineralgenese der bayerischen Pegmatite. Bericht des Naturwissenschaftl. Ver. zu Regensburg, Bd. XVII, 1924.
- Slavik F. Neue Phosphate von Greifenstein bei Ehrenfriedersdorf. Bull. internat. de l'Academ. des Scien. de Bohême, 1914.