

Н. Г. СУМИН

К ВОПРОСУ ОБ ИДЕНТИЧНОСТИ ФИШЕРИТА И ВАВЕЛЛИТА

Фишерит — водный фосфат алюминия, имеющий химический состав $AlPO_4 \cdot Al(OH)_3 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$, впервые был найден в России в Меднорудянском месторождении в Нижнем Тагиле на Урале. По химическому составу он очень близок к вавеллиту и входит в эту же группу минералов. В связи с появлением статьи Э. Верри (E. Wherry, 1917), указавшего на идентичность фишерита с вавеллитом, этот минерал, без достаточно критического анализа работы американского исследователя, считается развенчанным, и в выпускаемых минералогических справочниках (например, А. Г. Бетехтин, 1950) фишерит не упоминается не только как самостоятельный минерал, а даже как разновидность вавеллита.

Несмотря на полную аналогию структур фишерита и вавеллита и сравнительно близкий химический состав, внешне они явно отличаются один от другого формой кристаллов. Все это дало основание вновь подвергнуть фишерит детальной проверке.

Первый обратил внимание на этот минерал в Меднорудянском месторождении проф. Г. Е. Щуровский в 1840 г. и передал его Р. Герману, который произвел полное химическое исследование. Р. Герман (1844) установил химический состав этого минерала и назвал фишеритом в честь вице-президента Московского общества естествоиспытателей Г. И. Фишера.

Меднорудянский фишерит был встречен, по данным Щуровского, в песчаниках в виде прожилков и в глинистом буром железняке, где он образует корочки, состоящие из мелких кристалликов или сросшихся мелких агрегатов.

Кристаллическая тонкая корочка фишерита легко отделяется от материнской породы в виде прозрачных просвечивающихся пластинок. На корочке можно часто наблюдать хотя и мелкие, но хорошо образованные кристаллы.

На хранящихся в Минералогическом музее образцах фишерит наблюдался также в виде тонких корочек не только на лимоните, но и на фосфатах железа типа дюфренита, дельвоксита и бераунита, которые обычно здесь встречаются в виде лучистых и волокнистых образований с друзовидной поверхностью и сплошных масс желтовато-бурого или буровато-черного и красноватого цвета. Кроме этого, фишерит иногда встречается на бородавчатых образованиях, повидимому, вавеллита серовато-зеленого цвета, имеющих полусферические или шаровидные формы, с волокнистым строением и радиальной структурой.

Поверхность фишеритовой корочки, как правило, всегда покрыта хорошо образованными кристалликами 2—3 мм величиной, в форме бесцветных призматических кристаллов ромбической системы, со слабо выраженной спайностью по (110) и, очевидно, по (010). Часто наблюдаются хорошо образованные тонкие единичные кристаллы, которые пригодны для гониометрических измерений.

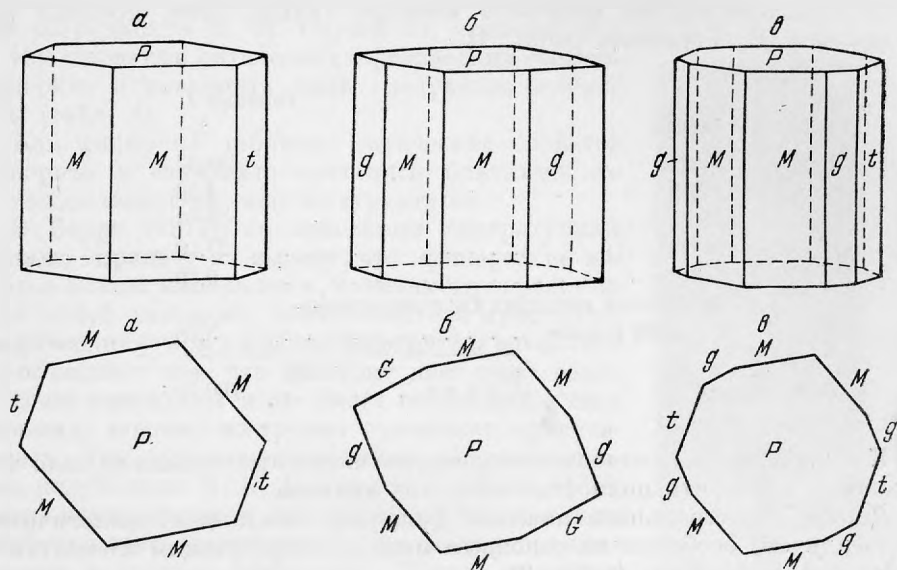


Рис. 1. Различные типы кристаллов фишерита из Меднорудянка, по Н. И. Кокшарову.

По трещинам фишерит образует призматические кристаллы, располагаясь в них перпендикулярно к стенкам, а на шаровидных натечных образованиях лимонита или фосфатах железа кристаллы имеют радиальное направление.

Хорошо образованные кристаллы фишерита в свое время были измерены Н. И. Кокшаровым (1853). Им были обнаружены три типа кристаллов: комбинация ромбической призмы (M) со вторым и третьим пинакоидами (t и P) (рис. 1 а), комбинация двух призм (M и g) и одного пинакоида (P) (рис. 1 б) и комбинация двух призм (M и g) и двух пинакоидов (t и P) (рис. 1 в).

Таким образом, им было установлено, что фишерит ромбический $a : b = 0,594 : 1$. Величина граничных углов: $M : M$ $118^{\circ}32'$; $61^{\circ}28'$ и $g : g$ $99^{\circ}52'$; $80^{\circ}08'$, где M (110), а G (120). Что же касается кристаллографических данных для вавеллита, то он также ромбический; отношение осей $a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,4057$, а величина соответствующих граничных углов: $M : M$ $126^{\circ}13'$; $53^{\circ}47'$ и $O : O$ $89^{\circ}26'$; $90^{\circ}34'$, где M (110), а O (120).

Кристаллы фишерита прозрачные со стеклянным блеском. Цвет фишерита темновато-зеленый с оливковым оттенком, твердость от 4 до 5, удельный вес 2,43. Минерал хрупкий, довольно легко растирается в порошок, при нагревании становится непрозрачным, теряет свой темновато-зеленоватый цвет и становится грязновато-белым, местами черноватым. При нагревании фишерит выделяет воду, с содой сплавляется в буроватую

массу, с бурой и фосфорной солью дает стекла, которые окрашиваются в окислительном пламени в желтый цвет до бесцветного, а в восстановительном — в бледнозеленый, что указывает на присутствие в нем железа. В растворах с кобальтом фишерит становится синим. В HNO_3 не растворяется, в то время как в HCl , концентрированной H_2SO_4 и щелочах растворяется нацело. При прокаливании фишерита вода полностью исчезает.

Химический анализ фишерита известен только один, который был произведен Р. Германом (табл. 1):

Таблица 1

Окислы	%
Al_2O_3	38,47
Fe_2O_3	1,20
P_2O_5	29,03
H_2O	27,00
CuO	0,80
Фосфорный ангидрид Ca и нераствори- мый остаток	3,00
Сумма	100,00

К сожалению, недостаточное количество чистого материала не дало возможности повторить полностью весь ход анализа.

Данные спектрального анализа фишерита оказались аналогичными с вавеллитом, особенно по основным минералообразующим элементам — алюминию и фосфору (табл. 2):

Таблица 2

Элементы	Фишерит	Вавеллит
Al	Сильная	Сильная
P	»	»
V	Средняя	Средняя
Fe	»	Оч. слабая
As	Слабая	Следы
Cu	»	Ничт. следы
Zn	Оч. слабая	—
Cr	Ничт. следы	—
Sr	—	Ничт. следы
Ca	Ничт. следы	Следы
Mg	Следы	Оч. слабая
Si	Оч. слабая	Ничт. следы

Интересно заметное присутствие в обоих минералах ванадия, приблизительно в одинаковых количествах (линии средней интенсивности), что составляет примерно около одного процента.

Что касается остальных элементов — As, Cu, Zn, Cr, Sr, Ca, Mg и Si, показавших слабую интенсивность линий или ничтожные следы, то они вряд ли играют существенную роль в составе минералов.

Оба минерала — фишерит и вавеллит — были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Полученные дебаеграммы оказались совершенно тождественны, что особенно хорошо видно по приведенным ниже отпечаткам (рис. 2).

Расчеты межплоскостных расстояний для фишерита, произведенные Рентгеноструктурной лабораторией Института геологических наук (научным сотрудником Н. Н. Слудской), приводятся в табл. 3.

Исследования оптических и физических свойств фишерита и вавеллита дали следующие результаты (табл. 4).

Как видно из таблицы, оптические свойства фишерита и вавеллита оказались близкими, но не тождественными, как их структуры.

Э. Верри (1917), на основании литературных данных, пришел к выводу, что фишерит не является новым минералом и, по видимому, представляет собой вавеллит. Несоответствие кристаллографических углов в призме фишерита и вавеллита он объясняет тем, что фишерит дает очень редко хорошие кристаллы и не имеет окончаний в виде пирамид, поэтому их трудно правильно ориентировать. Тем самым подвергались сомнению данные, полученные Н. И. Кокшаровым. Угол $61^{\circ}28'$ между двумя гранями призмы фишерита мог быть ошибочно взят, по мнению Верри, между гранями призмы и гранью пинакоида. Такая величина близка соответствующему углу 61° вавеллита. Что касается оптической характеристики, то она также, по его мнению, как будто близка: для фишерита $n_g 1,552$, $2V 66^{\circ}04'$, а для вавеллита $n_g 1,552$, $2V 75^{\circ}00'$.

Однако, как видно из табл. 4, данные для других показателей преломления не совсем совпадают.

Относительно анализа, который по сути является единственным и был сделан, как указывает Р. Герман (1844), на недостаточном материале, Э. Верри допускает возможность ошибки, хотя воду, определенную для фишерита путем потери при прокаливании (27,5%), он считает верной, поскольку для некоторых вавеллитов содержание ее колеблется от 26,5 до 28,3%.

Высказанное выше Э. Верри предположение и явилось главной причиной непризнания минерала фишерита без особых на то возражений.

Чтобы проверить предположение, высказанное американским исследователем, нами была проведена тщательная проверка первичного материала и результатов исследования.

Полученные нами фактические и достоверные данные дают возможность сделать следующие выводы:

1. Совершенно не верны утверждения Э. Верри о том, что фишерит дает достаточно редко хорошие кристаллы и не имеет хороших окончаний. Просмотренные нами материалы убеждают нас в обратном. Правильно

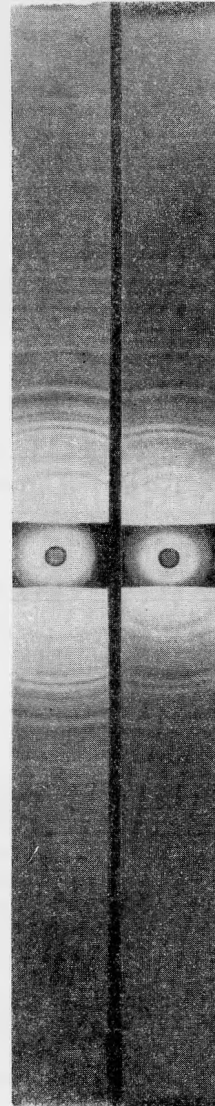


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы фишерита (верхняя) и вавеллита (нижняя).

Таблица 3

Fe — излучение; $2R = 57,9$; $d = 0,6$

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	8,61	2	2,19	5	1,540	3	1,233
10	5,65	9	2,10	1	1,523	5	1,202
7	4,81	4	2,04	4	1,489	7	1,183
4	3,99	8	1,970	8	1,455	7	1,162
4	3,85	5	1,902	6	1,418	4	1,149
10	3,45	5	1,861	1	1,406	Три широкие полосы	1
10	3,22			4	1,383		1
2	3,08	5	1,750	8	1,347	1	1,113
5	2,94	7	1,716	2	1,319	3	1,096
5	2,81	4	1,671	2	1,307	3	1,087
10	2,57	1	1,651	1	1,281	2	1,075
4	2,38	7	1,599	7	1,264	1	1,050
4	2,27	3	1,564	7	1,249		

Таблица 4

Минералы	Ng	Nm	Np	Ng-Np	Дисперсия	2V	Оптическая ориентировка	Спайность	Твердость	Уд. вес
Фишерит . .	1,552	1,540	1,531	0,021	Слабая	65°	+	Слабая (110)(001)	4—5	2,46
Вавеллит . .	1,552	1,534	1,525	0,027	Нет данных	72°	+	Слабая (101)(010)	3—4	2,316—2,337

только то, что фишерит не дает больших кристаллов, но образует на поверхности корочки с исключительно хорошо образованными мелкими кристалликами, вполне пригодными для измерения на гониометре. Это, конечно, и позволило Н. И. Кокшарову в свое время точно измерить их. Ошибки в установке таких кристаллов допустить невозможно.

2. Что касается точности его измерений, то нами для проверки были отобраны и измерены на гониометре три небольших кристалла с хорошо выраженными гранями призм и пинакоидов (размер кристалла $0,1 \times 0,5$ мм). При измерении их были получены данные, совершенно аналогичные данным, приведенным у Н. И. Кокшарова.

Все измеренные кристаллы по внешним формам соответствовали первой фигуре (рис. 1 а); что касается форм, тождественных второй и третьей фигурам (рис. 1 б и в), то среди имеющихся в нашем распоряжении кристаллов их не оказалось. Однако на корочках фишерита их можно было хорошо наблюдать, но они в большинстве своем короткопризматические, часто в виде сростков и редко образуют индивидуальные кристаллы.

Таким образом, высказанное Э. Верри сомнение о возможной неправильной установке кристаллов фишерита Н. И. Кокшаровым совершенно отпадает. В точности этих данных, как видно, сомневаться не приходится.

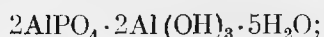
При сопоставлении данных спектрального анализа с результатом химического анализа Р. Германа наблюдается несоответствие в содержании в нем таких компонентов, как CaO и CuO, которые показали либо слабые, либо ничтожные следы линии. Исходя из количественного определения спектральным анализом рассеянных элементов, слабая интенсивность линий спектра для Cu и следы для Ca количественно соответствуют не более как тысячным и, в крайнем случае, сотым долям процента, но ни в коем случае не десятым и тем более целым процентам. Несомненно, это несоответствие должно быть отнесено либо за счет ошибки аналитика при определении, либо, вернее всего, материал, подвергшийся анализу, был недостаточно чисто отобран от вмещающих его минералов. В связи с широко распространенными в месторождении карбонатными породами и минералами, содержащими медь, присутствие кальция и меди в фишерите в виде механической примеси всегда возможно (на что указывал и сам Р. Ф. Герман).

По данным спектрального анализа монокристаллов фишерита видно, что химический состав его должен соответствовать водному фосфату алюминия, как совершенно правильно в свое время заключил Р. Герман, который при расчете данных химического анализа на формулу и приведя их к ста получил следующий химический состав (табл. 5):

Таблица 5

Окислы	Содержание %	Молекулярный вес	Атомный вес металлов	Атомный вес кислорода	Отношение
Al ₂ O ₃	41,75	0,409	0,818	1,227	8,06
P ₂ O ₅	28,99	0,203	0,406	1,015	4,00
H ₂ O	29,26	1,623	3,246	1,623	32,07
Сумма	100,0	—	—	—	—

Сделав пересчет на молекулярный вес и затем атомный, мы получаем формулу фишерита, к которой в свое время пришел и Р. Герман:



формула же вавеллита, как известно:



Из разобранных нами данных, имеющих для фишерита, следует, что фишерит с вавеллитом имеют, повидимому, только общую структуру. Что касается оптических констант, химического состава и кристаллографических констант, то они для этих минералов в большей или меньшей мере отличаются друг от друга. Некоторые из этих свойств характерны для одного и не типичны для другого. Главными отличиями являются химический состав (химическая формула), форма кристаллов и кристаллических агрегатов. Для вавеллита характерны полусферические и шаровидные агрегаты с кристаллической поверхностью и радиальной структурой; кристаллы редки. Для фишерита, хотя он и образуется в тонких корочках, обычны не только агрегаты, но и монокристаллы. Призматические

гранные углы фишерита имеют величину $61^{\circ}28'$ и $80^{\circ}08'$, а у соответствующих граней вавеллита они равны $53^{\circ}47'$ и $89^{\circ}28'$. Это обстоятельство указывает на то, что структура минерала и аналогия в качественном спектральном составе не являются еще критериями в определении их тождества, так же как и одинаковые физические и химические свойства минералов (силлиманит и андалузит — оба ромбические, имеющие одинаковую формулу Al_2SiO_5 , и все же самостоятельные минералы). Таким образом, фишерит как водный фосфат алюминия, имея существенные отличия от вавеллита, является самостоятельным минеральным видом и имеет полное право на существование в минералогической литературе.

Высказанное предположение Э. Верри о тождественности фишерита с вавеллитом основано не на фактах, полученных в результате прямого его исследования, а на простом рассуждении о возможном допущении ошибок первыми исследователями.

Не проверив ни одного факта экспериментальным путем, увлекшись предположениями, Э. Верри и сам, повидимому, впал в ошибку.

Пользуюсь случаем выразить благодарность старшему научному сотруднику А. Н. Лабунцову за проведенные им измерения на гониометре трех кристаллов и за обсуждение результатов работы.

При проведении ревизии первичных материалов по исследованию фишерита в работе принимали участие младший научный сотрудник Н. К. Лашева и лаборант Т. И. Сосновская.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
Кокшаров Н. Материалы к минералогии России, т. 1, 1853 (немецкое издание).
Негманн Р. Über Fischerit — ein neues Mineral. Jour. Praktische Chemie, Bd. XXXIII, 1844.
Wheggy E. The Probable identity of Fischerite with Wavellite. Amer. Miner., 2, p. 32, 1917.