

— калийсадангаит — отмечен в амфиболовом миаските близ контакта его с фирситом.
Для миаскитов характерны амфиболы: гастингсит, ферритарамит, калийсадангаит в зоне контакта с фирситом, а также калийферритарамит в жильных телах. Саданагаит и ферропаргасит являются породообразующими минералами фирситов. Различие составов амфиболов миаскитов и фирситов может свидетельствовать о различии *P—T* условий образования этих пород при формировании миаскитового комплекса, что соответственно определяет фазовые переходы составов амфиболов.

Список литературы

- Баженов А. Г., Баженова Л. Ф., Поляков В. О. Саданагаит из щелочного комплекса Ильменских гор // ЗВМО. 1988. Вып. 1. С. 74—78.
- Баженов А. Г., Баженова Л. Ф., Кримова Т. В., Хворов П. В. Калийферрисаданагаит $(K,Na)Ca_2(Fe^{2+},Mg)_3(Fe^{3+},Al)_2[Si_5Al_3O_{22}(OH)_2]$ — новый минеральный вид в группе амфиболов (Ильменские горы, Урал) // ЗВМО. 1999. № 4. С. 50—55.
- Левин В. Я. Щелочная провинция Ильменских—Вишневых гор (формация нефелиновых сиенитов Урала). М.: Наука, 1974. 223 с.
- Лик Б. Е. и др. Номенклатура амфиболов: доклад подкомитета по амфиболам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной Минералогической Ассоциации (КНМНМ ММА) // ЗВМО. 1997. № 6. С. 82—102.
- Никандров С. Н., Вализер П. М., Кобяшев Ю. С. Матричная модель номенклатуры амфиболов // Изв. Челябин. науч. центра. 1999. Вып. 1. С. 40—47.
- Саданагаит. Минералы: Справочник. Т. IV, вып. 3. М.: Наука, 1996. С. 351—353.
- Поляков В. О., Баженов А. Г. Первая находка магниосаданагаита в России // Урал. минер. сб. № 8. Миасс: Имин УрО РАН, 1998. С. 249—251.
- Domeneghetti M. C., Oberli R., Ungaretti Ghezzi C., Memmi I., Ricci C. Chemical variations in the amphiboles of an equilibrated amphibolite from north-eastern Sardinia (Italy): crystalchemical and petrological implications // «14th Gen. Meet. Int. Miner. Assoc., Stanford, Calif., 13—18 July, 1986. Abstr. Program.» Washington, D., C., 1986. P. 92.
- Leake B. E. e. a. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and mineral names // Canad. Miner. 1997. Vol. 35. N 1. P. 219—246.
- Mogessie A., Purtscheller F., Tessardi R. High alumina calcic amphiboles (aluminopargasite-magnesiosadanaagaite) from metabasites and metacarbonates of Central Oetztal, Eastern Alps (Northern Tyrol, Austria) // Neues Jahrb. Miner. Abh. 1986. Bd 154. N 1. S. 21—39.
- Shimazaki H., Bunno M., Ozawa T. Sadanaagaite and magnesio-sadanaagaite, new silica-poor members of calcic amphibole from Japan // Amer. Miner. 1984. Vol. 69. N 5—6. P. 465—471.

Поступила в редакцию
14 сентября 1999 г.

УДК 549.754

ЗВМО, № 1, 2001 г.
Proc. RMS, N 1, 2001

© Д. члены В. И. СИЛАЕВ, В. Н. ФИЛИПPOB, М. Ю. СОКЕРИН

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ВУДХАУЗЕИТ—СВАНБЕРГИТ—ФЛОРЕНСИТ ВО ВТОРИЧНЫХ КВАРЦИТАХ

V. I. SILAEV, V. N. FILIPPOV, M. Yu. SOKERIN. SOLID SOLUTIONS
OF WOODHOUSEITE—SVANBERGITE—FLORENCITE IN SECONDARY QUARTZITES

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская, 54,
E-mail: Sokerin@geo.komisc.ru

Aluminium sulphate-phosphates association of variable composition has been found, reflecting a nearly continuous transition from florencites to REE-bearing woodhouseite-svanbergites (hartites) and further to Sr woodhouseite. The studied minerals occur as homogeneous ordered solid solutions, which composition varies depending on heterovalent combinatory isomorphism according to the following scheme: $(Ca, Sr, Ba)^{2+}[SO_4]^{2-} \leftrightarrow REE^{3+}[PO_4]^{3-}$.

В настоящее время известно множество природных арсенат-сульфат-фосфатных соединений, общую формулу которых можно представить как $RA_3X_2(OH)_6$, где R — Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, REE, K, Na, NH₄, H₃O; A — Al, Fe³⁺, Fe³⁺, X — комплексные анионы $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[AsO_4]^{3-}$. Центральное

место среди упомянутых соединений занимают вудхаузит — $\text{CaAl}_3[\text{PO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6$, сванбергит — $\text{SrAl}_3[\text{PO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6$ и флоренситы — $(\text{Ce, La, Nd})\text{Al}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_6$, выявленные и описанные в самых разных по генезису геологических объектах (Буканов и др., 1973; Булгакова, 1973; Гладковский, Храмов, 1968; Гладковский и др., 1971; Сомина, Булах, 1966; Казисын, 1965; Кузнецова и др., 1976; Луканина, 1969; Никитина и др., 1963; Гладковский и др., 1971; Швецова и др., 1989; Gomes, 1968; Fijal, Nies, 1977; Ygeberg, 1965; Switzer, 1949).

Алюминиевые сульфат-фосфаты (или APS-минералы, по: Stroffregen, Alpers, 1987) являются строго изоструктурными соединениями, кристаллизующимися в тригональной сингонии, дитригонально-скеленоэдрическом виде симметрии, пр. гр. $R\bar{3}m$ (Pabst, 1947; Белов, 1967; Kato, 1971; Kato, Miura, 1977). Тем не менее вопреки структурной тождественности эти минералы традиционно относят к разным минеральным группам и даже классам (Lemmon, 1937; Поваренных, 1966; Кашкай, 1969; Wise, 1975; Минералогические таблицы, 1981; Флейшер, 1990) на основании, вероятно, представлений об их химической индивидуальности. Последнее, однако, уже подвергалось серьезному сомнению (Stroffregen, Alpers, 1987), а в настоящее

время может быть решительно оспорено. Проведенные нами исследования Литошкинского¹ проявления вторичных кварцитов на Полярном Урале показали, что вудхаузит, сванбергит и флоренситы образуют на самом деле единую систему упорядоченных твердых растворов, в которых почти непрерывно и согласованно происходят изоморфные замещения как в катионной (Ca, Sr, REE), так и анионной (P, S) подрешетках.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОПРОЯВЛЕНИЯ

Исследуемое проявление приурочено к южному крылу Лонготьяганского глубинного разлома и локализуется в подвергнувшихся гранитизации вулканогенно-осадочных породах среднего-позднего рифея (рис. 1, А). Здесь откартировано линзовидное тело вторичных, интенсивно минерализованных кварцитов, субсогласно залегающее среди метаандезитобазальтов и аповулканогенных сланцев. Общая протяженность линзы достигает 500 м, мощность колеблется от 10 м на участке пережима до 20—25 м в раздувах (рис. 1, Б). Кварциты представляют собой массивные, иногда с тенденцией к грубой плитчатости тонко-среднезернистые породы сероватого или серовато-кремового цвета, разбитые штокверком секущих и субсогласных жил и прожилков молочно-белого кварца. ореол наложенного окварцевания выходит далеко за пределы кварцитов, образуя во вмещающих сланцах самостоятельную систему кварцевых жил. Мощность таких жил достигает 0.5 м.

Рассматриваемая минерализация установлена как в кварцитах, так и в более поздних кварцевых жилах. В обеих ситуациях она определяется весьма редким и сложным парагенезисом гематита и рутила с железомagneзиальными, редкометалльными и редкоземельными алюмосиликатами, алюминиевыми фосфатами и сульфат-фосфатами. Подобные парагенезисы обнару-

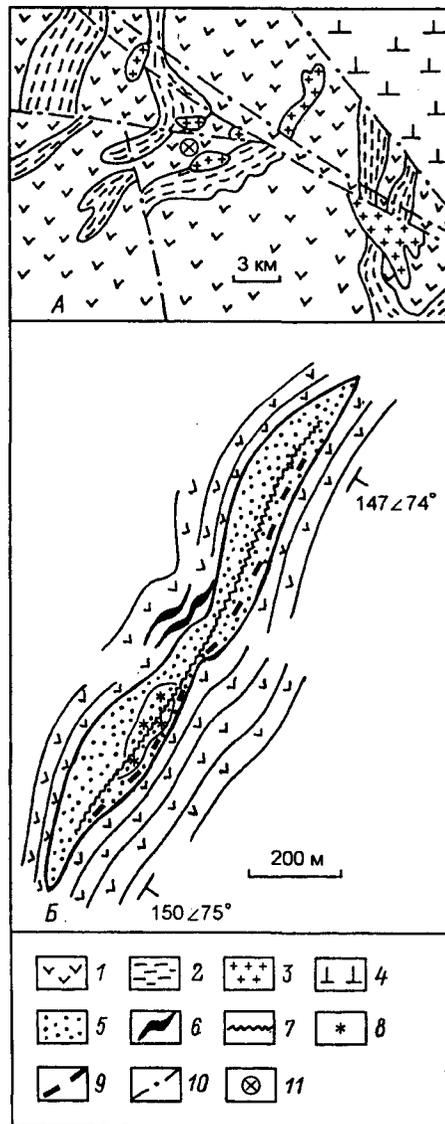


Рис. 1. Геологическая позиция (А) и строение Литошкинского проявления (Б) вторичных кварцитов.

1, 2 — вулканогенная (1) и терригенно-карбонатная (2) свиты среднего-позднего рифея (няровейский комплекс); 3 — гранитные интрузии; 4 — гипербазиты массива Сымкеу; 5 — вторичные кварциты; 6 — жилы молочно-белого кварца; 7 — присоевая зона пиритизации; 8 — богатая минерализация лазулита; 9 — обогащение крупнопластинчатым гематитом и хлоритом; 10 — тектонические нарушения; 11 — местоположение Литошкинского проявления на геологическом плане.

Fig. 1. Geological setting (А) and the structure (Б) of Litozhinskoye occurrence of secondary quartzites.

¹ Названо по фамилии первооткрывателя Д. Н. Литошко.

жены к настоящему времени лишь на нескольких объектах в США, Швеции и России (Рипп, Канакин, 1998). В состав исследуемой минеральной ассоциации входят дистен, хлоритоид, Sc-Nf цирконы, апатит, минералы серии лазулит—скорцалит—барбосалит, саркопсид, чилдренит, алюминиевые сульфат-фосфаты, ксенотим, монацит, беловит, стерретит и некоторые другие (Литошко, Буханов, 1989).

Распределение основных из перечисленных минералов в плане и разрезе кварцовой линзы Литошкинского проявления характеризуется нечетко выраженной зональностью (рис. 1, Б). Лежащий бок линзы несколько обогащен гематитом и хлоритоидом, приосевая часть — лазулитом, висячий бок — дистеном и алюминиевыми сульфат-фосфатами. Кроме того, вдоль осевой линии линзы протягивается маломощная (до 0.5 м) зона интенсивной пиритизации кварцитов, практически не содержащих фосфатной минерализации. Онтогенетические исследования показали, что отмеченная выше сульфат-фосфатная и алюмосиликатная минерализация является наложенной на кварциты и, вероятно, сопряженной по времени с поздним гнездово-прожилковым окварцеванием.

РАЗМЕР, МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ И ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СУЛЬФАТ-ФОСФАТОВ

Исследуемые минералы представлены редкой вкрапленностью отдельных зерен субмикронно-миллиметровых размеров. Их изучение проводилось ИК спектроскопическим методом и на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400, оснащенный энергетическим спектрометром фирмы Link и волновым — Microscop. В качестве объектов изучения использовались полированные препараты. Измерение концентраций элементов осуществлялось с применением аттестованных стандартов. Формулы минералов рассчитывались на основе атомных количеств $P + S = 2$, что считается наиболее предпочтительным с кристаллохимической точки зрения (Jambor, 1999). Содержание OH-групп определялось по балансу зарядов.

Проведенные исследования показали, что все зерна алюминиевых сульфат-фосфатов могут быть подразделены на три типа: гетерофазные, гомофазные неоднородные и гомофазные однородные по составу.

Гетерофазные зерна представляют собой субизометричные, часто псевдокубического габитуса выделения, размер которых варьирует от 15×15 до 150×150 мкм, составляя в среднем 60×60 мкм (рис. 2). По своей морфологии рассматриваемые зерна отвечают «кубооктаэдрическому» типу выделений поздней генерации флоренсита в карбонатитах (Сомина, Булах, 1966). Эмпирические формулы минералов, рассчитанные по данным рентгеноспектрального анализа, в точках, указанных на рис. 2, следующие:

- 1.1 — $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.02}\text{La}_{0.31}\text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.05})_{0.98}\text{Al}_{2.89}[(\text{PO}_4)_{1.9}(\text{SO}_4)_{0.1}](\text{OH})_{5.5}$
- 1.2 — $(\text{Ca}_{0.41}\text{Sr}_{0.27}\text{La}_{0.04}\text{Ce}_{0.11}\text{Nd}_{0.05})_{0.88}\text{Al}_{2.93}[(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{SO}_4)_{0.67}](\text{OH})_{5.42}$
- 1.3 — $(\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.28}\text{Ce}_{0.06}\text{Nd}_{0.03})_{0.91}\text{Al}_{2.97}\text{Al}_{2.97}[(\text{PO}_4)_{1.22}(\text{SO}_4)_{0.78}](\text{OH})_{5.6}$
- 1.4 — $(\text{Ca}_{0.51}\text{Sr}_{0.33}\text{Ce}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})_{0.89}\text{Al}_{2.97}[(\text{PO}_4)_{1.1}(\text{SO}_4)_{0.9}](\text{OH})_{5.64}$
- 1.5 — $(\text{Ca}_{0.93}\text{Sr}_{0.05})_{0.98}\text{Al}_{2.83}[(\text{PO}_4)_{1.36}(\text{SO}_4)_{0.64}](\text{OH})_{5.09}$
- 2.1 — $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.13}\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Nd}_{0.08})_{0.89}\text{Al}_{2.68}\text{Fe}_{0.25}2.93[(\text{PO}_4)_{1.66}(\text{SO}_4)_{0.27}](\text{OH})_{5.61}$
- 2.2 — $(\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_{0.48}\text{Ce}_{0.04}\text{Nd}_{0.03})_{0.88}(\text{Al}_{2.94}\text{Fe}_{0.02})_{2.96}[(\text{PO}_4)_{1.14}(\text{SO}_4)_{0.77}(\text{SiO}_4)_{0.09}](\text{OH})_{5.75}$
- 2.3 — $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.46}\text{Ba}_{0.03})_{0.99}(\text{Al}_{2.93}\text{Fe}_{0.05})_{2.98}[(\text{PO}_4)_{1.58}(\text{SO}_4)_{0.35}(\text{SiO}_4)_{0.07}](\text{OH})_{5.2}$
- 3.1 — $\text{Ca}_{0.06}\text{La}_{0.23}\text{Ce}_{0.46}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.15})_{0.95}\text{Al}_{2.91}[(\text{PO}_4)_{1.92}(\text{SO}_4)_{0.08}](\text{OH})_{5.37}$
- 3.2 — $(\text{Ca}_{0.26}\text{Sr}_{0.27}\text{La}_{0.08}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.07})_{0.91}(\text{Al}_{2.59}\text{Fe}_{0.39})_{2.98}[(\text{PO}_4)_{1.44}(\text{SO}_4)_{0.56}](\text{OH})_{5.7}$
- 3.3 — $(\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.32}\text{La}_{0.06}\text{Ce}_{0.14}\text{Nd}_{0.07})_{0.94}(\text{Al}_{2.74}\text{Fe}_{0.21})_{2.95}[(\text{PO}_4)_{1.4}(\text{SO}_4)_{0.6}](\text{OH})_{5.6}$
- 3.4 — $(\text{Ca}_{0.34}\text{Sr}_{0.44}\text{Ce}_{0.01})_{1.2}\text{Al}_{2.78}[(\text{PO}_4)_{0.93}(\text{SO}_4)_{1.07}](\text{OH})_{5.0}$
- 3.5 — $(\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.07})_{0.95}\text{Al}_{2.95}[(\text{PO}_4)_{1.1}(\text{SO}_4)_{0.9}](\text{OH})_{5.65}$
- 4.1 — $(\text{Ca}_{0.07}\text{Sr}_{0.04}\text{La}_{0.12}\text{Ce}_{0.48}\text{Nd}_{0.16})_{0.87}\text{Al}_{2.84}[(\text{PO}_4)_{1.92}(\text{SO}_4)_{0.08}](\text{OH})_{5.1}$
- 4.2 — $(\text{Ca}_{0.26}\text{Sr}_{0.32}\text{La}_{0.07}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.08})_{0.88}(\text{Al}_{2.65}\text{Fe}_{0.28})_{2.93}[(\text{PO}_4)_{1.44}(\text{SO}_4)_{0.56}](\text{OH})_{5.41}$
- 4.3 — $(\text{Ca}_{0.39}\text{Sr}_{0.53})_{0.92}\text{Al}_{2.99}[(\text{PO}_4)_{1.1}(\text{SO}_4)_{0.9}](\text{OH})_{5.71}$
- 4.4 — $(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.16})_{0.96}\text{Al}_{2.98}[(\text{PO}_4)_{1.06}(\text{SO}_4)_{0.94}](\text{OH})_{5.8}$
- 5.1 — $(\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.34}\text{La}_{0.07}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.04})_{0.87}\text{Al}_{2.93}[(\text{PO}_4)_{1.4}(\text{SO}_4)_{0.6}](\text{OH})_{5.39}$
- 5.2 — $(\text{Ca}_{0.31}\text{Sr}_{0.31}\text{La}_{0.04}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{0.08})_{0.89}\text{Al}_{2.9}[(\text{PO}_4)_{1.38}(\text{SO}_4)_{0.62}](\text{OH})_{5.37}$
- 5.3 — $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.32}\text{Ce}_{0.06}\text{Nd}_{0.03})_{0.91}\text{Al}_{2.96}[(\text{PO}_4)_{1.19}(\text{SO}_4)_{0.81}](\text{OH})_{5.6}$
- 5.4 — $(\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.33}\text{Ce}_{0.03})_{0.91}(\text{Al}_{2.97}\text{Fe}_{0.01})_{2.98}[(\text{PO}_4)_{1.11}(\text{SO}_4)_{0.89}](\text{OH})_{5.68}$
- 5.5 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Sr}_{0.36})_{0.89}(\text{Al}_{2.96}\text{Fe}_{0.02})_{2.98}[(\text{PO}_4)_{1.0}(\text{SO}_4)_{1.0}](\text{OH})_{5.72}$
- 5.6 — $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.1})_{0.96}\text{Al}_{2.95}[(\text{PO}_4)_{1.07}(\text{SO}_4)_{0.93}](\text{OH})_{5.7}$
- 6.1 — $(\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.45}\text{La}_{0.03}\text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.05})_{0.85}\text{Al}_{2.96}[(\text{PO}_4)_{1.32}(\text{SO}_4)_{0.68}](\text{OH})_{5.39}$
- 6.2 — $(\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.49}\text{Ce}_{0.08}\text{Nd}_{0.05})_{0.86}\text{Al}_{2.97}[(\text{PO}_4)_{1.27}(\text{SO}_4)_{0.73}](\text{OH})_{5.49}$
- 6.3 — $\text{Ca}_{0.31}\text{Sr}_{0.53}\text{Ce}_{0.03}\text{Nd}_{0.03})_{0.9}\text{Al}_{2.97}[(\text{PO}_4)_{1.19}(\text{SO}_4)_{0.81}](\text{OH})_{5.58}$
- 6.4 — $(\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.51})_{0.91}\text{Al}_{2.99}[(\text{PO}_4)_{1.17}(\text{SO}_4)_{0.83}](\text{OH})_{5.62}$

В пределах исследуемых гетерофазных зерен всегда имеется ядро величиной от 5×8 до $40-60$ мкм, отделенное резкой межфазовой границей от окружающей его оболочки. Объемные соотношения ядер с оболочками в изученных нами гетерофазных зернах колебались от 2 до 20 %, лишь изредка достигая 40—45 %. По составу ядра представлены Sr-Ca-содержащими флоренситами и REE-содержащими вудхаузент-сванбергитами, т. е. харттитам (по: Tavora, 1951). В флоренситах доля REE от суммы октаэдрических катионов в позициях R составляет 80—95, а в REE харттитах — 60—70 %. При этом атомное отношение Sr/Ca в ядрах колеблется от 0.1 до 0.71, достигая в среднем 0.25. Сульфат-фосфатная пропорция $(\text{SO}_4/\text{PO}_4)$ здесь изменяется в узких пределах — от 0.04 до 0.16, определяясь в среднем как 0.07.

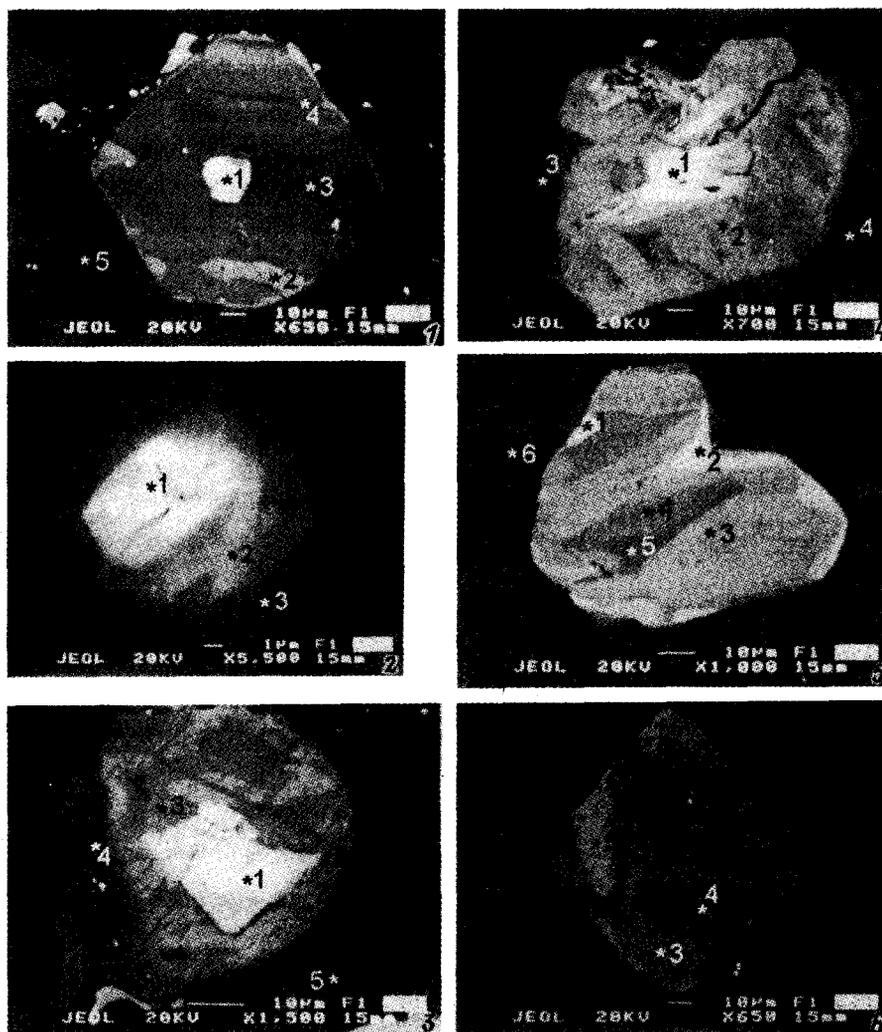


Рис. 2. Морфология и внутреннее строение гетерофазных (1—4) и гомофазных (5, 6) зерен алюминиевых сульфат-фосфатов.

Fig. 2. Morphology and internal structure of heterophase (1—4) and homophase (5, 6) grains of the aluminiferous sulfate-phosphates.

Оболочки в гетерофазных зернах сложены в основном REE-содержащими харттитами и характеризуются мозаичной или ламеллеводной неоднородностью состава. Доля REE от суммы катионов колеблется здесь в пределах 0—40 %, достигая в среднем 18 %. Стронциево-кальциевое отношение определяется интервалом 0.5—1.67 (в среднем — 0.93), а сульфат-фосфатная пропорция варьирует от 0.3 до 1.2, составляя в среднем 0.64.

Следует отметить, что описанная выше зональность гетерофазных зерен алюминиевых сульфат-фосфатов вообще не является единственно возможной. В литературе приведены факты находок подобных зерен и зерен с обратной последовательностью зон, т. е. харттитовыми ядрами и флоренситовыми оболочками (Ширяева и др., 1990).

Гомофазные неоднородные по составу выделения наблюдаются в ассоциации с гетерофазными. Они также представлены отдельными, субизометричными зернами, реже встречаются гломерообразные сростки. В некоторых случаях индивиды имеют, по-видимому, скаленоэдрический габитус (рис. 2). Размер гомофазных зерен изменяется от 15 × 25 до 85 × 90 мкм. В них так же, как и в оболочках гетерофазных зерен, фиксируется мозаичная, ламеллеводная, иногда секторальная неоднородность состава (рис. 2, 5—6). При этом размеры относительно однородных участков колеблются от 1 × 2 до 15 × 55 мкм. По составу гомофазные неоднородные зерна так же, как и оболочки гетерофазных выделений, сложены REE харттитами. В последних доля REE от суммы R-катионов варьирует в интервале 0—30 % (среднее — 14 %), а стронцие-

во-кальциевое отношение изменяется от 0.59 до 2.5, стремясь в среднем к эквивалентному балансу (0.98). Сульфат-фосфатная пропорция колеблется здесь в пределах 0.43—0.1 (среднее — 0.63).

Гомофазные однородные по составу зерна алюминиевых сульфат-фосфатов встречаются либо отдельно, либо в виде каемок нарастания на зерна выше описанных типов. Размер этих образований лежит в тех же пределах, что и размеры зерен вышеописанных типов. По составу гомофазные однородные зерна отвечают харттитам и Sr-содержащему вудхаузеиту. Весьма характерно практически полное отсутствие в них редких земель. Стронциево-кальциевое отношение колеблется от 0.08 до 1.36 (среднее — 0.18), а сульфат-фосфатная пропорция — от 0.82 до 1.15 % (0.91).

Обобщение приведенных выше данных позволяет сделать следующий вывод. В Литовском проявлении вторичных кварцитов получил развитие единый ряд минералов переменного состава, отражающий последовательные и закономерные переходы от Sr-Ca-содержащих флоренситов (ядра гетерофазных зерен) к REE харттитам (оболочки гетерофазных зерен и гомофазные неоднородные выделения) и далее к не содержащему REE харттиту и Sr вудхаузеиту. Гомогенность и упорядоченность этих алюмосульфатфосфатов подтверждается результатами ИК спектроскопии. Полученные спектры (Spexord M80 и UR-20, область 400—4000 см⁻¹, порошки, 20 С) имеют явно аддитивный характер, органично складываясь из полос ИК поглощения, отвечающих деформационным (ν_4) и валентным (ν_3) колебаниям как фосфатных, так и сульфатных радикалов: ν_4 — 470, 530—540, 605, 620—635, 660; ν_3 — 1040, 1105—1115, 1215 см⁻¹.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СУЛЬФАТ-ФОСФАТОВ

Химический состав алюминиевых сульфат-фосфатов охарактеризован нами на основании 52 оригинальных микронзондовых анализов и 48 анализов, заимствованных из литературы (Луканина, 1959; Никитина и др., 1963; Gomes, 1968; Гладковский и др., 1971; Булгакова, 1973; Stroffregen, Alpers, 1987; Швецова и др., 1989). Полученные данные позволяют сделать ряд общих выводов.

Исследуемые минералы представляют собой множество промежуточных сульфат-фосфатных соединений Al, Ca, Sr, La, Ce, Nd, в которых в качестве редких примесей выступают изоморфно к стронцию — Ba, к основным лантаноидам — Pr, Th, очень редко Sm, к алюминию — Fe, к фосфору и сере — Si (табл. 1, 2). Корреляционный анализ свидетельствует о сильной конкуренции в составе алюминиевых сульфат-фосфатов двух групп компонентов, имеющих между собой в группах сильные положительные связи: [Ca + Al + S] и [REE + Fe + P]. Кроме того, выявляется резкий антагонизм Sr как по отношению к Ca, так и по отношению к REE. Обращает также на себя внимание значимая отрицательная корреляция между Sr и P (табл. 3).

Охарактеризованная выше система корреляций отражает, очевидно, конкуренцию в составе исследуемых минералов вудхаузеитового, сванбергитового и флоренситового минералов, т. е. указывает на эти минералы как на твердые растворы. При этом лишь 20—25 % изученных составов отвечают бинарным рядам вудхаузеит—сванбергит и вудхаузеит—флоренсит (рис. 3). Фигуративные точки остальных попадают в область трехкомпонентных растворов, образуя два сгущения, меньшее из которых (А) выражает состав Ca-Sr-содержащих флоренситов (Б), а большее — состав REE харттитов, харттитов-REE и харттитов без редких земель.

Наличие промежутка между выделенными полями А и Б относительно гомогенных составов алюминиевых сульфат-фосфатов говорит о существовании разрыва смешимости флоренситов с харттитом. Можно предполагать, что именно этому разрыву отвечает упомянутая выше фазовая граница между флоренситовыми ядрами и харттитовыми оболочками в гетерофазных зернах. В то же время вторая зафиксированная в агрегатах зерен фазовая граница между харттитом и Sr вудхаузеитами, напротив, никак не обнаруживает себя в нарушениях гомогенности бинарного ряда вудхаузеит—сванбергит. Обращает также на себя внимание скачкообразное проявление в вариациях состава REE харттитов тенденции к обогащению редкими землями именно высокостронциевой их разновидности.

Наконец, особое значение имеет вопрос распределения в составе алюминиевых сульфат-фосфатов основных редких земель. Важность этого обстоятельства состоит в том, что в рамках современной минералогической систематики выделяются три самостоятельных вида флоренситов — лантановый, цериевый и неодимовый (Флейшер, 1990). Полученные нами данные показывают, однако, что необходимой для такой номенклатуры флоренситов контрастности разделения в них редких земель не наблюдается. Напротив, изученные нами флоренситы и REE харттиты, характеризующиеся в целом «кларковой» тенденцией распределения редких земель $Ce > La > Nd > Pr$, имеют достаточно смешанный состав REE, разделившись на две группы — Nd-La-Ce и Nd-Ce минералов (рис. 4).

Закономерный характер химического состава исследуемых минералов подтверждается достаточно строгим трендом их точек в координатах модулей, отражающих важнейшие кристаллохимические пропорции в катионной и анионной подрешетках (рис. 5). Линейный коэффициент корреляции этих модулей достигает 0.85. Непрерывность тренда точек состава алюминиевых сульфат-фосфатов нарушается лишь одним разрывом в области значений 0.8—0.9 анионного и 0.5—0.7 катионного модулей. Кроме того, здесь четко фиксируется предел вхождения серы в состав исследуемых соединений, практически совпадающий с эквивалентным соотношением S и P. Очевидно, что наращивание ряда твердых растворов вудхаузеит—сванбергит—флоренсит в сторону алунита, как это иногда предполагается (Stroffregen, Alpers, 1987; Jambor, 1999), может быть связано лишь с существенным замещением в катионной подрешетке ионов редких и щелочных земель более низкзарядными ионами, например ионами щелочных металлов. Однако в практическом смысле вопрос существования переходных к вудхаузеит-сванбергит-флоренситам разновидностей алунита остается открытым.

Таблица 1

Химический состав (мас. %) алюминивых сульфат-фосфатов из Литошкинского проявления
 Chemical composition (wt %) of aluminiferous sulfate-phosphates from Litoshkinskoye occurrence of secondary quartzites

| № | SiO ₂ | TiO ₂ | ThO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | Ce ₂ O ₃ | Pr ₂ O ₃ | Nd ₂ O ₃ | CaO | SrO | BaO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Сумма |
|----|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------------------------------|-----------------|-------|
| 1 | — | — | — | 38.38 | — | — | — | — | — | 13.83 | — | — | 21.41 | 16.88 | 90.5 |
| 2 | — | — | — | 35.1 | — | — | — | — | — | 12.22 | — | 0.88 | 19.86 | 14.3 | 82.36 |
| 3 | — | — | — | 38.17 | — | — | — | — | — | 13.77 | — | — | 18.56 | 17.23 | 86.26 |
| 4 | — | — | — | 35.89 | — | — | — | — | — | 10.81 | 3.77 | — | 18.56 | 17.23 | 86.26 |
| 5 | — | — | — | 34.44 | — | — | — | — | — | 10.7 | 2.8 | — | 17.21 | 17.08 | 82.23 |
| 6 | — | — | — | 38.18 | — | — | — | — | — | 12.6 | 2.08 | — | 19.79 | 18.36 | 91.01 |
| 7 | — | — | — | 37.52 | — | — | — | — | — | 11.04 | 4.11 | — | 18.72 | 18.53 | 89.92 |
| 8 | — | — | — | 39.51 | — | — | — | — | — | 13.87 | 1.18 | — | 25.77 | 13.71 | 94.04 |
| 9 | — | — | — | 39.47 | — | — | — | — | — | 12.71 | 2.78 | — | 19.86 | 19.59 | 94.41 |
| 10 | — | 0.28 | — | 33.39 | — | — | — | — | — | 5.32 | 10.76 | — | 19.32 | 18.84 | 90.1 |
| 11 | — | — | — | 36.19 | — | — | — | — | — | 5.17 | 13.0 | — | 18.56 | 17.14 | 90.06 |
| 12 | — | — | — | 36.73 | — | — | — | — | — | 5.47 | 12.82 | — | 20.1 | 15.9 | 91.02 |
| 13 | 1.12 | — | — | 36.46 | — | — | — | — | — | 7.62 | 8.79 | — | 19.54 | 16.22 | 89.75 |
| 14 | — | — | — | 35.56 | 0.37 | — | — | — | — | 7.02 | 8.71 | — | 16.73 | 18.81 | 87.2 |
| 15 | — | — | — | 36.56 | — | — | — | — | — | 4.72 | 14.04 | — | 20.14 | 16.09 | 91.55 |
| 16 | — | — | — | 33.93 | — | — | — | — | — | 6.36 | 10.1 | — | 17.12 | 16.4 | 83.91 |
| 17 | — | — | — | 35.17 | — | — | — | — | — | 5.07 | 12.64 | — | 18.79 | 15.68 | 87.35 |
| 18 | 2.56 | — | — | 31.27 | — | — | — | — | — | 6.76 | 7.48 | 2.85 | 24.37 | 4.18 | 81.83 |
| 19 | 0.94 | — | — | 34.30 | — | — | — | — | — | 6.44 | 10.86 | 1.12 | 25.88 | 6.43 | 87.02 |
| 20 | — | — | — | 39.09 | — | — | — | — | — | 9.43 | 7.41 | — | 20.46 | 18.51 | 94.9 |
| 21 | — | — | — | 35.55 | 0.3 | — | 0.99 | — | — | 7.22 | 7.96 | — | 18.46 | 16.82 | 87.3 |
| 22 | — | — | — | 28.37 | 4.02 | 2.05 | 4.99 | — | 2.63 | 3.14 | 6.88 | — | 20.8 | 9.61 | 82.49 |
| 23 | — | — | — | 27.63 | 4.66 | 2.22 | 4.8 | — | 2.58 | 2.99 | 6.77 | — | 20.8 | 9.15 | 81.6 |
| 24 | — | — | — | 31.98 | — | — | 2.94 | — | 2.93 | 3.25 | 10.4 | — | 19.28 | 12.29 | 83.07 |
| 25 | — | — | — | 38.74 | — | 1.94 | 4.79 | — | 3.52 | 2.5 | 7.85 | — | 24.65 | 13.51 | 97.5 |
| 26 | — | — | — | 35.91 | — | — | 0.96 | — | 1.01 | 4.15 | 13.18 | — | 20.0 | 15.39 | 90.6 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|---|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|---|-------|-------|-------|
| 27 | — | — | — | 36.23 | — | 1.3 | 4.76 | — | 2.42 | 3.64 | 11.44 | — | 22.59 | 13.01 | 95.39 |
| 28 | — | — | — | 35.8 | — | — | 3.28 | — | 2.08 | 3.27 | 11.94 | — | 21.25 | 13.79 | 91.41 |
| 29 | — | — | — | 36.14 | — | 2.57 | 5.89 | — | 3.04 | 3.6 | 8.54 | — | 24.04 | 11.54 | 95.36 |
| 30 | — | — | — | 37.05 | — | — | 2.37 | — | 1.0 | 6.91 | 8.18 | — | 20.74 | 15.84 | 92.09 |
| 31 | — | — | — | 35.41 | — | 2.64 | 5.91 | — | 3.2 | 4.19 | 7.65 | — | 23.43 | 11.82 | 94.25 |
| 32 | — | — | — | 37.63 | — | 2.02 | 5.09 | — | 2.46 | 5.68 | 6.93 | — | 23.95 | 12.45 | 96.71 |
| 33 | — | — | — | 36.99 | — | — | 3.03 | — | 1.5 | 6.67 | 7.71 | — | 20.81 | 15.69 | 92.4 |
| 34 | — | — | — | 36.39 | — | — | 1.37 | — | 0.84 | 7.04 | 8.2 | — | 18.92 | 17.17 | 89.93 |
| 35 | — | — | — | 39.05 | — | — | 2.48 | — | 1.11 | 7.75 | 7.59 | — | 22.39 | 16.0 | 96.37 |
| 36 | — | — | — | 38.36 | — | 1.58 | 4.58 | — | 2.52 | 5.76 | 7.26 | — | 24.22 | 13.73 | 98.01 |
| 37 | — | — | — | 37.5 | — | — | 1.42 | — | 0.8 | 7.04 | 8.38 | — | 19.29 | 17.79 | 90.94 |
| 38 | 1.13 | — | — | 33.64 | — | — | 1.61 | — | 0.87 | 4.11 | 11.16 | — | 18.18 | 13.86 | 84.91 |
| 39 | — | — | — | 30.41 | 3.54 | 2.25 | 5.22 | — | 2.4 | 4.26 | 7.1 | — | 21.77 | 10.4 | 88.35 |
| 40 | — | — | — | 41.64 | — | — | 1.72 | — | — | 5.4 | 13.5 | — | 19.29 | 15.76 | 97.31 |
| 41 | — | — | 0.81 | 29.08 | 2.34 | 6.81 | 15.36 | — | 4.62 | 0.97 | 0.84 | — | 28.01 | 1.68 | 90.52 |
| 42 | — | — | 0.57 | 26.2 | 6.13 | 2.37 | 6.42 | 1.07 | 2.38 | 2.93 | 5.76 | — | 20.27 | 8.92 | 83.02 |
| 43 | 0.74 | — | 0.62 | 26.5 | 3.84 | 4.91 | 9.89 | — | 2.75 | 2.1 | 2.72 | — | 22.96 | 4.24 | 82.15 |
| 44 | — | — | — | 28.36 | 4.42 | 3.01 | 7.44 | — | 2.63 | 2.77 | 5.49 | — | 22.89 | 7.68 | 84.69 |
| 45 | — | — | — | 29.39 | 5.03 | 3.17 | 6.69 | — | 3.04 | 2.96 | 6.07 | — | 23.79 | 8.4 | 88.54 |
| 46 | — | — | — | 32.08 | — | 7.32 | 14.23 | 1.59 | 5.34 | 1.11 | 1.66 | — | 29.63 | 1.78 | 94.74 |
| 47 | — | — | — | 29.08 | 1.62 | 2.15 | 7.38 | — | 1.3 | 3.71 | 4.56 | — | 21.54 | 8.71 | 80.35 |
| 48 | — | — | — | 31.47 | — | 7.93 | 16.05 | 1.75 | 5.35 | 0.66 | — | — | 28.79 | 1.43 | 93.43 |
| 49 | — | — | — | 33.13 | — | 11.55 | 15.07 | — | 1.91 | 2.33 | 0.55 | — | 30.3 | 1.78 | 87.18 |
| 50 | 0.55 | — | — | 31.98 | 2.11 | 5.55 | 11.4 | 2.03 | 4.39 | 2.31 | 1.83 | — | 27.72 | 3.13 | 93.0 |
| 51 | — | — | 0.62 | 28.95 | 3.07 | 5.99 | 14.03 | 1.79 | 5.78 | 1.00 | 1.22 | — | 28.04 | 1.87 | 92.36 |
| 52 | — | — | — | 30.75 | — | 8.18 | 16.5 | — | 5.99 | 0.75 | 0.96 | — | 28.92 | 1.33 | 93.41 |

Примечание. № 1—9 — вудхаусит и Sr вудхаусит; № 10—20, — хартит; № 21—40 — хартит-REE и REE хартит; № 41—52 — флоренсит.

Таблица 2

Формульные коэффициенты атомов в формулах исследуемых алюминиевых сульфат-фосфатов
(рассчитано на основе атомного количества P + S = 2)

Coefficients of atoms within formulae of studied aluminiferous sulfate-phosphates
(calculated on the base of P + S = 2 atomic quantities)

| Атом | Минерал | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|
| | Sr вудхаузит | | | харттит | | | харттит-REE | | | REE харттит | | | Sr-Ca флоренсит | | |
| | размах | \bar{X} | $\Delta\bar{x}$ | размах | \bar{X} | $\Delta\bar{x}$ | размах | \bar{X} | $\Delta\bar{x}$ | размах | \bar{X} | $\Delta\bar{x}$ | размах | \bar{X} | $\Delta\bar{x}$ |
| Ca | 0.8—0.97 | 0.89 | 0.06 | 0.34—0.65 | 0.48 | 0.1 | 0.23—0.55 | 0.37 | 0.11 | 0.23—0.32 | 0.26 | 0.04 | 0.06—0.2 | 0.11 | 0.06 |
| Sr | 0—0.16 | 0.07 | 0.06 | 0.27—0.55 | 0.44 | 0.09 | 0.26—0.53 | 0.37 | 0.08 | 0.21—0.27 | 0.25 | 0.03 | 0—0.09 | 0.05 | 0.03 |
| Ba | 0—0.15 | 0.03 | 0.03 | 0—0.08 | 0.01 | 0.02 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| La | — | — | — | — | — | — | 0—0.07 | 0.02 | 0.03 | 0.07—0.09 | 0.08 | 0.01 | 0.12—0.31 | 0.2 | 0.06 |
| Ce | — | — | — | — | — | — | 0/01—0.15 | 0.08 | 0.05 | 0.19—0.22 | 0.21 | 0.02 | 0.33—0.48 | 0.42 | 0.05 |
| Pr | — | — | — | — | — | — | 0—0.04 | 0.002 | 0.01 | 0—0.03 | 0.01 | 0.01 | 0—0.06 | 0.03 | 0.03 |
| Nd | — | — | — | — | — | — | 0—0.08 | 0.04 | 0.03 | 0.04—0.08 | 0.07 | 0.02 | 0.05—0.16 | 0.13 | 0.04 |
| Th | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0—0.01 | 0.003 | 0.01 |
| Al | 2.83—3 | 2.95 | 0.05 | 2.8—3 | 2.96 | 0.06 | 2.65—2.97 | 2.91 | 0.1 | 2.59—2.83 | 2.68 | 0.11 | 2.69—2.92 | 2.84 | 0.09 |
| Fe | — | — | — | 0—0.14 | 0.02 | 0.04 | 0—0.28 | 0.04 | 0.09 | 0.09—0.39 | 0.26 | 0.12 | 0—0.19 | 0.05 | 0.08 |
| Ti | — | — | — | 0—0.02 | 0.002 | 0.01 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| PO ₄ | 1.05—1.3 | 1.13 | 0.11 | 0—1.58 | 1.2 | 0.19 | 0.93—1.44 | 1.26 | 0.13 | 1.44—1.54 | 1.49 | 0.04 | 1.82—1.92 | 1.89 | 0.03 |
| SO ₄ | 0.64—0.95 | 0.87 | 0.11 | 0.24—1 | 0.77 | 0.24 | 0.56—1.07 | 0.74 | 0.13 | 0.46—0.56 | 0.51 | 0.06 | 0.08—0.18 | 0.11 | 0.03 |
| SiO ₄ | — | — | — | 0.19 | 0.02 | 0.06 | 0—0.09 | 0.005 | 0.02 | — | — | — | — | — | — |
| OH | 5.09—5.86 | 5.67 | 0.24 | 4.79—5.83 | 5.54 | 0.3 | 0—5.75 | 5.51 | 0.16 | 5.31—5.7 | 5.44 | 0.18 | 5.1—5.53 | 5.39 | 0.14 |
| Sr/Ca | 0—0.2 | 0.08 | 0.07 | 0.42—1.62 | 0.99 | 0.38 | 0.52—2.04 | 1.09 | 0.47 | 0.65—1.13 | 0.92 | 0.24 | 0—0.7 | 0.43 | 0.27 |
| REE/(Ca+Sr+Ba) | — | — | — | — | — | — | 0.01—0.85 | 0.25 | 0.22 | 0.62—1.7 | 0.91 | 0.45 | 2.31—14.83 | 6.83 | 4.05 |
| Nd/(Ce+La+Pr) | — | — | — | — | — | — | 0—1 | 0.48 | 0.33 | 0.14—0.29 | 0.22 | 0.06 | 0.07—0.27 | 0.2 | 0.06 |
| SO ₄ /PO ₄ | 0.47—0.9 | 0.78 | 0.15 | 0.27—1 | 0.7 | 0.23 | 0.39—1.15 | 0.61 | 0.19 | 0.16—0.39 | 0.31 | 0.09 | 0.04—0.1 | 0.06 | 0.02 |

Таблица 3

Матрица коэффициентов парной корреляции основных компонентов
состава алюминиевых сульфат-фосфатов
Matrix of the pair correlation coefficients between the main components
of aluminiferous sulfate-phosphates

| | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
| | Ca | | | | | | | |
| Sr | -0.45 | Sr | | | | | | |
| La | -0.39 | -0.48 | La | | | | | |
| Ce | -0.44 | -0.5 | 0.96 | Ce | | | | |
| Nd | -0.37 | -0.52 | 0.75 | 0.84 | Nd | | | |
| Al | 0.5 | 0 | -0.44 | -0.47 | -0.45 | Al | | |
| P | -0.23 | -0.22 | 0.65 | 0.67 | 0.54 | -0.21 | P | |
| S | 0.65 | 0 | -0.58 | -0.58 | -0.42 | 0.68 | -0.57 | S |

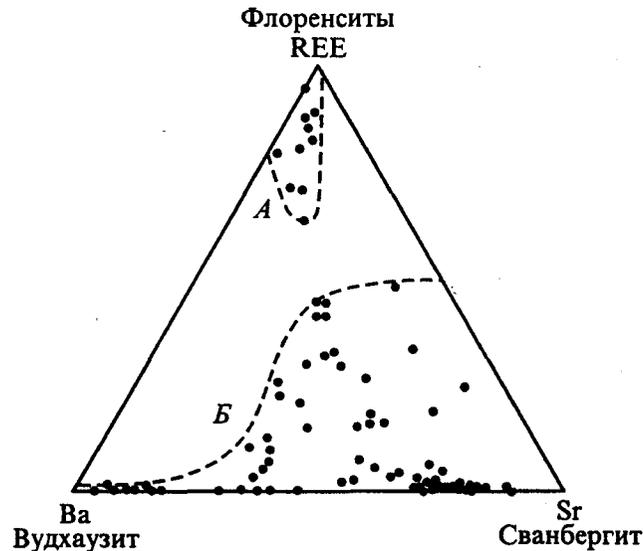


Рис. 3. Общие вариации состава твердых растворов алюминиевых сульфат-фосфатов: А — флоренсит, Б — хартиты.

Fig. 3. General variations in composition of exsolutions of the aluminiferous sulfate-phosphates: А — florentite, Б — hartites.

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА И ПРОБЛЕМА НОМЕНКЛАТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СУЛЬФАТ-ФОСФАТОВ

Охарактеризованные выше вариации состава алюминиевых сульфат-фосфатов обусловлены изоморфизмом в их катионной и анионной подрешетках. При этом центральное место занимает комбинационное замещение по схеме $(Ca, Sr, Ba)^{2+}[SO_4]^{2-} \leftrightarrow REE^{3+}[PO_4]^{3-}$, отражающей самую суть переходов между исследуемыми кальциево-стронциевыми сульфат-фосфатами и фосфатами редких земель. Что же касается «флоренсит—гойячитовой» схемы гетеровалентного изоморфизма (Сомина, Булах, 1996), то вероятность ее реализации в нашем случае относительно невелика. На это, в частности, указывает отрицательная корреляция между Sr и P, свидетельствующая в пользу вывода о следовании Sr за S, а не за P.

Очевидно, что представленные выше схемы не исчерпывают всех кристаллохимических особенностей рассматриваемых твердых растворов. Как известно, изоморфизм минералов определяется близостью эффек-

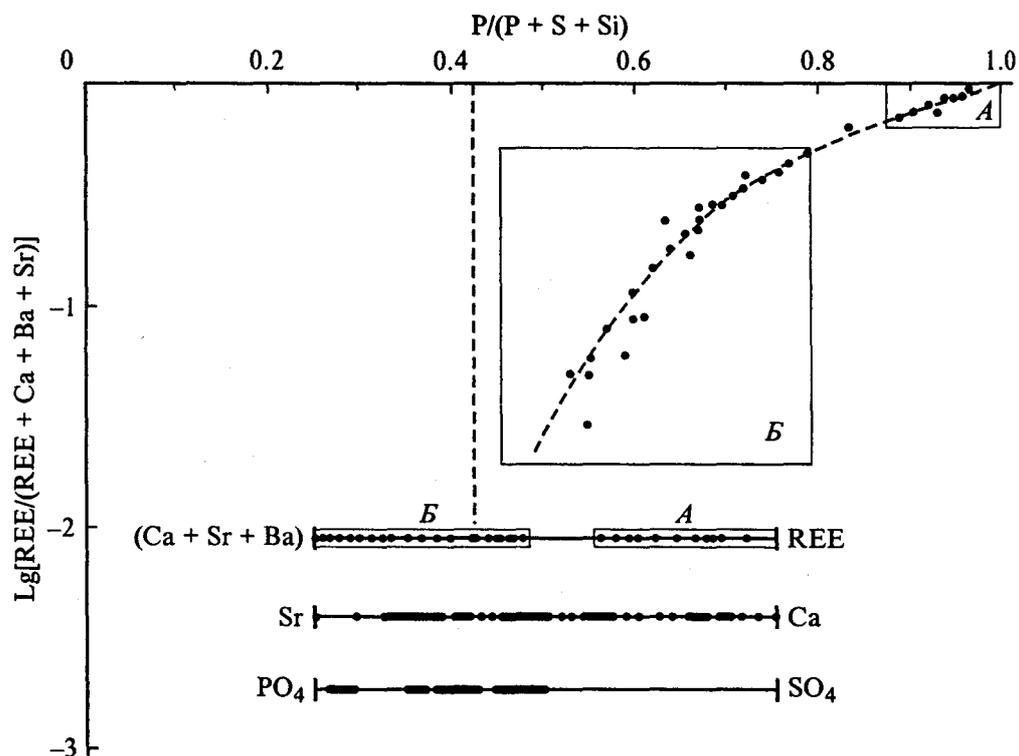


Рис. 4. Основная закономерность состава и кристаллохимии твердых растворов алюминиевых сульфат-фосфатов: А — флоренцит, Б — хартиты.

Fig. 4. The main regularity in composition and crystal-chemistry of the exsolutions of aluminiferous sulfate-phosphates: A — florencite, B — hartites.

тивных радиусов и поляризационных свойств (электроотрицательностей) соответствующих ионов при условии сохранения электронейтральности кристаллической решетки. Исходя из этой посылки мы провели расчет кристаллохимических эффектов, отвечающих реализованным в исследуемых минералах дополнительным схемам изоморфизма (табл. 4). Сопоставление расчетных данных с вышеизложенными результатами исследования химического состава минералов приводит нас к следующим выводам.

Наиболее приемлемыми в катионной подрешетке алюминиевых сульфат-фосфатов следует признать взаимные замещения $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Sr}$ и $\text{Ca} \leftrightarrow \text{REE}$. На этом фоне изоморфизм редких земель и стронция выглядит менее предпочтительным по причине существенных расхождений в поляризационных свойствах соответствующих ионов. Очевидно, что именно этим обстоятельством и определяется отмеченный выше факт обогащения REE именно высокостронциевых хартитов — результат преимущественного замещения редкими землями ионов кальция. Вероятно, кристаллохимическую природу имеет также и большая частота встречаемости Ba в относительно менее стронциевых минералах (табл. 1, 2), что вытекает из предпочтительности замещения барием именно стронция, а не кальция.

Вхождение Fe^{2+} в R-позиции катионной подрешетки представляется маловероятным, поскольку это связано с преодолением слишком больших

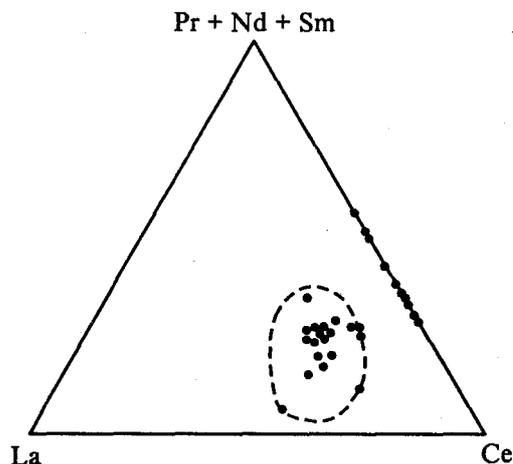


Рис. 5. Распределение редких земель в составе алюминиевых сульфат-фосфатов.

Fig. 5. Distribution of REE in composition of aluminiferous sulfate-phosphates.

Таблица 4

Кристаллохимические эффекты основных изоморфных замещений
в алюминиевых сульфат-фосфатах
Crystal-chemical effects by the main isomorphic replacement within
aluminiferous sulfate-phosphates

| Замещение | $\Delta r, \%$ | $\Delta \text{ЭО}, \%$ | Замещение | $\Delta r, \%$ | $\Delta \text{ЭО}, \%$ |
|--|----------------|------------------------|--|----------------|------------------------|
| $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}$ | 15 | -7 | $\text{Sr}^{2+} \leftarrow \text{Nd}^{3+}$ | -18 | -20 |
| $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ba}^{2+}$ | 33 | -15 | $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$ | 18 | 7 |
| $\text{Sr}^{2+} \leftarrow \text{Ba}^{2+}$ | 15 | 8 | $\text{P}^{5+} \leftarrow \text{S}^{6+}$ | -14 | 21 |
| $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{La}^{3+}$ | -1 | -11 | $\text{P}^{5+} \leftarrow \text{Si}^{4+}$ | 11 | -21 |
| $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ce}^{3+}$ | -3 | -11 | $\text{P}^{5+} \leftarrow \text{As}^{5+}$ | 34 | -3 |
| $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Nd}^{3+}$ | -5 | -11 | $\text{S}^{6+} \leftarrow \text{Si}^{4+}$ | 30 | -44 |
| $\text{Sr}^{2+} \leftarrow \text{La}^{3+}$ | -14 | -20 | $\text{S}^{6+} \leftarrow \text{As}^{5+}$ | 57 | -20 |
| $\text{Sr}^{2+} \leftarrow \text{Ce}^{3+}$ | -16 | -20 | | | |

Примечание. r — ионные радиусы по Г. Б. Бокию и Н. В. Белову; ЭО — электроотрицательность ионов (Войткевич и др., 1990).

кристаллохимических диспропорций (табл. 4). В этом смысле гораздо более естественным выглядит замещение $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, наиболее характерное, как показали исследования, для флоренситов.

Возможности изоморфизма в анионной подрешетке алюминиевых сульфат-фосфатов, судя по кристаллохимическим оценкам, должны быть более ограниченными, чем в катионной. Это вытекает из факта значительных расхождений соответствующих ионов не только по размеру, но и особенно по поляризационным свойствам. Однако на деле оказывается, что сульфат-фосфатная пропорция в рассматриваемых минералах варьирует вплоть до эквивалентных соотношений фосфора и серы, определяясь, в сущности, количеством ионов REE в позиции R. Из этого следует, что состав анионов в алюминиевых сульфат-фосфатах определяется в большей степени не кристаллохимическими свойствами комплексобразующих ионов, а балансом зарядов кристаллической решетки. Об этом же свидетельствует и редкость обнаружения в составе этих минералов Si, ионы которого кристаллохимически не менее близки к ионам фосфора, чем ионы серы, но в отличие от последних вносят в решетку избыточные отрицательные заряды.

В непосредственной связи с проблемой изоморфизма в анионной подрешетке исследуемых минералов находится вопрос вхождения в их состав мышьяка. Известно, что в сульфат-фосфатах мышьяк обнаруживается редко и в низких концентрациях. С другой стороны, содержание фосфора в арсенофлоренсите также достигает лишь первых процентов (Nickel, Tempel, 1987). Сказанное как будто согласуется с наличием значительных кристаллохимических расхождений между ионами As^{5+} , P^{5+} и особенно S^{6+} (табл. 4). Однако эти же расхождения не мешают, как известно, существованию в природе бедантита $\text{PbFe}_3[\text{AsO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6$ — арсенат-фосфата с эквивалентным соотношением мышьяка и серы.

Приведенное выше показывает, что особенности кристаллохимии анионной подрешетки сульфат-фосфатов трудно объяснимы с позиций классической теории изоморфизма. Возможно, выход из этого противоречия состоит в отказе от идеи статистического распределения комплексных анионов (Белов, 1967) и переходе к моделям их упорядочения в структурах смешанных соединений.

В заключение необходимо остановиться на значении выявленных регулярных твердых растворов алюминиевых сульфат-фосфатов для систематической минералогии. Представляется очевидным, что отнесение соответствующих минералов к разным группам и даже классам, как это зачастую практикуется в настоящее время, вступает в противоречие с фактами их существования в природе в виде фазовогогомогенных смешанных образований. С другой стороны, очевидная необходимость номенклатурного объединения подобных минералов подтверждает правомерность введения в современную минералогическую систематику надгрупповых («супергрупповых»), межклассовых и даже межтиповых таксонов (Булах, 1999; Силаев и др., 1999; Jambor, 1999), отражающих реально существующую в природе кристаллохимическую гибридизацию (Силаев, Филиппов, 1999).

Список литературы

- Белов Н. В. XVIII. Очерки по структурной минералогии // Минер. сб. Львов. ун-та. 1967. № 21. Вып. 3. С. 231—245.
- Буканов В. В., Буканова В. А., Никитенко И. П. Новые данные о сванбергитизации как о процессе окорудного изменения вмещающих пород // Геология и полезн. ископ. сев.-вост. Европ. части СССР и Урала. Т. 2. Сыктывкар, 1973. С. 514—520.
- Булах А. Г. Общая минералогия. СПб., 1999. С. 192—273.
- Булгакова А. П. Эпигенетический сванбергит в коре выветривания Лебединского месторождения КМА // ЗВМО. 1973. Вып. 6. С. 702—707.

- Гладковский А. К., Храмов В. Н. Разновидности сванбергита из железных руд и бокситов Курской магнитной аномалии // *Минералы местор. полезн. ископ. Урала* (Минер. сборник, № 8). Свердловск, 1968. С. 110—112.
- Гладковский А. К., Храмов В. Н., Меттих Л. И., Дубровина И. Н. Сванберgit из железных руд и бокситов КМА и Урала // *Минер. сб. Львов. ун-та*. 1971. № 25. Вып. 3. С. 270—273.
- Закономерности строения и химизм кристаллов сванбергита из хрусталоносных жил Приполярного Урала // Л. Л. Ширлева, В. В. Буканов, О. Г. Уманова, Д. А. Варламов // *Минералогия месторождений Урала. Тез. докл. регион. совещ.*, т. 2. Свердловск, 1990. С. 157.
- Казицын В. И. Сванбергитизация — новый тип околорудного изменения // *Докл. АН СССР*. 1965. Т. 161. № 2. С. 440—443.
- Кашкай М. А. Группа алунита и его структурных аналогов // *ЗВМО*. 1969. Вып. 2. С. 150—165.
- Кузнецова С. В., Геворкян С. В., Петрунина А. А. Сванберgit из Новодмитриевского свинцово-цинкового рудопроявления в северо-западном Донбасе // *Минералогия осад. образ.*, вып. 3. Киев: Наукова думка, 1976. С. 46—50.
- Литошко Д. Н., Буканов В. В. Лазулит севера Урала // *ЗВМО*. 1989. Вып. 1. С. 35—41.
- Лукашина М. И. Сванберgit в бокситах Каменского района на Среднем Урале // *ЗВМО*. 1959. Вып. 5. С. 586—591.
- Минералогические таблицы. Справочник* / Е. И. Семенов, О. Е. Юшко-Захарова, И. Е. Максимюк и др. М.: Недра, 1981. 399 с.
- Никитина Е. И., Берзина А. П., Кузнецова И. К., Сотников В. И. О сванбергите в Горном Алтае // *Докл. АН СССР*. 1963. Т. 149. № 4. С. 942—944.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. С. 547.
- Рипп Г. С., Канакин С. В. Фосфатные минералы в метаморфизованных высокоглиноземистых породах Ичегуйского проявления (Забайкалье) // *Докл. РАН*. 1998. Т. 359. № 3. С. 223—225.
- Силаев В. И., Филиппов В. Н. Микроминералы и микроминеральные парагенезисы в зонах вторичного гипергенно-инфильтрационного обогащения как новая филогеническая проблема // *Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар*, 1999. С. 82—94.
- Силаев В. И., Филиппов В. Н., Соколин М. Ю. Галогенсульфиды меди в марганцевых палеолатеритах как результат гипергенной перегруппировки вещества // *Докл. РАН*. 1999. Т. 386. № 6. С. 813—817.
- Сомина М. Я., Булах А. Г. Флоренсит из карбонатитов Восточного Саяна и некоторые вопросы химической конституции группы крадаллита // *ЗВМО*. 1966. Вып. 5. С. 537—550.
- Справочник по геохимии* / Г. В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошников, В. Г. Прохоров. М.: Недра, 1990. 480 с.
- Флейшер М. *Словарь минеральных видов*. М.: Мир, 1990. 206 с.
- Швецова И. В., Лихачев В. В., Ширлева Л. Л. Стронциевый алюмофосфат в бокситоносной коре выветривания полевошпатовых метасоматитов на Среднем Тимане. *Минералогия Тиманско-Североуральского региона. Сыктывкар*, 1989. С. 17—26.
- Юдович Я. Э., Швецова И. В., Козырева И. В. Малдинский феномен // *Минерал*. 1999. № 1. С. 17—20.
- Figueiredo Comes C. S. On a Sr and Al basic phosphate-sulphate close to swanbergite, occurring in a Portuguese bauxitic clay // *Mem. Noticias Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra*. 1968. Vol. 66. P. 29—39.
- Fijal J., Nies M. Swanbergite from the Radjou iron ore deposit (Syria) // *Miner. Polonica*. 1977. Vol. 8. P. 69—73.
- Ygeberg E. R. Swanbergite from Horrsjoberg // *Arkiv Kemi. Miner. Geol*. 1945. Vol. 20A (4). P. 1—17.
- Jambor J. E. Nomenclature of the Alunite Supergroup // *Canad. Miner*. 1999. Vol. 37. P. 1323—1341.
- Kato T. The crystal structures of goyazite and woodhouseite // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh*. 1971. P. 241—247.
- Kato T., Miura Y. The cristal structures of jarosite and swanbergite // *Miner. J*. 1977. Vol. 8. P. 419—430.
- Lemmon D. M. Woodhouseite, a new mineral of the beudantite group // *Amer. Miner*. 1937. Vol. 22. N 9. P. 939—948.
- Nickel E. H., Temperty J. E. Arsenoflorencite-(Ce): a new arsenate mineral from Australia // *Miner. Mag*. 1987. Vol. 51. N 361—362. P. 605—609.
- Pabst A. Some computations on swanbergite, woodhouseite and alunite // *Amer. Miner*. 1947. Vol. 32. N 1, 2. P. 16—30.
- Stroffregen R. E., Alpers C. N. Woodhouseite and swanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argilic alteration // *Canad. Miner*. 1987. Vol. 25. N 2. P. 201—211.
- Switzer G. Swanbergite from Nevada // *Amer. Miner*. 1949. Vol. 34. P. 104—106.
- Tavora E. Constantes Reticulares da Harttita. *Anasis da Acad. Brasil. de Cienc*. 1951. Vol. 23. N 1.
- Wise W. S. Solid solution between the alunite, woodhouseite, and crandallite mineral series // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh*. 1975. P. 540—545.

Поступила в редакцию
11 февраля 2000 г.