

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО
КАЛЬЦИЕВЫЙ ЯРОЗИТ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 17 III 1951)

1. В 1932 г. при изучении хромового бейделлита (1) из района Чегет-Лахрана (на р. Малке, Сев. Кавказ) нами в коре выветривания змеевиков были обнаружены светложелтые выделения плотного железо-сульфатного минерала типа ярозита. В 1948 г., вновь посетив те же места, мы отобрали достаточное количество материала и смогли потом произвести его детальное исследование.

Гуммигутово-желтые почти мономинеральные выделения мягкого, хрупкого железного гидросульфата имеют резкие границы, грубо изометрические комковатые или лепешковидные формы (до 3—5 см в поперечнике), хорошо отделяются от вмещающей темно-зеленой хром-бейделлитовой глинистой массы.

Под микроскопом минерал окрашен в светложелтый цвет, сильно агрегатно двупреломляет, обнаруживая при этом тонкозернистое или мелкочешуйчатое строение. $N_g - N_p = 0,015 - 0,020$; $N_m = 1,696 \pm 0,003$ (определено иммерсионным методом). Минерал образует сростки мельчайших зернышек и пластинок размерами 0,001—0,003 мм, не обнаруживающих заметного плекхоизма.

В воде совсем не растворяется, но разлагается соляной кислотой. Химический анализ (см. табл. 1) минерала* показал, что мы имеем дело с новой разновидностью из группы ярозита — с кальциевым ярозитом.

В малкинском минерале очень мало K_2O и Na_2O , и места щелочных ионов здесь частично эквивалентно замещены кальцием, который в

Таблица 1*

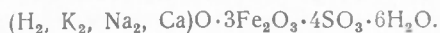
Оксиды	1		2	3	4
	вес. %	моля. числа	вес. %	вес. %	вес. %
SiO ₂	нет	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	2,04	20	—	—	—
Fe ₂ O ₃	42,86	268	49,8	51,8	50,0
Cr ₂ O ₃	0,95	6	—	—	—
FeO	3,18	44	—	—	—
MnO	следи	—	—	—	—
NiO	нет	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—
CaO	1,58	28	5,8	—	—
PbO	следи	—	—	—	—
Na ₂ O	0,64	10	—	—	—
K ₂ O	1,22	13	—	—	—
P ₂ O ₅	нет	—	—	—	—
As ₂ O ₅	следи	—	—	—	—
SO ₃	32,74	409	33,2	34,6	33,3
CO ₂	нет	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ O . . .	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	11,36	631	11,2	13,6	16,7
H ₂ O ⁻	3,25	—	—	—	—
	99,82	—	100,0	100,0	100,0

* 1 — кальциевый ярозит с р. Малки; 2 — кальциоярозит (теоретический состав ярозита с полным замещением Ca → 2Na(K)); 3 — карбоксидерит (теоретический состав; все места K(Na) свободны; одна OH-группа замещена H₂O); 4 — боргстремит (теоретический состав, соответствующий формуле H₂O · Fe₃ · (SO₄)₂ · (OH)₅ · H₂O.

* Выполнен А. С. Трусовой.

значительном количестве входит в состав железного гидросульфата; размеры ионных радиусов такое замещение вполне допускают (R_i равен 1,01 Å для Ca, 0,98 Å для Na, 1,33 Å для K).

Эмпирическую формулу малкинского ярозита, следовательно, можно представить в виде:



Небольшая часть Fe_2O_3 изоморфно замещена Al_2O_3 и Cr_2O_3 .

Имеющаяся в составе минерала FeO не входит в группу RO вследствие большого отличия в ионных объемах, но Fe^{2+} , очевидно, эквивалентно замещает здесь Fe^{3+} ($3Fe^{2+} - 2Fe^{3+}$) подобно тому, как это, например, имеет место в группе фосфатов*. Для нашего ярозита, после связывания всего $R_2^{3+}O_3$ с SO_3 в отношении 3:4, остается еще 17 мол. единиц SO_3 , которые соответствуют 44 мол. ед. FeO , эквивалентным 15 мол. ед. Fe_2O_3 .

2. Как известно, в группе ярозитов калий эквивалентно может замещаться Na, NH_4 , Cs, Rb, Ag, Pb, а $SO_4 - PO_4$ и AsO_4 , давая переходы к гидрофосфатам и гидроарсенатам.

В группу ярозита входит также и карфосидерит, у которого все позиции K остаются свободными, а одна (из шести) OH -группа замещена H_2O .

Природное и искусственно полученное вещество с составом $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ (твердая фаза в системе $Fe_2O_3 - SO_2 - H_2O$) также относится к группе ярозита и соответствует минералу боргстремиту.

Рентгеновское исследование (2) различных ярозитов, а также карфосидерита, боргстремита и искусственного минерала $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ показало, что последние три минерала правильно классифицируются как ярозиты. При этом рентгенограммы, полученные по методу вращения Вайсенберга (Fe -излучение), показали, что ромбоэдрический элемент структуры искусственного минерала (состава боргстремита) содержит одну группу $Fe_3(SO_4)_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ или $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$.

Отсюда следует, что одна молекула H_2O замещает K, а другая становится на место (OH) , сохраняя равновесие зарядов (\pm) в решетке. Такая замена вполне допускается размерами молекулы воды. У карфосидерита одна гидроксильная группа заменяется молекулой H_2O , а позиции K остаются незанятыми.

3. Состав малкинского минерала из группы ярозита, в точном соответствии с его химическим анализом, можно представить следующими компонентами (в мол. %):

а) К-ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_5(OH)$	12,7
б) Na-ярозит	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_5(OH)$	9,8
в) Ca-ярозит	$Ca[Fe_3(SO_4)_2(OH)_5(OH)]_2$	27,4
г) Карфосидерит	$Fe_3(SO_4)_2(OH)_5H_2O$	50,1
		100,0

Очевидно, что при замещении $Ca \rightarrow 2Na$ (K), как и при замещении $Pb \rightarrow 2K$, половина позиций калия в структуре ярозита остается свободной.

В малкинском ярозите за счет вхождения в решетку ионов Ca свободно 13,7% мест калия и за счет присутствия карфосидеритового компонента 50,1%, т. е. почти 65% позиций K в структуре малкинского ярозита свободны.

* Фосфорofilлит $[(Fe^{2+}, Zn)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ и фосфосидерит $[Fe_3^{3+}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ изоморфны, как показали порошковые рентгенограммы, исследованные Штрунцем.

Учитывая незначительную роль (K, Na)-ярозитовых компонентов, значительное количество (около 30 мол. %) Са-ярозитового компонента и большое содержание (50 мол. %) карфосидеритового компонента, исследованный малкинский минерал мы можем назвать кальциевым ярозитом (или кальциевым карфосидеритом).

4. Сниженное у кальциевого ярозита с р. Малки свето- и двупреломление, сравнительно с обычными щелочными ярозитами, связано, очевидно, с его менее плотной структурой, в частности, с незаселенными позициями калия.

На кривой нагревания кальциевого ярозита (см. рис. 1)* сильно выражена низкотемпературная эндотермическая реакция при 90—150° и едва заметна реакция при 210—230°; обе они связаны с удалением адсорбированной воды из небольшой примеси хромового бейделлита в нагревавшейся порции ярозита. При нагревании этого чистого хромового бейделлита в тех же условиях он дает очень слабое постепенное эндотермическое погружение кривой в интервале 450—600°, ясную эндотермическую реакцию при 850—900° и экзотермические реакции около 930 и 1020°.

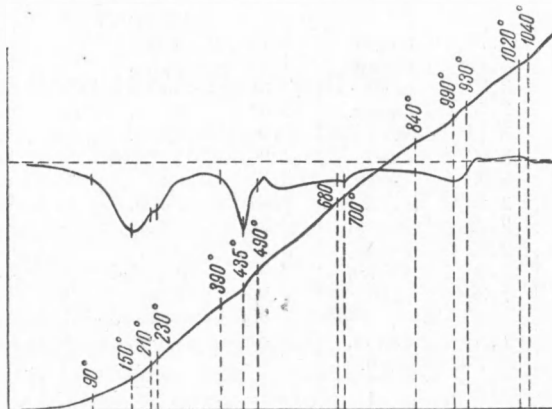


Рис. 1

Резкая эндотермическая реакция при 390—435°, как и у всех других ярозитов (3—5), соответствует выделению конституционной воды из самого кальциевого ярозита, т. е. распаду ОН-групп и разрушению его кристаллической решетки. Взамен последней образуется тончайшая смесь; а) двойных серноокислых солей щелочей и трехвалентного железа, б) сульфата кальция, в) сульфата трехвалентного железа (5).

При дальнейшем нагревании ярозитов около 650° обычно происходит эндотермический распад двойной серноокислой соли щелочей и окисного железа и сульфата трехвалентного железа. Первая реакция дает большой эндотермический эффект, вторая — незначительный. Сульфат кальция (подобно сульфату свинца), очевидно, не дает здесь двойных солей с сульфатом трехвалентного железа, а количество щелочных компонентов в кальциевом ярозите с р. Малки невелико (около 20 мол. %).

Вот почему наш минерал при 680—700° показал незначительную вторую эндотермическую реакцию, резко выраженную у ярозитов с высоким содержанием щелочей.

Сравнение рентгенограмм двух различных ярозитов (см. табл. 2)** показывает, что они явно соответствуют одному и тому же типу, характеризуют минералы одного семейства. Однако между ними имеются отличия, связанные не только с неодинаковым числом интерференционных линий, но и с их довольно равномерным смещением положе-

* Кривая нагревания кальциевого ярозита получена в лаборатории экспериментальной петрографии Института геологических наук АН СССР (1950).

** Рентгеновское исследование кальциевого ярозита было выполнено в рентгеновской лаборатории отдела петрографии осадочных пород Института геологических наук АН СССР (1950).

нием (в пределах 0,04—0,10 Å) в одном минерале сравнительно с другим. Причиной этого, очевидно, является различный химический состав обоих минералов.

Таблица 2*

Межплоскостные расстояния ярозитов (в Å)

№№ дроб. колец	1		2		№№ дроб. колец	1		2	
	d_{hkl}	интенсивн.	d_{hkl}	интенсивн.		d_{hkl}	интенсивн.	d_{hkl}	интенсивн.
1	5,79	средн.	5,79	слаб.	17	1,628	слаб.	—	—
2	5,17	сильн.	4,97	средн.	18	1,56	средн.	—	—
3	3,73	слаб.	3,61	слаб.	19	1,53	сильн.	1,538	средн.
4	3,46	сильн.	3,38	средн.	20	1,50	слаб.	1,500	сильн.
5	3,14	оч. сильн.	3,04	сильн.	21	—	—	1,478	слаб.
6	3,02	слаб.	2,96	оч. слаб.	22	1,44	слаб.	1,43	оч. слаб.
7	2,93	средн.	2,85	слаб.	23	1,398	—	—	—
8	2,59	оч. сильн.	2,51	средн.	24	1,35	средн.	1,34	средн.
9	2,32	сильн.	2,26	сильн.	25	1,26	—	1,25	—
10	2,22	слаб.	2,16	слаб.	26	1,23	слаб.	—	—
11	2,00	сильн.	1,97	оч. слаб.	27	1,20	средн.	1,19	средн.
12	1,98	слаб.	1,968	сильн.	28	1,17	слаб.	—	—
13	—	—	1,938	оч. слаб.	29	1,158	—	1,15	средн.
14	1,84	сильн.	1,81	сильн.	30	1,13	средн.	1,13	—
15	1,736	слаб.	—	—	31	1,11	слаб.	—	—
16	1,680	—	—	—	32	1,09	средн.	—	—

* 1 — кальциевый ярозит с Четет-Лахрана (Сев. Кавказ); 2 — свинцово-калийский ярозит, Бява, Южный Урал (образец получен от Т. Н. Шадлун). В обоих случаях — излучение железное, $2R = 66$ мм, $d = 0,5$ мм, экспозиция 20 час.

Генезис кальциевого ярозита, повидимому, связан с серноокислыми холодными растворами, опускавшимися в зону нонтронитизированных змеевиков и принимавшими участие (вместе с другими природными кислотами) в переносе алюминия и железа, местами застаивавшимися в трещинах и полостях. Растворы эти возникали в условиях поверхностного окисления органической и неорганической (пиритной) серы — в поздний период развития самой коры и, главным образом, уже во время формирования на поверхности коры осадочных (углистых) пород.

Кальциевый ярозит возник здесь в условиях большой бедности окружающих (ультраосновных) пород щелочами. Ассоциация бейделлита и кальциярозита напоминает образование нонтронита и гипса (Старый Крым) ⁽⁶⁾ под влиянием серноокислых вод, действовавших на каолинит и кальцит, или образование монтмориллонита и барита (Хабаз, Малка) среди верхнеюрских брекчированных известняков.

Поступило
1 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. П. Сердюченко, Зап. Минер. об-ва, 2, 376 (1933). ² S. Hendrix, Am. Min., № 6, 773 (1937). ³ Т. Н. Шадлун, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, в. 96, 67 (1948). ⁴ Ф. В. Чухров, ДАН, 72, № 4 (1950). ⁵ J. L. Kulp and H. N. Adler, Am. Jour. Sci., 248, № 7, 475 (1950). ⁶ Д. П. Сердюченко, Старокрымский графитоносный район, 1935, стр. 101.