

—14.34, $c=30.02-30.21$ Å, $Z=3$), отличающемся от аллуайвита вдвое меньшей величиной параметра c и отсутствием центра симметрии. Основной причиной удвоения периода c является наличие в структуре аллуайвита двух типов плоских радикалов — «дисков» $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$ (см. рисунок), — в одном из которых дополнительный Si-тетраэдр ориентирован таким же образом, что и основные тетраэдры «эвдиалитового» кольца, а во втором — в противоположную сторону. Значения a и c ($c/2$) обоих минералов существенно перекрываются, что при общем сходстве дебаграмм аллуайвита и эвдиалита (табл. 2) делает рентгенографический метод недостаточным для их надежной диагностики. Небольшое различие, улавливаемое при визуальном сравнении дебаграмм, заключается в следующем: у титанового аналога в сравнении с циркониевым ячейка несколько сжата по оси a и вытянута вдоль оси c ,³ а значения d большинства соответственных линий порошковой рентгенограммы заметно понижены.

Наличие в изученных образцах четких фазовых границ между аллуайвитом и эвдиалитом указывает на разрыв смесимости между конечными титановыми и циркониевыми членами рассматриваемого ряда. О том же свидетельствуют преимущественно низкая титанистость эвдиалита (TiO_2 1—1.5 мас. %) из его парагенезисов с собственно титановыми минералами (титанитом, лоренценитом и т. п.). Аллуайвит является более поздним по отношению к эвдиалиту и вместе с тем, судя по кристаллооптическим данным, их сростки имеют вполне закономерный гомоосевой характер. Это указывает на значение эпитаксии как важного, если не решающего, условия образования нового эвдиалитоподобного титаносиликата в процессе формирования ультраагпаитовых пегматитов.

Эталонные образцы аллуайвита сданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР, Москва.

Список литературы

- Костылева-Лабунцева Е. Е., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н. и др. Минералогия Хибинского массива / Под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1978. Т. 2. 586 с.
Польшин Э. В., Платонов А. Н., Боруцкий Б. Е. и др. Новые данные о минералах группы эвдиалита // Минер. журн. 1987. Т. 9. № 6. С. 36—48.
Пятенко Ю. А., Воронков А. А. Сравнительная характеристика кристаллохимических функций титана и циркония в структурах минералов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 9. С. 77—88.
Хомяков А. П. Минералогические особенности щелочных пегматитов Хибиноловской провинции // Развитие минералогии и геохимии и их связь с учением о полезных ископаемых. М.: Наука, 1983. С. 66—82.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
(ИМГРЭ)
Москва
Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья (ВИМС)
Москва
Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
22 июня 1989 г.

³ Для 12 детально изученных хибинских эвдиалитов средние значения a и c равны 14.26 и 30.09 Å соответственно (Польшин и др., 1987).

Д. чл. О. К. ИВАНОВ, Л. Л. ШИРЯЕВА, Л. А. ХОРОШИЛОВА, В. Г. ПЕТРИЩЕВА

ХОТСОНИТ — ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ОТКРЫТИЯ И НОВЫЕ ДАННЫЕ (БЛЯВИНСКИЙ РУДНИК НА УРАЛЕ)

При обследовании карьера б. Блявинского рудника осенью 1984 г. одним из авторов (О. К. Ивановым) встречены белые конкреции, оказавшиеся водным сульфатом—фосфатом алюминия, по рентгенограмме идентичным недавно открытому хотсониту (Beukes e. a., 1984).

Блявинское месторождение представляет собой крутопадающее линзовидное тело мощностью до 150 м, прослеженное до глубины 700 м (Роговер, 1939; Шадлун, 1948; Герман-Русакова, 1960, 1962). Колчеданная линза залегает между кварцевыми альбитофирами в лежащем боку и диабазами и спилитами в кровле. На месторождении развита мощная (до 300 м) кора выветривания и зона окисления, сложенная сверху—вниз зонами: окисленных руд мощностью до 40 м с ярозито-дестинезитовой подзоной мощностью до 12 м, зоной выщелачивания мощностью до 4 м и зоной вторичного сульфатно-сульфидного обогащения на глубинах 50—300 м. Для вмещающих пород низов зоны окисления характерны алюминитовые и гипсовые жилы. Месторождение сверху перекрыто меловыми глауконитовыми песчаниками с фосфоритами и палеогеновыми трепелами. Активное взаимодействие сернокислотных вод зоны окисления и фосфоритов привело к формированию зоны сульфофосфатов железа — так называемой дестинезитовой подзоны, в которой был встречен и алюмохалькозидит (Иванов, 1979). В низах этой же подзоны встречен хотсонит. Геологически гипсовые жилки с конкрециями хотсонита располагаются ниже гипсо-алюминитовых и чисто алюминитовых жил.

Хотсонит наблюдается в осыпи восточного борта карьера, обрушившейся с высоты ~70 м, в жилке бесцветного крупнопластинчатого гипса мощностью до 1 см. Минерал образует изометрические по форме или уплощенные конкреции размером от 1—3 до $3 \times 1.6 \times 1$ см (рис. 1). Поверхность конкреций неровная мелоподобная или с сегментарными полосками—бороздками. В изломе некоторых конкреций наблюдается грубая радиально-лучистая отдельность. Иногда это серия сближенных конкреций грубопризматического облика с неровными линейными ограничениями, обусловленными формой стенок трещины, но с общей лепешковидной формой. С поверхности видимых изменений минерала не на-

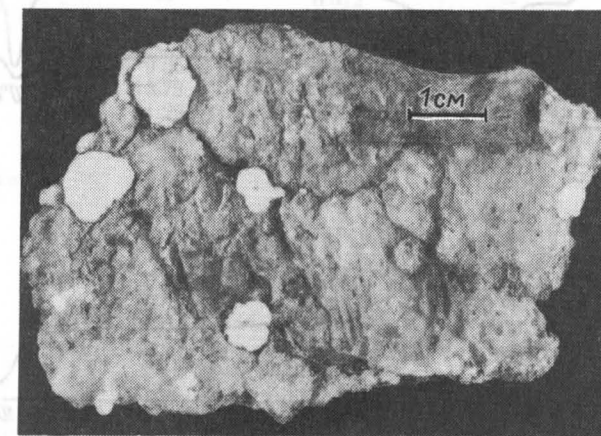


Рис. 1. Гипсовая жила с конкрециями хотсонита. Вид в плоскости жилы.

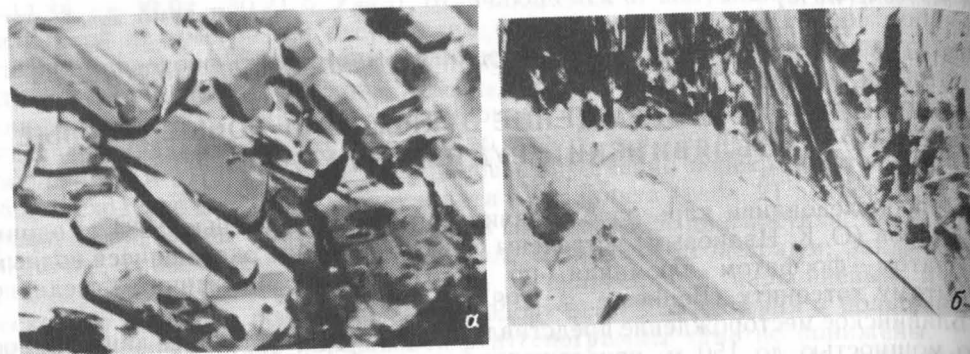


Рис. 2. Кристаллы хотсонита. Электронный микроскоп УЭМ-100.
а — агрегат призматических кристаллов, б — единственный кристалл.

блюдается, кроме слабого ожелезнения (гидрогетитизации) до глубины 1—3 мм. По периферии конкреций фиксируется редкая вкрапленность кристаллов пирита размерами до 1 мм.

Минерал встречается в снежно-белых, чуть палевых, сплошных скрытокристаллических массах с матовым блеском и раковистым землистым изломом. В шлифах и иммерсионных препаратах криптокристаллический. Под электронным микроскопом при увеличении 10 000 различим агрегат идиоморфных кристаллов таблитчатого габитуса (размеры 0.3×0.15 мкм). Грани ровные гладкие (рис. 2, а, б).

Из-за малого размера зерен удалось измерить только средний показатель преломления минерала $N=1.520$. Твердость агрегата около 4 (у хотсонита 2.5). Плотность, определенная уравниванием в смеси бромформа и бензола с последующим определением плотности жидкости на весах Вестфала, 2.129 г/см^3 (у хотсонита $2.060-2.068$).

Полуколичественный спектральный анализ (Институт геологии Коми НЦ УрО АН СССР, мас. %): Al >1.0 , P >1.0 , Si 0.07, Fe 0.04, Mg 0.02, Cu 0.07, Sr 0.07, Ba 0.004, Cr 0.001, Zn 0.007, Ti <0.001 , Mn 0.004. Химический анализ минерала был определен в трех лабораториях стандартными методами (табл. 1). Некоторые различия в составе минерала по анализам из разных лабораторий

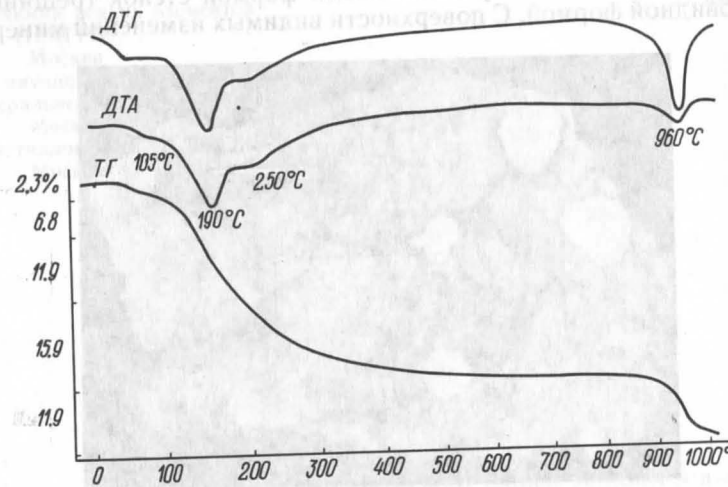


Рис. 3. Термограмма хотсонита.

выявляют завышенное количество H_2O в ан. 2, заниженное P_2O_5 в ан. 1 и завышенное Na_2O в ан. 2. Однако они в целом хорошо рассчитываются на идеализированную формулу: $\text{Al}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограмма минерала практически идентична таковой хотсонита (Beukes e. a., 1984), за исключением нескольких относительно слабых линий (табл. 2). Рентгенограмма индицируется в триклинной сингонии с приведенными для хотсонита параметрами элементарной ячейки (Beukes e. a., 1984): $a_0=11.30(6) \text{ \AA}$, $b_0=11.66(6) \text{ \AA}$, $c_0=10.55(6) \text{ \AA}$, $\alpha=112^\circ 32' (3')$, $\beta=107^\circ 31' (3')$, $\gamma=64^\circ 27' (3')$.

Дифференциальный термический анализ, проведенный В. Г. Петришевой на установке системы Паулик и Эрдеи с навеской 88 мг (рис. 3), характеризуется эндотермическими эффектами при 105, 190, 250 и 960°C и суммарной потерей веса 48.8 % и подтверждает результаты химического анализа. При этом эффект при 105°C связывается нами с выделением H_2O , 190°C — с освобождением высокотемпературной H_2O , 250°C — с потерей групп OH, 960°C — с выделением SO_3 . Термограмма минерала отличается от известной для хотсонита слабой эндотермической реакцией при 105°C и глубоким эндотермическим пиком при 190°C , а также дополнительным эндотермическим пиком при 190°C , а также дополнительным эндотермическим эффектом при 250°C , отсутствующим у хотсонита. У нашего минерала совершенно отсутствуют признаки эндотермической реакции при 520°C , а высокотемпературный эндотермический эффект наблюдается при 960°C , а не при 840°C , как у хотсонита.

ИК-спектры получены на инфракрасных спектрометрах UR-20 и DS-701 JASCO в области $200-4000 \text{ см}^{-1}$ при использовании метода прессования

Таблица 1
Химический состав (мас. %) хотсонита Блявинского рудника и из Южной Африки

Компонент	Блявинский рудник			Южная Африка (Beukes e. a., 1984)
	ан. 1	ан. 2	ан. 3	
SiO_2	0.16	0.24	—	—
TiO_2	0.013	Сл.	—	—
Al_2O_3	39.60	37.26	40.51	39.50
Fe_2O_3	0.18	0.06	0.214	—
FeO	—	0.15	—	—
MnO	—	0.003	—	—
MgO	0.41	0.08	—	—
CaO	0.89	0.56	Не обн.	—
SrO	—	0.012	—	—
Na_2O	Не обн.	0.50	Не обн.	—
K_2O	» »	0.07	» »	—
P_2O_5	9.06	11.46	11.10	9.94
SO_3	13.73	13.23	13.03	16.95
H_2O^+	31.29	23.06 *	29.49 *	33.60
H_2O^-	4.28	11.12	4.91	—
П. п. п.	—	47.41	47.43	—
Нераств. остаток	0.33	—	Не обн.	—
Сумма	99.94	97.80	99.25	99.99
Пересчет на катионы				
Al	5.00	5.00	5.00	11.00
PO_4	0.82	1.06	0.98	1.94
SO_3	1.07	1.08	1.02	2.93
OH	10.40	9.66	10.00	10.00
H_2O^+	5.87	3.58	5.29	16.00
H_2O^-	1.53	4.04	1.71	—

Примечание. Аналитики: В. Н. Мачихина, ИМГРЭ (ан. 1), Р. Г. Малыгина, ИГ КНЦ УрО АН СССР (ан. 2), Т. П. Силантьева, ИГИГ УрО АН СССР (ан. 3). Значения H_2O^+ , отмеченные звездочкой *, определены из п. п. п. путем вычитания SO_3 и H_2O^- .

Результаты расчета рентгенограмм хотсонита Блявинского рудника и из Южной Африки

Обр. М-670			Хотсонит (Beukes e. a., 1984)			Обр. М-670			Хотсонит (Beukes e. a., 1984)		
<i>I</i>	<i>d/n</i>		<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>		<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>
100	10.02		100	10.05	010	2	2.60		1	2.58	224
70	8.43		40	8.45	111	15	2.55		1	2.56	042
15	7.81		—	—	101	2	2.50		—	—	430
3	7.00		—	—	110	3	2.47		1	2.47	213
2	6.12		1	6.13	011	8	2.42		1	2.41	411
3	5.48		1	5.48	111	10	2.33		1	2.34	241
50	5.21		10	5.20	112	6	2.31		1	2.32	204
15 ш	5.00		10	5.01	{111 020}	5	2.27		1	2.28	232
			2	4.97		2	2.24		1	2.25	344
20	4.77		2	4.77	201	4	2.22		1	2.23	351
80	4.64		20	4.63	102	1	2.17		1	2.17	511
60	4.43		10	4.43	220	2	2.13		1	2.14	520
20	4.34		7	4.347	212	7	2.10		1	2.11	510
20	3.91		7	3.91	012	1	2.05		1	2.06	414
40	3.67		10	3.67	211	3	1.984		1	2.01	—
10	3.61		2	3.62	211	7 ш	1.941				
30	3.46		6	3.46	121	3	1.866		+19 слабых линий до 1.368		
10	3.29		1	3.30	223	1	1.841				
15	3.14		3	3.13	332	10 ш	1.779				
25	3.08		2	3.08	311	6 ш	1.584				
3	2.97		1	2.97	302	1	1.534				
8	2.87		2	2.87	241	2	1.526				
6	2.82		2	2.83	122	1	1.494				
2	2.75		1	2.75	222	3 ш	1.461				
4	2.68		1	2.68	341						

Примечание. Условия съемки: ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$, 25 кВ, 20 мА, 1 град/мин, внутренний стандарт — Ge, аналитик Л. А. Хорошилова.

К настоящему времени описано несколько основных водных сульфатфосфатов алюминия (Be-Abeledo e. a., 1968, Beukes e. a., 1984). Наш минерал заметно отличается от известных сульфатфосфатов алюминия по химическому составу, физическим свойствам, плотности, термограммам и ИК-спектрам. В то же время рентгенограмма минерала идентична таковой хотсонита (табл. 2). Упрощенная формула хотсонита из Южной Африки близка к составу блявинского минерала. Различия в соотношении PO_4 и SO_4 невелики, но трехкратный анализ нашего минерала в разных лабораториях и чистота его мономинеральной фракции свидетельствуют о надежности приводимой нами формулы минерала. Не исключено, что южноафриканский хотсонит содержал примесь захерита или какого-нибудь сульфата, чем объясняются и остальные его особенности.

Положение блявинского хотсонита в низах коры выветривания и приуроченность к гипсовым жилам, которые в верхних частях месторождения сменяются аллювиальными, свидетельствует о гипергенном происхождении минерала. Можно предполагать, что воздействие сернокислотных вод, формировавшихся при окислении сульфидов колчеданных руд на перекрывающие Блявинское месторождение меловые фосфориты, привело к миграции фосфора в низы коры выветривания, взаимодействию с глиноземсодержащими растворами, образующимися при воздействии сернокислотных вод на вмещающие вулканы, и возникновение хотсонита.

с КВг. 1.5 мг вещества смешивались с 800 мг оптически чистого КВг, затем эта смесь растиралась в вибромельнице 1.5 мин. Прессовался диск диаметром 20 мм. Спектры получены также методом суспензии в вазелиновом масле и при температуре жидкого азота в криостате. При интенсивном растирании образца ИК-спектр очень сильно изменяется, полосы поглощения уширяются и вместо четырех интенсивных полос поглощения в области валентных колебаний появляется одна широкая. Аналогично изменяются полосы поглощения и в области деформационных колебаний. Как и у всех минералов этой группы, на ИК-спектрах данного образца наблюдается в области валентных колебаний тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$ 900—1200 cm^{-1} четыре хорошо разрешенные полосы поглощения: 940, 1012, 1080 и 1132 cm^{-1} . Область поглощения 200—800 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям тетраэдров, связям анион—кислород и анион—группы ОН. Полосы поглощения в области 3000—3650 cm^{-1} относятся к валентным, а области 1600—1700 cm^{-1} — к деформационным колебаниям H_2O и ОН. «Водная часть» ИК-спектра минерала похожа на эту область ИК-спектра дестинезита. Хорошо проявляются полосы поглощения гидроксильной группы 3635, 3545 и 3530 cm^{-1} (рис. 4). У дестинезита наблюдается также при 3540 cm^{-1} интенсивная полоса поглощения ОН и ряд хорошо разрешенных и интенсивных полос поглощения воды, совпадающие с валентными колебаниями тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$ схожи с ИК-спектрами сванбергита и гинсдалита. Все эти минералы имеют в этой области четыре хорошо разрешенные полосы поглощения.

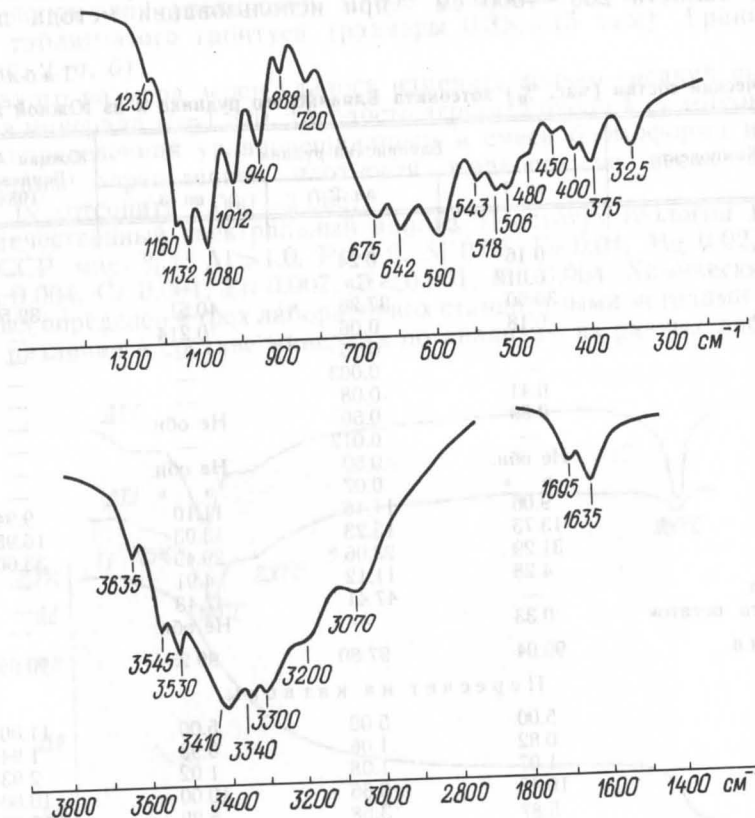


Рис. 4. ИК-спектр хотсонита.

Снят в криостате при температуре жидкого азота (1.5 мг вещества запрессовывались в диск размером 20 мм с 800 мг КВг).

- Герман Л. Д. Некоторые минералы зоны окисления Блявы // Кора выветривания. М.: Изд. АН СССР. 1960. № 3. С. 117—145.
 Герман-Русакова Л. Д. Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале. М.: Тр. ИГЕМ. Вып. 68. 1962. 127 с.
 Иванов О. К. Цинксодержащий алюмохалькосидерит — первая находка в СССР // ЗВМО. 1979. Вып. 6. С. 701—704.
 Роговер Г. Б. Медноколчеданное месторождение Блява. М.: ГОНТИ. 1939. 169 с.
 Шадлун Г. Н. Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале // Тр. ИГН АН СССР. 1948. Вып. 96. 102 с.
 Beukes G. J., Schoch A. E., Van der esthuizen W. A., Bok L. D. C., de Bruyen H. Hosonite, a new hydrated aluminium-phosphate from Pofader, South Africa // Amer. Miner. 1984. N 9—10. Vol. 69. P. 979—983.
 De Abeledo M. E. J., Angelelli V. and de Benyaear M. A. R. Sanjuanite, a new hydrated basic sulphate-phosphate of aluminium // Amer. Miner. 1968. Vol. 53. N 1—2. P. 1—8.

ИГИГ УрО АН СССР
 Свердловск
 ИГ КНЦ УРО АН СССР
 Сыктывкар

Поступила в редакцию
 13 февраля 1989 г.

ДИСКУССИИ, КРИТИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

УДК 548.3

© 1990 г.

Д. чл. В. И. ЛЕБЕДЕВ

ЧТО МНИМОЕ И ЧТО ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЕ В СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ?

В ЗМВО опубликована статья В. С. Урусова (1989) «Мнимое и действительное в современной кристаллохимии», которая начинается так: «Больше десяти лет тому назад была дана аргументированная критика (Белов и др., 1977) так называемой „новой кристаллохимии“, в основе которой лежит пересмотр системы радиусов ионов (Лебедев, 1969а). . . Однако, по всей видимости, наша критика оказалась неубедительной для автора новой концепции В. И. Лебедева, который до сих пор продолжает активную пропаганду этих идей (Лебедев, 1975, 1978б, 1981, 1985а, 1985б, 1986, 1987, 1988; Лебедев, Боголепов, 1979; Лебедев, Медведев, 1979). Поэтому возникла потребность вновь повторить уже известные и привести новые аргументы против попыток коренной перестройки фундамента классической кристаллохимии. . .».

Читая эти строки, следует отметить, что эта критика действительно оказалась неубедительной, о чем свидетельствует ответная статья (Лебедев, 1978а). К сожалению, новая критическая статья В. С. Урусова (1989) в значительной мере повторяет позиции и некоторые аргументы статьи Н. В. Белова и др. (1977) и не касается ряда данных на нее ответов, а частью ставит их вновь.

После вводных замечаний В. С. Урусов излагает историю расчетов различных систем радиусов. При этом сразу проявляется ясная тенденция доказать большую фундаментальность гольдшмидто-паулингских представлений о размере частиц, слагающих гетероатомные соединения и о ионной природе химических связей. При этом для кислорода принимается невозможное для него состояние в виде O^{2-} с радиусом 1.32 А. Вместе с тем объективно излагается размерная суть систем радиусов У. Брега (1920) и Дж. Слейтера (Slater, 1964а).¹ В результате дается заключение: «Таким образом, если говорить только о суммах или разностях радиусов (т. е. межатомных расстояниях или их разностях), то различные системы радиусов имеют незначительные преимущества одна перед другой». Однако предвзято это заключение, В. С. Урусов пишет: «Единая шкала радиусов, предложенная Дж. Слейтером, и близкая к ней система ионно-атомных радиусов В. И. Лебедева (1969а) могут быть использованы для предсказания межатомных расстояний в кристаллах разного типа, хотя и с довольно большой погрешностью, в среднем ± 0.12 А, по мнению Дж. Слейтера» (Урусов, 1989).

Анализируя эти положения, следует иметь в виду, что первоисточником представлений о размерах эффективных ионных радиусов В. М. Гольдшмидта является работа И. А. Вазештерны. Однако анализ подхода Вазештерны, как это было показано А. А. Левиным и соавторами (1969, с. 205), не является доказательным: «Вазештерна определил значения ионных радиусов по существу, полагая, что все поляризующие электроны принадлежат анионам. Однако легко видеть, что другое предположение привело бы к обратной оценке». Значит, Вазештерна мог доказать, что крупными являются катионы, а малыми — анионы. К сказанному следует добавить попытку В. С. Урусова (1989) подкрепить вывод Вазештерны, даваемый им в табл. 1. Приводя в первом столбце значения орбитальных радиусов (по Дж. Слейтеру) для Na^+ 0.278, F^- 0.369, K^+ 0.592, Cl^- 0.742 и т. д.,

¹ Здесь важно отметить, что в статье Н. В. Белова и соавторов (1977, с. 139) написано: «Дж. Слейтер рассмотрел соотношение между ионными и атомными радиусами и показал, что первые являются по существу „Радиусами отталкивания“, а вторые — „Радиусами связывания“». Систему первых и защищает В. С. Урусов.