

© В. Ф. САЛТЫКОВ

ГИДРОБАЗАЛЮМИНИТ ИЗ ГЛИН СРЕДНЕГО АПТА (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

V. F. SALTYKOV. HYDROBASALUMINITE FROM CLAYS OF THE MIDDLE APTIAN
(SARATOV REGION)

Саратовский государственный университет, геологический факультет,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: dekanat@geol.sgu.ru

Resampling and the study of material by diffractometric, thermogravimetric, chemical and optical methods have shown that the 'paraluminite', discovered by P. P. Pilipenko in 1927, turn out to be hydrobasaluminite. X-ray characteristics of the mineral and its dehydrated variety (basaluminite) are well corresponding to the most complete data provided by T. Clayton (1980). Contrary to the crystallization water amounts accepted in the reference books (5 molecules), combined results of the thermal and chemical analysis proved basaluminite to comprise 4 water molecules, and hydrobasaluminite — 14 molecules. Natural samples represent basaluminite and metabasaluminite mixtures with hydrobasaluminite admixtures. Schemes of the minerals dehydration are given. Established consequence of the mineral-forming (gypsum — aluminium sulfates — allophane) is caused by the gradual binding of sulfate ion and simultaneous increase of pH in the initially sulfurous solutions.

Введение. Сульфаты алюминия, в том числе и гидробазалюминит и базалюминит, впервые обнаруженные английскими геологами Ф. А. Банистером и С. Е. Холлингвортом (Bannister, Hollingworth, 1948; Hollingworth, Bannister, 1950), изучались многими исследователями. С не меньшим правом к первооткрывателем данных минеральных видов следует отнести и П. П. Пилипенко (1927), который среди изученных сульфатов различных металлов в районе Саратова (Поволжье, Россия) выделил паралюминит, соответствующий по химическому составу гидробазалюминиту. Лишь скромные аналитические возможности, прежде всего отсутствие рентгеновского анализа, не позволили ему обосновать открытие нового минерала. Выполненное автором статьи дополнительное опробование и изучение собранного каменного материала с применением различных методов исследования показало соответствие ранее выделенного паралюминита гидробазалюминиту или его дегидратированной разновидности — базалюминиту.

Аналитические исследования проводились в лабораториях геологического факультета Саратовского университета: оптические наблюдения выполняла А. Ф. Черняева, химический анализ производился весовым методом И. П. Гудошниковой, термогравиметрический и рентгеновский анализы выполняли В. Г. Семенова и А. Н. Калинкин, электронно-микроскопические снимки были сделаны Н. А. Суэтновой.

Геологическая позиция и методика отбора образцов. Район находки расположен на правом берегу Волги, вблизи Саратова, где в обрыве юго-западного склона Соколовой горы встречаются темно-серые алевритовые глины среднего апта, содержащие до 15 % примеси кварца. По результатам дифрактометрического анализа, пелитовая фракция состоит из смектита (70—75 %), хлорита (15—20 %) и гидрослюды (до

10 %). Внутри глин наблюдаются многочисленные карбонатные стяжения длиной 1—3 м и мощностью до 1 м, окрашенные гидроксидами железа в буроватый цвет. По составу они отвечают окварцованныму известняку и содержат 70—75 % кальцита, 3—5 % сидерита, 12—15 % кварца и примесь гидрослюды. В глинах часто встречаются мелкие гнезда и линзовидные прожилки, выполненные кальцитом в ассоциации с гипсом, ярозитом и гётитом, вследствие чего они иногда имеют выщелоченный вид и содержат реликты пирита.

Вокруг карбонатных стяжений наблюдается сульфатная оторочка мощностью до 0.5 м. В зоне непосредственного контакта карбонатов и глины развит гипс. На поверхности стяжения различаются его многочисленные мелкие шестоватые кристаллы, замещающие кальцит, но с удалением от центра стяжений они становятся крупнее и приобретают пластинчатый облик. Именно среди пластинчатых кристаллов гипса и размещаются гнезда размером 10—20 см, сложенные белыми гидробазалюминитом и базалюминитом. На выветрелых поверхностях они представляют собой порошковатую массу, которая в более глубоких частях гнезд приобретает плотный глиноподобный облик. Это связано с дегидратацией гидробазалюминита в условиях дневной поверхности (Hollingworth, Bannister, 1950). Учитывая способность гидробазалюминита быстро (в течение 30 мин) терять некоторое количество своей структурной воды (Tien, 1968; Sunderman, Beck, 1969), образцы отбирались из глубоких, наиболее увлажненных участков гнезд, сразу помещались в бюксы, заполненные водой, и хранились там до начала выполнения аналитических работ. Такие меры предосторожности позволили получить информацию о минерале в его первоначальном виде, а также в процессе его дегидратации.

После извлечения образца из бюкса на его подготовку к анализу затрачивалось не более 2—3 мин, так что время, в течение которого минерал находился в атмосфере с влажностью менее 100 %, сводилось к минимуму. В период дифрактометрической съемки образец был в насыщенном водой состоянии, что позволило получить отражения, присущие именно гидробазалюминиту. Одним из наиболее эффективных способов сохранения постоянной влажности пробы оказалось использование вазелинового масла (Hollingworth, Beck, 1969), для чего кусочек минерала растирался в его небольшом количестве. В этом случае гидробазалюминит надежно защищался от дегидратации в течение 70—80 мин, что позволило при скорости съемки 1° в мин получить спектр в диапазоне 2Θ до 65°. Затем тот же образец растирался до порошка, высушивался на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего производился тот или иной вид анализа. Благодаря такому методическому приему удалось проследить изменение дифракционной картины химического состава гидробазалюминита в ходе гидратации, изучить поведение минерала при нагревании.

Гидробазалюминит слагает плотную скрытокристаллическую массу белого цвета с раковистым изломом. Под микроскопом с трудом различаются сростки, состоящие из ромбовидных кристаллов (рис. 1, а), показатель преломления которых изменяется в пределах 1.46—1.47 и быстро увеличивается по мере гидратации минерала. Его твердость по шкале Мооса составляет 2—2.5, что согласуется с результатами других исследователей. Плотность минерала не определялась. По литературным данным, она изменяется от 1.86 до 2.01 г/см³ (Hollingworth, Bannister, 1950; Sunderman, Beck, 1968).

Базалюминит образует более рыхлую, порошковатую массу, состоящую из тех же сростков ромбовидных кристаллов с показателями преломления N_p 1.515—1.518 и N_g 1.528—1.530, которые сохраняют свою величину неопределенно долгое время. В электронном микроскопе видны пластинчатые кристаллы с углами между сторонами ромбов, равными 68 и 112° (рис. 1, б), что хорошо согласуется с данными, приводимыми в работе (Tien, 1968) — 65.5 и 114.5°. Размеры кристаллов варьируют от 1 до 5 мкм. По литературным данным, плотность минерала изменяется от 2.0 до 2.28 г/см³, но чаще всего встречаются значения 2.10—2.12 г/см³ (Hollingworth, Bannister, 1950; Гладковский, Руднова, 1964; Tien, 1968).

Дифрактометрические данные. В связи с тем что наиболее надежным методом идентификации сульфатов алюминия является рентгенография, рассмотрим сначала

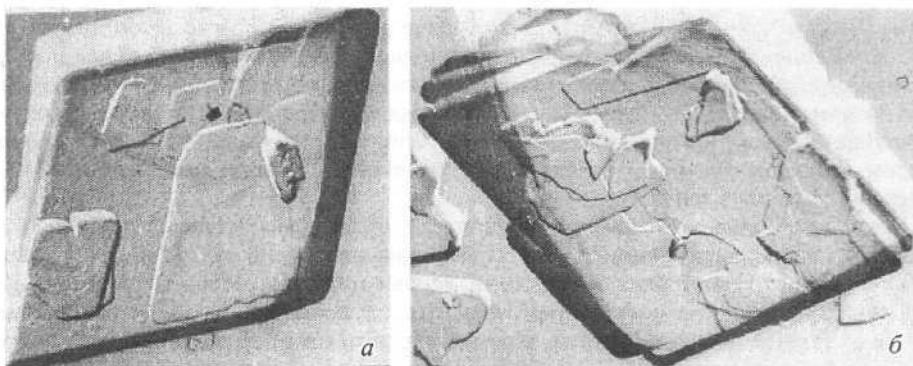


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки базалюминита: *а* — сростки кристаллов (увеличение 13 000); *б* — единичный кристалл (увеличение 50 000).

Fig. 1. Electron microphotographs of basaluminite: *a* — packets of crystals ($\times 13\,000$ magnified); *b* — a single crystal ($\times 50\,000$ magnified).

полученные данные (табл. 1). Для сравнения используем рентгеновские характеристики гидробазалюминита и базалюминита, опубликованные Т. Клейтоном (Clayton, 1980), который впервые индицировал рефлексы минералов на основе предположения о моноклинной симметрии ячейки на основе электронографических исследований. До этого в литературе господствовало представление о гексагональной сингонии минералов (Hollingworth, Bannister, 1950), подвергавшееся сомнению в связи с особенностями морфологии кристаллов и рентгеновских спектров (Tien, 1968). Обзор литературных источников показал, что многие исследователи при изучении гидробазалюминита и базалюминита или использовали не вполне чистый материал, содержащий примеси других сульфатов алюминия, или применяли методические приемы, не предохраняющие гидробазалюминит от естественной потери структурной воды, вследствие чего изучение минерала проводилось на неизвестной стадии его дегидратации. В этом отношении данные, полученные Т. Клейтоном, являются наиболее надежными. Их сопоставление с нашими результатами показывает почти полную идентичность рентгенограмм, чего нельзя сказать о других опубликованных рентгеновских спектрах.

Сравнение дифрактометрических характеристик обоих минералов показывает следующее. Гидробазалюминиту свойствен лишь весьма сильный базальный рефлекс 001 (12.59—12.6 Å), интенсивность остальных отражений не превышает 10—12 по 100-балльной шкале, причем они выражены не всегда четко, особенно в высокоугловой области спектра. У базалюминита кроме сильного базального межплоскостного расстояния 001 (9.36—9.35 Å) появляются еще рефлексы с интенсивностью 10—27 баллов. В спектре этого минерала явно больше линий по сравнению с гидробазалюминитом и выраженность их более четкая даже в области больших углов. Все это указывает на возрастание совершенства структуры минерала при его дегидратации. Именно такое характерное смещение в сторону больших углов большинства рефлексов и особенно рефлекса 001 позволяет надежно идентифицировать оба минерала даже в смеси друг с другом, что важно для установления следовых количеств гидробазалюминита, часто присутствующего в центральных частях крупных зерен базалюминита (Hollingworth, Bannister, 1950).

Процесс дегидратации протекает достаточно быстро. Кинетику его изучали П. Л. Тин (Tien, 1968), Дж. А. Сандерман и С. В. Бек (Sunderman, Beck, 1969), показавшие, что в течение 20—25 мин базальный рефлекс 12.60 Å постепенно убывает по интенсивности вплоть до полного исчезновения с одновременным появлением пика 9.36 Å и увеличением его интенсивности. К аналогичным выводам приходит и Т. Клейтон (Clayton, 1980). Наши наблюдения подтверждают указанный временной

Таблица 1

Порошковые дифрактограммы гидробазалюминита и базалюминита

Powder diffraction data for hydrobasaluminite and basaluminite

Гидробазалюминит					Базалюминит				
T. Clayton (1980)			настоящая статья		T. Clayton (1980)			настоящая статья	
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>	<i>d, Å</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i>	<i>d, Å</i>
001	100	12.590	100	12.556	001	100	9.360	100	9.349
110	3	8.080	3	8.058	110	2	7.820	2	7.816
011	1	7.810	1	7.807	2̄01	6	7.320	5	7.302
1̄1̄1	2	7.620	1	7.615	011	7	6.840	10	6.810
002	10	6.300	8	6.308	2̄1̄1	13	5.910	12	5.906
111	3	6.210	3	6.174	210	8	5.320	10	5.315
2̄1̄1	9	5.910	6	5.898	111	5	5.220	6	5.215
210	3	5.670	1	5.666	020	6	5.000	3	5.005
1̄1̄2	4	5.620	2	5.609	2̄1̄2	20	4.723	15	4.720
012	8	5.330	7	5.315	002	27	4.681	25	4.676
201	10	5.260	8	5.271	1̄2̄1	5	4.536	10	4.536
020	1	5.000	1	5.005	3̄1̄1	5	4.418	6	4.413
120	11	4.690	8	4.685	012	5	4.242	7	4.230
1̄2̄1	1	4.600			2̄2̄1	2	4.135	2	4.137
112	3	4.510	2	4.506	211	5	3.924	5	3.924
2̄03	1	4.420			121	5	3.870	7	3.867
003	9	4.205	7	4.203	2̄03	10	3.687	14	3.681
310	3	4.169	1	4.159	4̄01	5	3.617	6	3.625
2̄21	3	4.127	1	4.414	2̄1̄3	5	3.464		
220	1	4.044	1	4.032	4̄1̄2	9	3.445	12	3.440
202	11	3.960	7	3.952	4̄1̄1	4	3.440		
013	4	3.877	4	3.879	130	4	3.224	4	3.220
4̄01	11	3.681	10	3.675	1̄31	1	3.184	2	3.184
3̄21	1	3.523			031	4	3.142	3	3.138
4̄1̄1	4	3.472	4	3.466	311	3	3.079	3	3.068
400	1	3.437			122	3	3.020	2	3.015
3̄22	2	3.404	1	3.404	4̄22	4	2.957	3	2.953
1̄04	1	3.361	1	3.353	212	5	2.923	5	2.919
031	3	3.218	2	3.214	2̄3̄2	8	2.835	6	2.831
4̄1̄3	1	3.192			5̄1̄3	10	2.720	10	2.718
004	2	3.152	1	3.151	3̄3̄2	4	2.692		
3̄23	3	3.094	2	3.079	420	5	2.660	4	2.658
321	4	3.061	4	3.058	2̄1̄4	3	2.625	2	2.617
2̄31	2	3.033	1	3.030	4̄1̄4	2	2.595	1	2.591
230	1	3.000	1	2.996	5̄22	2	2.554	1	2.551
4̄04	3	2.948	1	2.946	040	2	2.502	1	2.500
411	1	2.910			5̄21	6	2.464	6	2.460
					3̄3̄3	4	2.440	5	2.442
					2̄2̄4	2	2.390	2	2.390
					331	3	2.321	3	2.320
					421	7	2.300	5	2.298

Таблица 1 (продолжение)

Гидробазалюминит					Базалюминит				
T. Clayton (1980)			настоящая статья		T. Clayton (1980)			настоящая статья	
<i>hkl</i>	<i>T</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
					1̄42	10	2.275	12	2.272
					520	3	2.245	2	2.240
					4̄05	3	2.209		
					6̄23	7	2.195	9	2.193
					4̄15	1	2.157		
					402	2	2.133	2	2.129
					2̄34	2	2.108	3	2.109
					434	3	2.092	2	2.093
					6̄24	3	2.072	4	2.070
					303	4	2.037	6	2.038
					6̄15	1	1.997	1	1.998
					2̄25	3	1.964	4	1.964
					204	12	1.888	15	1.887

Примечание. Дифрактометр ДРОН-3, Си-излучение, Ni-фильтр, 16—20 кВ, 8—16 мА, скорость счета 1 град/мин; лаборатория геологического факультета СГУ, аналитик А. Н. Калинкин.

промежуток. Кроме того, экспериментально установлено, что некоторые полярные жидкости (глицерин, спирт) значительно ускоряют процесс дегидратации. Однако на положение рефлексов базалюминита глицерин не оказывает существенного влияния, т. е. удаление воды из структуры минерала происходит необратимо. На электронных снимках гидробазалюминита отчетливо видны пузырьки воды, выделяемой из кристалла под воздействием электронного пучка, что отмечал и Т. Клейтон.

Увеличение интенсивности базальных отражений, принадлежащих изученным минералам, наблюдаемое при съемке ориентированных препаратов, можно рассматривать как еще одно доказательство в пользу предложенной Т. Клейтоном модели моноклинной симметрии, на основании которой им были вычислены параметры элементарных ячеек гидробазалюминита и базалюминита (табл. 2). Сопоставление представленных данных показывает, что при дегидратации гидробазалюминита наиболее существенно (на 19 %) уменьшается параметр *c*, а по осям *a* и *b* изменения весьма незначительные. Сокращение объема элементарной ячейки по нашим вычислениям и по данным Т. Клейтона составляет 26 и 29 % соответственно.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки гидробазалюминита
и базалюминита

Unite cell parameters of hydrobasaluminite and basaluminite

Гидробазалюминит		Базалюминит	
T. Clayton (1980)		настоящая статья	
<i>a</i> , Å	14.911	14.989	14.857
<i>b</i> , Å	9.993	10.010	10.011
<i>c</i> , Å	13.640	13.690	11.086
β , °	112.40	112.95	122.28
<i>V</i> , Å ³	1876.358	1903.693	1386.846
			1356.664

Термогравиметрическая характеристика. Поведение изучаемых минералов при нагревании многими исследователями рассматривается в качестве их важного диагностического признака. Тем не менее в литературе приводятся разноречивые сведения о термических свойствах базалюминита и гидробазалюминита. Сравнение полученных автором термогравиметрических кривых (рис. 2) с опубликованными термограммами показывает, что лишь данные в статьях (Sunderman, Beck, 1969; Clayton, 1980) близки к нашим результатам. Видимо, в ряде работ использовался материал, содержащий примесь алюминия, на что указывает двойной эндоэффект, возникающий при выделении SO_3 при температурах 890 и 940 °C (Tien, 1968). Некоторые исследователи отмечали слабый, но весьма характерный эндотермический пик в области температур 205—215 °C.

Рассмотрим процесс дегидратации гидробазалюминита. Удаление молекулярной воды начинается с момента нагревания образца и протекает весьма интенсивно до температуры 150 °C (максимум пика). Потеря массы составляет 44.5 % (рис. 2). Дегидратация является непрерывной, что хорошо видно на рис. 2, б. Результаты детальных исследований Т. Клейтона очень близки: согласно его данным, в ходе дегидратации теряется 42 % массы, что соответствует, по его мнению, 14 молекулам воды. Некоторый избыток массы в наших образцах обусловлен трудно отделяемыми примесями аллофана, гипса и гётита (см. ниже). Вместе с тем Т. Клейтон выделяет две стадии процесса: первая протекает в интервале до 55 °C с потерей массы, равной 31.4 % (11.3 молекул воды), она является прерывистой, отражая переслаивание гидробазалюминита и базалюминита, что подтверждается дифрактометрией; вторая стадия является непрерывной в интервале температур 55—100 °C с потерей 10.7 % массы или 2.7 молекул воды, она отражает завершение фазового перехода. Следовательно, по мнению Т. Клейтона, процесс дегидратации гидробазалюминита является прерывистым. Эта точка зрения основывается на предполагаемых величинах энергии связи молекул воды в структуре минерала, что должно было бы отражаться на кривой ДТА. Однако экспериментальные данные не подтверждают этого предположения, скорее свидетельствуя о перекрытии областей удаления молекул воды и непрерывности процесса дегидратации.

В целом ясно, что переход гидробазалюминита в базалюминит, четко фиксируемый дифрактометрией, осуществляется через удаление молекулярной воды, количество которой оценивается в 14 молекул, хотя в литературе чаще указывается предел 12—15 молекул. Как будет показано ниже, очевидно, в этот процесс вовлекалась и часть воды, входящей в состав базалюминита. Следовательно, надежно разделить молекулярную воду, принадлежащую обоим минералам, дифференциальным термическим анализом, весьма трудно, в силу чего возникает проблема установления точного количества молекул воды в каждом из минералов.

Начиная с температуры 215 °C происходит выделение воды, соответствующей гидроксильным группам. Потеря массы составляет 4.5 %, а при дальнейшем повышении температуры до 360 °C — 10.5 %. Остаток представляет собой соединение $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. Полное разрушение структуры этого соединения при температуре 940 °C сопровождается выделением SO_3 (12 %) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, согласно изложенной схеме дегидратации, формулу гидробазалюминита можно записать в виде $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, хотя Т. Клейтон указывает на возможность вхождения в структуру минерала от 12 до 15 молекул воды в связи с трудностями экспериментального подтверждения.

Термическое поведение базалюминита подробно изучено Т. Клейтоном, который различал эндоэффекты 121, 157, 202, 344 °C (экзоэффект 940 °C им не рассматривался). Наши данные весьма близки к этим значениям: 125, 150, 205, 350 и 935 °C (рис. 3). Аналогичны и величины соответствующих потерь массы. Процесс дегидратации минерала, по Т. Клейтону, протекает следующим образом: в результате первой эндотермической реакции выделяется 3 молекулы воды, затем при 150 °C еще одна молекула. Гидроксильные группы удаляются при 202 °C (4OH) и 344 °C (6OH). Такой схеме дегидратации соответствует формула минерала $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Подобное написание формулы отличается от приводимой в минералогических справочниках на одну

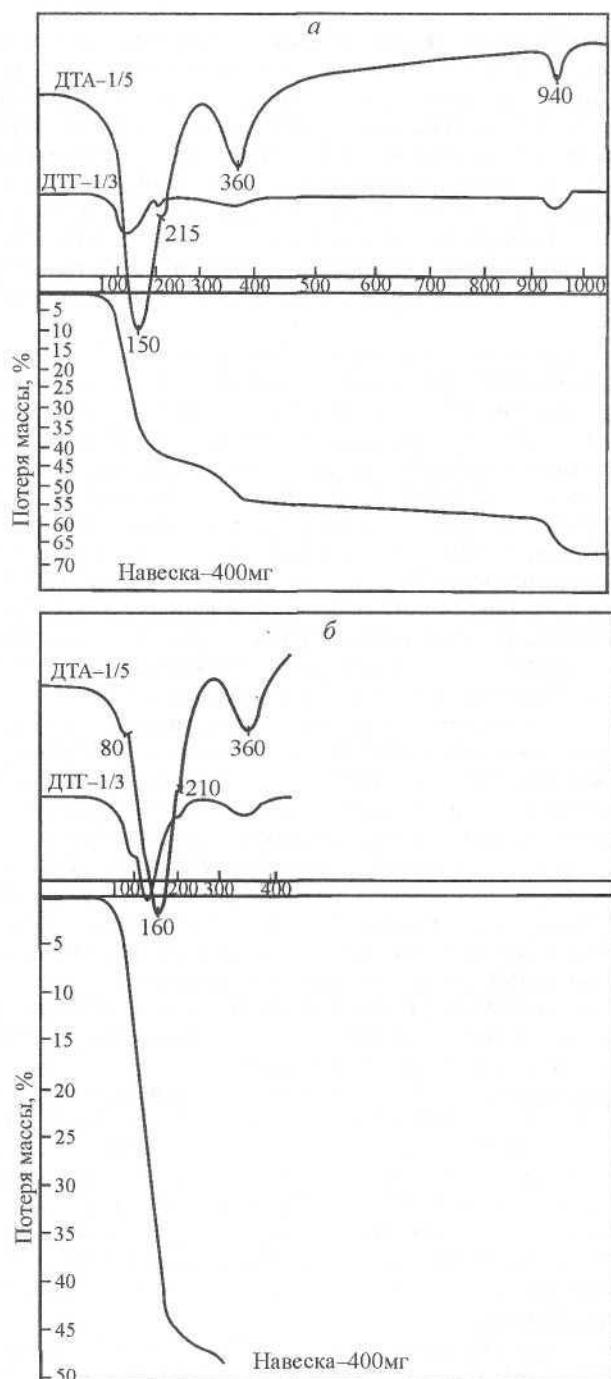


Рис. 2. Термогравиметрические кривые гидробазалюминита (а, б).

На рис. 2 и 3 приведены графики, полученные с помощью дериватографа ОД-102. Скорость нагревания $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мин, низкотемпературная запись образца δ произведена при скорости $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мин, потери массы изображены в увеличенном масштабе.

Fig. 2. Thermo-analytical curves for hydrobasaluminite (a, δ); derivatograph OD-102, heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ per minute. The low-temperature recording of the sample (δ) made at the rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ per minute; the loss of mass is shown in the twice-expanded scale.

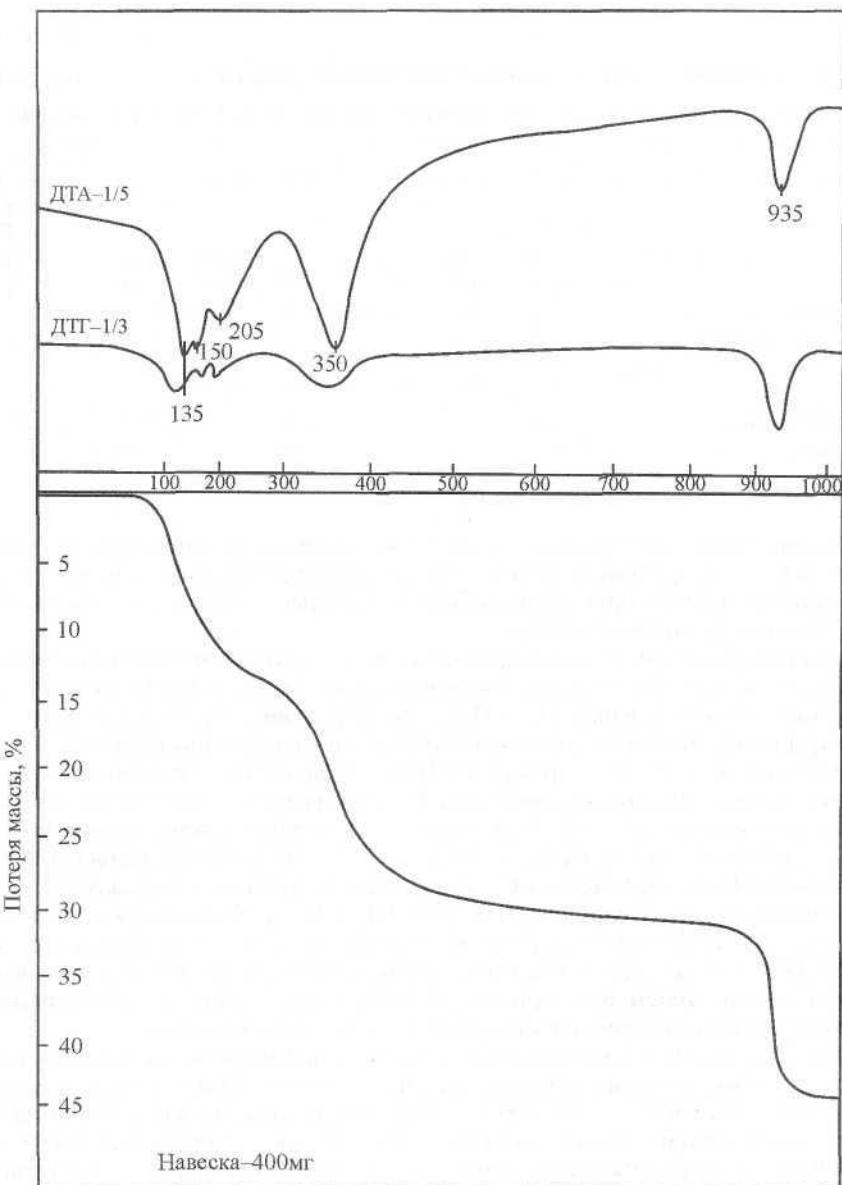


Рис. 3. Термогравиметрические кривые базалюминита.

Fig. 3. Termogravimetry curves for basaluminite.

молекулу воды ($5\text{H}_2\text{O}$). Однако данные Т. Клейтона и наше исследование убеждают в справедливости именно такой формулы минерала. В то же время следует отметить трудности установления равновесия в минеральной системе в связи с перекрытием этапов дегидратации базалюминита, что характерно для многих сульфатов алюминия (Davey et al., 1963). Если по поводу термического разложения базалюминита можно согласиться с мнением Т. Клейтона, что дегидратация минерала не является одноактным событием, а представляет собой ряд прерывистых потерь массы, следующих друг за другом, как следствие различной энергии связи атомных группировок и особенно молекул воды в структуре минерала, то в случае гидробазалюминита почти вся

Таблица 3

Химический состав (мас. %) гидробазалюминита (обр. С-1) и базалюминита (обр. С-2)

Chemical composition (wt %) of hydrobasaluminite (sample C-1) and basaluminite (sample C-2)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Нерастворимый остаток	Сумма
С-1	0.85	32.05	0.05	0.65	12.94	14.40	39.21	—	100.15
С-2	1.00	44.74	0.11	0.72	17.93	20.03	15.44	—	99.97
T. Clayton (1980)	—	44.75	—	0.20	18.10	35.60	0.72	99.37	
П. П. Пилипенко (1927)	—	34.42	2.45	—	13.42	44.60	4.95	99.84	

Теоретические составы минералов									
Гидробазалюминит	32.59				12.78	14.38	40.25	—	100.0
Базалюминит	45.74				17.94	20.18	16.14	—	100.0
Метабазалюминит	54.55				21.39	24.06	—	—	100.0

вода выделяется двумя порциями, причем в низкотемпературной области дегидратация происходит непрерывно. Видимо, это обусловлено обилием воды в структуре, а также присутствием адсорбированных молекул, удаление которых затушевывает действительную картину дегидратации.

Химический состав. В табл. 3 приводятся результаты химических анализов изученных образцов С-1 и С-2, а также содержания оксидов в базалюмините по (Clayton, 1980) и «паралюмините» (Пилипенко, 1927). При сравнении данных бросается в глаза близость концентраций химических компонентов в обр. С-1 и «паралюмините», с одной стороны, и в обр. С-2 и базалюмините по (Clayton, 1980) — с другой. Оптическими наблюдениями в изученных образцах установлены примеси гипса, аллофана и гётита, на основании чего по содержаниям CaO, SO₂ и Fe₂O₃ вычислены количества перечисленных минералов. В обр. С-1 и С-2 они равны 2.0 и 2.2 %, 4.1 и 4.8 %, 0.05 и 0.1 % соответственно. С учетом минеральных примесей, в образце С-1 содержание гидробазалюминита равно 94 %, его состав отвечает формуле $Al_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 14.1H_2O$. В обр. С-2 содержится базалюминит состава $Al_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 4H_2O$ в количестве 86 % и метабазалюминит состава $Al_4(OH)_{10}(SO_4)$ в количестве 6.8 %. При таком пересчете химических анализов наблюдается большая сходимость результатов с данными дифрактометрии и термографии, при этом коэффициенты в формулах минералов близки к целым числам.

Возникает вопрос о правомерности выделения примеси метабазалюминита в образце С-2, так как его присутствие не обосновывается дифрактометрическим анализом. В некоторых работах (Davey et al., 1963) образование метабазалюминита связывается с нагреванием базалюминита до 160 °C. Однако в венгерских бокситах, где этот минерал был найден в ассоциации с бассанитом (Bardossy et al., 1979), температура его кристаллизации едва ли достигала подобной величины. В этой связи авторами допускалось формирование метабазалюминита путем непосредственного осаждения компонентов из водного раствора, хотя они отмечали, что физико-химические причины такого процесса им неизвестны. С другой стороны, согласно экспериментам Дж. Брайдона и С. С. Сингх (Brydon, Singh, 1969), снижение влажности среды, в которой находятся сульфаты алюминия, приводит к тем же результатам, что и повышение температуры. Это означает, что образование метабазалюминита возможно при нормальной температуре, но в условиях уменьшающейся влажности воздуха. Впервые на вероятное формирование метабазалюминита при дегидратации базалюминита, протекавшей при температуре ниже 100 °C, обратили внимание Дж. Сандерман и С. В. Бек (Sunderman, Beck, 1969). Т. Клейтон (Clayton, 1980) прямо указывает на существование примеси метабазалюминита и доказывает, что в интервале 40—90 °C имеет место переход базалюминита в метабазалюминит, хотя полностью этот процесс заканчивается при более высоких температурах.

Учитывая сказанное, можно считать вполне вероятным появление примеси метабазалюминита в обр. С-2, который в порошковатом виде высушивался в течение суток. Если учесть количественное соотношение обеих минеральных фаз, то усредненный состав сульфата алюминия этого образца следует представить как $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 3.66\text{H}_2\text{O}$. П. П. Пилипенко (1927) приводил следующую формулу минерала, названного им паралюминитом: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Ее можно трансформировать в $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и рассматривать соответствующий минерал в качестве частично дегидратированного гидробазалюминита.

Условия образования. Происхождение изученных сульфатов алюминия трактуется исследователями одинаково — они являются продуктами сернокислотного изменения алюмосиликатных пород. При окислении сульфидов возникающая серная кислота выщелачивает алюминий, после чего инфильтрующиеся кислые воды переносят его к геохимическому барьеру, которым зачастую служат карбонаты. Нейтрализация этих вод обуславливает выпадение сульфатов алюминия. В дополнение к этой общепризнанной схеме необходимо обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, наши наблюдения согласуются с мнением А. К. Гладковского и М. Я. Рудновой (1964) о малом пути миграции сернокислых Al-содержащих растворов, который вряд ли превышает первые метры. Во-вторых, хотя многие исследователи отмечали совместное нахождение сульфатов алюминия и гипса, в литературе недостаточно отражена последовательность минералообразования. Сравнение наблюдавших нами и опубликованных взаимоотношений минералов показывает, что всегда непосредственно по карбонату развивается гипс, т. е. происходит связывание сульфат-иона и только потом осаждается сульфат алюминия, причем его количество в несколько раз меньше содержания гипса, являющегося преобладающей фазой в данном парагенезисе.

Совместно с сульфатом алюминия и гипсом на контакте с известняком часто отмечается примесь аллофана. В связи с избирательностью процесса выщелачивания в раствор попадает немного кремнезема, находящегося при низких значениях pH преимущественно в мономерной форме, которая способна образовывать комплексные соединения с серной кислотой состава $\text{SiO}(\text{HSO})_2$ или $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{HSO}_4)$ (Айлер, 1982). Их разрушение при нейтрализации водного раствора приводит к появлению мономерного кремнезема, связываемого в этом случае глиноземом в аллофан или производящего окремнение известняков.

Таким образом, последовательность минералообразования гипс—сульфаты алюминия—аллофан обусловлена постепенным связыванием сульфат-иона с одновременным повышением pH первоначальных сернокислых растворов. При этом в случае отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$, не превышающего величины 0.25, возникает парагенезис с гидробазалюминитом (Салтыков, Калинкин, 1985), а при понижении pH растворов и увеличении отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$ до 0.50 появляется алюминит или в виде единственной фазы, или совместно с базалюминитом и гидробазалюминитом. Такая минеральная ассоциация на контакте пиритсодержащих глин и относительно чистых известняков (но не доломитов или сидеритов) наблюдается повсеместно. Иногда она является наложенной на ранее образованные аллофан-гипситовые породы (Салтыков, 1988), о чем свидетельствуют секущие прожилки, в составе которых доминирует гипс, но присутствуют и сульфаты алюминия. Однако одновременное возникновение последних и гипсита никем достоверно не установлено, хотя в литературе на это имеются указания.

Заключение. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Паралюминит, обнаруженный П. П. Пилипенко, является в действительности гидробазалюминитом или его смесью с базалюминитом. Только слабое развитие аналитической техники не дало возможности этому исследователю стать первооткрывателем нового минерального вида на 20 лет раньше английских геологов.

2. Представленные данные хорошо согласуются с наиболее детальным исследованием Т. Клейтона по рентгенографическим характеристикам гидробазалюминита и

базалюминита, что может служить подтверждением предположения о моноклинной симметрии минералов. Совместное рассмотрение результатов термического и химического анализов свидетельствует о правомерности вывода Т. Клейтона о том, что базалюминит содержит в своем составе 4 молекулы кристаллизационной воды и в нем возможна примесь метабазалюминита. Полученные данные указывают, что в состав гидробазалюминита входит 14 молекул кристаллизационной воды.

3. Кристаллическая структура базалюминита до сих пор не расшифрована. С. Е. Ноллингфорд и Ф. А. Баннистер (Hollingworth, Bannister, 1950) предположили, что в структуре базалюминита группы OH упакованы в двойные гиббситоподобные слои, а SO_4 и H_2O заполняют промежутки в структуре. Т. Клейтон согласился с этой точкой зрения, не отрицая возможности более сложного строения. Учитывая, что сульфаты алюминия являются кристаллогидратами, к решению вопроса можно подойти с точки зрения распределения гидратированных катионных форм Al в растворе в зависимости от pH, что позволяет связать внутреннее строение минералов и их химический состав с условиями формирования. Такой подход продемонстрирован в работе (Салтыков, Калинкин, 1985). Произведенная расшифровка кристаллической структуры алюминита свидетельствует о правомерности такой интерпретации экспериментальных данных (Sabelli, Ferroni, 1978). Этот минерал сложен цепочками $\text{Al}-\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ -кластеров, изолированными SO_4 -тетраэдрами и молекулами воды.

Так как гидробазалюминит образуется в слабокислых и близнейтральных условиях (pH 6—7), когда в растворе доминируют формы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^0$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{OH})_2]^+$, можно записать следующие формулы минерала и его дегидратированных разновидностей: гидробазалюминит $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]_2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]_2[\text{SO}_4]$ или $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, или $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$; базалюминит $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]_2 \cdot [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]_2[\text{SO}_4]$ или $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; метабазалюминит $[\text{Al}(\text{OH})_3]_2[\text{Al}(\text{OH})_2]_2[\text{SO}_4]$, или $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$, или $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Теоретические химические составы минералов приведены в табл. 3.

4. В течение процесса дегидратации гидробазалюминита в первую очередь теряются 10 молекул воды, окружающих атом алюминия в гиббситоподобных слоях структуры, отражая переход к базалюминиту. Дальнейшая дегидратация обусловлена потерей оставшейся молекулярной воды в количестве 4 молекул, знаменуя переход к метабазалюминиту. Обе стадии дегидратации имеют близкие температуры. В связи с тем что дегидратация начинается при низких температурах, можно сделать вывод, что природные образцы являются смесью трех сульфатов алюминия при преобладании базалюминита.

5. Переход гидробазалюминита в базалюминит сопровождается сжатием ячейки по оси *c* при почти неизменных величинах по осям *a* и *b*. Переход алюминита в метабазалюминит сопровождается укорочением ячейки по оси *a*, некоторым удлинением по оси *c*. Такие структурные особенности определяют морфологию кристаллов: ромбовидных у базалюминита и призм у алюминита, формулу которого можно представить в виде $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2][\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2][\text{SO}_4]$. Этот минерал образуется при более высокой концентрации SO_4^{2-} и, следовательно, при более низких значениях pH.

Сопоставление изложенных данных по обоим изученным минералам позволяет представить схему структуры гидробазалюминита в виде каркаса алюминита с двумя гиббситоподобными группировками, соединенными водородными связями, которые являются характерными для рассматриваемых кристаллогидратов сульфатов алюминия. Возможность упаковки ионов OH в гиббситоподобный слой определяется легкой совместимостью параметров *a* и *b* базалюминита и гиббсита: 3*a* (базалюминит) 43.91 Å и 5*a* (гиббсит) 43.42 Å, *b* (базалюминит) 10.0 Å и 2*b* (гиббсит) 10.16 Å; 3*ab* (базалюминит) 439.1 Å и 10*ab* (гиббсит) 441.1 Å². При этом в материнском растворе явно возрастают концентрации катионов Al в различной форме, о чем свидетельствует снижение соотношения алюминия и сульфат-иона в образующихся продуктах.

Список литературы

Айлер Р. К. Химия кремнезема (растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия). М.: Мир, 1982. 416 с.

Гладковский А. К., Руднова М. Я. Выветривание девонских бокситов на Южном Урале // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 3. С. 131—139.

Пилиненко П. П. Сульфаты горы Соколовой у Саратова // Уч. записки СГУ. 1927. Т. 6. Вып. 3. С. 169—179.

Салтыков В. Ф. Аллофан-гипситовые породы Доно-Медведицких дислокаций / Бокситы и другие руды алюминиевой промышленности. М.: Наука, 1988. С. 184—192.

Салтыков В. Ф., Калинкин А. Н. К систематике сульфатов алюминия / Теория и методология минералогии. Тезисы докл. Всесоюз. сов. Сыктывкар: Институт геологии Коми фил. АН СССР, 1985. С. 66—68.

Bannister F. A., Hollingworth S. E. Two new British minerals // Nature. 1948. Vol. 162. N 4119. P. 565.

Bardossy G., Dozsa L., Gecse et al. Bassanit es metabasalumininit a magyarorszagi bauxitban // Foldt, Kozl. 1979. Vol. 109. N 1. P. 111—119.

Brindley G. W. Scarbroite, $Al_5(OH)_{13}CO_3 \cdot 5H_2O$, compared with gibbsite and hydrotalcite // Mineral. Mag. 1980. Vol. 43. N 329. P. 615—618.

Brydon J. E., Singh S. S. The nature of the synthetic crystalline basic aluminium sulphates as compared with basaluminite // Canad. Miner. 1969. Vol. 9. N 5. P. 644—654.

Clayton T. Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset // Miner. Mag. 1980. Vol. 43. N 331. P. 931—937.

Davey P. T., Lukaszewski G. M., Scott T. R. Thermal decomposition of the basic aluminium sulphate $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ // Austral. J. Appl. Sci. 1963. Vol. 14. N 2. P. 137—154.

Hollingworth S. E., Bannister F. A. Basaluminite and hydrobasaluminite, two new minerals from Northamptonshire // Miner. Mag. 1950. Vol. 29. N 208. P. 1—17.

Sabelli C., Ferroni R. T. The crustal structure of aluminate // Acta crystallogr. 1978. B34. N 8. P. 2407—2412.

Sunderman J. A., Beck C. W. Hydrobasaluminite from Shoals, Indiana // Amer. Miner. 1969. Vol. 54. N 9—10. P. 1363—1373.

Tien P. L. Hydrobasaluminite and basaluminite in Cabaniss formation (Middle Pennsylvanian), southeastern Kansas // Amer. Miner. 1968. Vol. 53. N 5—6. P. 722—732.

Поступила в редакцию
20 ноября 2007 г.