

УДК 59(081)
ББК 26я44
В35

Составитель
академик *Э.М. Галимов*

Вернадский В.И.

Собрание сочинений : в 24 т. / В.И. Вернадский ; под ред. академика Э.М. Галимова ; Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского ; Комиссия РАН по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. – М. : Наука, 2013– . – ISBN 978-5-02-038093-6.

Т. 1. Труды первого периода научной деятельности по биогеохимии почв, кристаллографии, радиоактивности (1894–1914) / науч. ред. и сост. академик Э.М. Галимов. – 2013. – 683 с. – ISBN 978-5-02-038094-3 (в пер.).

Предлагаемое Собрание сочинений в 24-х томах включает почти все научные работы В.И. Вернадского, тексты выступлений, дневники и основную часть его эпистолярного наследия. Основу настоящего издания составили тематические выпуски, публиковавшиеся в виде отдельных книг, начиная с 1992 г., в серии «Библиотека трудов академика В.И. Вернадского» Комиссией РАН по разработке научного наследия В.И. Вернадского. В собрание включены также избранные сочинения В.И. Вернадского в пяти томах, изданные Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (тогда АН СССР) в 1954–1960 гг., а также прижизненные и другие издания.

Содержание первого тома охватывает работы, относящиеся к первому периоду научной деятельности В.И. Вернадского (до 1914 г.). Они включают ранние работы ученого по исследованию почв и кристаллографии. В первый том вошли также работы В.И. Вернадского по радиоактивности, выполненные в 1910–1916 гг., и ранние труды по геохимии.

ISBN 978-5-02-038093-6
ISBN 978-5-02-038094-3 (т. 1)

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Комиссия РАН по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского, 2013
© Галимов Э.М., составитель, 2013
© Галимов Э.М., предисловия, 2013
© Редакционно-издательское оформление. Издательство «Наука», 2013

ОБЩЕЕ ПРЕДИСЛОВИЕ К СОБРАНИЮ СОЧИНЕНИЙ В.И. ВЕРНАДСКОГО

Избранные сочинения В.И. Вернадского в 5 томах впервые были изданы в 1954–1960 гг. под редакцией академика А.П. Виноградова, соратника В.И. Вернадского, его заместителя по Геохимической лаборатории, а затем директора Института геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского. Избранные труды включали несколько изданных к тому времени монографий В.И. Вернадского. Однако обширное научное наследие ученого оставалось рассеянным в многочисленных журналах, отдельных изданиях, документах и просто в рукописях.

В 1965 г. была опубликована монография В.И. Вернадского «Химическое строение биосферы Земли и ее окружения», над которой он работал в последние годы жизни и оставил неоконченной, в 1975 г. – «Пространство и время в неживой и живой природе», в 1977 г. – «Научная мысль как планетное явление», в 1978 г. – «Живое вещество», в 1988 г. – «Академия наук в первое столетие своей жизни», в 1988 г. – «Труды по кристаллографии».

11 апреля 1985 г. Президиум Академии наук СССР принял постановление об организации Комиссии по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. Одним из пунктов этого постановления было поручение Комиссии и Редакционно-издательскому совету АН СССР рассмотреть вопрос об издании собрания сочинений В.И. Вернадского.

Однако сразу приступить к собранию сочинений оказалось невозможно, так как многие представлявшие ценность материалы, относящиеся к разным периодам жизни В.И. Вернадского, оставались в рукописях, опубликование которых требовало длительной подготовительной работы. В качестве альтернативы было принято решение издать «Библиотеку трудов академика В.И. Вернадского», публикуя по мере готовности очередную книгу, без определенной последовательности и нумерации томов.

Руководителем Комиссии и ответственным редактором «Библиотеки трудов академика В.И. Вернадского» стал академик Александр Леонидович Яншин. Будучи человеком энциклопедических знаний, очень близким по духу и стилю мышления к В.И. Вернадскому, А.Л. Яншин необыкновенно много сделал для популяризации его идей и широкого признания выдающийся роли В.И. Вернадского в истории отечественной и мировой науки. После ухода из жизни А.Л. Яншина в 1999 г. руководство Комиссией было поручено мне. Все эти годы вплоть до своей кончины в 2011 г. душой и мотором работы Комиссии была Фидан Тауфиковна Яншина, супруга А.Л. Яншина и талантливый продолжатель его дела.

Публикация трудов В.И. Вернадского в серии «Библиотека трудов академика В.И. Вернадского» началась в 1992 г. с книги В.И. Вернадского «Труды по биогеохимии и геохимии почв». Том вышел под редакцией и с предисловием проф. В.В. Добровольского. «Труды по геохимии» вышли под редакцией А.А. Ярошевского в 1994 г. В этом же году книга «В.И. Вернадский. Живое вещество и биосфера» была издана под редакцией А.Л. Яншина. В следующем 1995 году под редакцией В.П. Волкова вышла книга «В.И. Вернадский. Публицистические статьи». В 1997 г. были опубликованы тематический выпуск «Труды по радиогеологии» под редакцией Н.П. Лаверова, Ю.А. Шуколюкова и Ф.Т. Яншиной и «В.И. Вернадский. Статьи об ученых и их творчестве» (редакторы С.Н. Жидовинов и Ф.Т. Яншина). «Труды по философии естествознания» В.И. Вернадского были изданы под редакцией К.В. Симакова, С.Н. Жидовинова и Ф.Т. Яншиной в 2000 г. В 2001 г. Комиссия издала работу В.И. Вернадского «Химическое строение биосферы Земли и ее окружения» под редакцией Ф.Т. Яншиной и С.Н. Жидовинова. В 2003 г. в серии «Библиотека трудов академика В.И. Вернадского» была издана книга «В.И. Вернадский. История природных вод» под редакцией С.Л. Шварцева и Ф.Т. Яншиной. В последние годы было издано несколько книг «Дневников» В.И. Вернадского, восстановленных и отредактированных В.Т. Волковым.

За прошедшие годы удалось опубликовать практически все научные труды В.И. Вернадского и большую часть его дневников.

В результате сегодня появилась возможность, наконец, буквально исполнить Постановление Президиума Академии наук от 11 апреля 1985 г. – впервые опубликовать собрание сочинений академика В.И. Вернадского. Это собрание сочинений все еще нельзя назвать полным. В частности, не закончена работа над эпистолярным наследием В.И. Вернадского. Однако Комиссия по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского сочла своевременным на заседании 14 февраля 2011 г. подготовить к 150-летию юбилею В.И. Вернадского выпуск собрания его сочинений в 24 томах.

В основу настоящего Собрания сочинений В.И. Вернадского легли отдельные выпуски работ В.И. Вернадского, публиковавшиеся Комиссией по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского в течение последних 20 лет.

Некоторые из этих книг, в свою очередь, являются переизданиями публикаций прежних лет. Среди них особое место занимают избранные сочинения В.И. Вернадского, изданные в 1954–1960 гг., прижизненные монографии В.И. Вернадского, а также отдельные книги его трудов, выпущенные после его ухода из жизни. Последние включали незаконченные работы, дневники и другие архивные материалы.

В.И. Вернадский при жизни иногда публиковал текст одной и той же работы в разных изданиях в разное время, часто с правкой и дополнениями. Труды В.И. Вернадского, подготовленные Комиссией, носили тематический характер. Подбор работ, включавшихся в эти книги, осуществлялся редакторами соответствующего издания так, чтобы возможно полнее отразить интересы В.И. Вернадского, связанные с данным направлением науки. В тематические выпуски трудов иногда входили связанные одной темой фрагменты из разных сочинений В.И. Вернадского, что затрудняло прямое использование этих трудов для составления собрания сочинений. Представляло сложность

вычленив конкретную работу В.И. Вернадского из разных источников так, чтобы в собрании сочинений она присутствовала в единственном виде.

Хотя при подготовке к изданию собрания сочинений были сделаны значительные текстуальные перемещения в целях восстановления той последовательности, в которой публиковались эти работы В.И. Вернадским, я стремился, насколько это было возможным, сохранить композицию размещения материалов в исходных изданиях.

Комментарии редакторов, несомненно полезные для читателей исходного тематического выпуска, в собрании сочинений были излишними. Некоторые из них указывают на ошибочные суждения В.И. Вернадского, на неподтвердившиеся его идеи и предположения. Комментарии не охватывают и не могут охватить все подобные случаи. И в этом нет необходимости. Произведения В.И. Вернадского, написанные 70–120 лет тому назад, не могут служить современным учебником. Для специалистов, конечно, очевидны случаи ошибочных суждений, но они поучительны как примеры того, как мысль даже глубоко мыслящего и эрудированного ученого могла уходить в сторону от того пути, которым в действительности пошла наука. К В.И. Вернадскому в полной мере относятся слова Луи Де Бройля, одного из основоположников квантовой физики: «Всегда полезно поразмыслить над ошибками, сделанными великими умами, поскольку они часто имели серьезные основания для того, чтобы их сделать, и поскольку эти великие умы всегда обладают проникновенной интуицией; возможно, их утверждения, сегодня рассматриваемые как ошибочные, завтра окажутся истинными» (По тропам науки. М.: Изд-во ИЛ, 1962, с. 307).

Поэтому я считал необходимым при подготовке к изданию собрания сочинений по возможности освободить оригинальные тексты В.И. Вернадского от комментариев, которыми снабжали эти тексты выпускающие редакторы предшествующих изданий. Исключения составляли лишь необходимые справки.

В собрание сочинений В.И. Вернадского, понятно, не вошли также тексты, написанные другими авторами, в том числе предисловия редакторов предшествующих изданий и сопровождающие статьи других ученых. Они имеют свою ценность, но перегрузили бы фактически посторонним материалом текст самого автора – В.И. Вернадского. Впрочем, издание собрания сочинений В.И. Вернадского не лишает самостоятельной литературной жизни эти отдельные тематические выпуски.

В ГЕОХИ РАН в 1993 г. было организовано специальное подразделение «Научное наследие В.И. Вернадского и его школы», которое вело работу по подготовке к печати рукописей и дневников В.И. Вернадского, редактирование и подготовку к переизданию его трудов. В составе этого подразделения работали ведущий научный сотрудник В.П. Волков и старший научный сотрудник Ф.Т. Яншина, старший научный сотрудник В.С. Чесноков, директор Кабинета-музея В.И. Вернадского И.Н. Ивановская и ряд других сотрудников. Я хотел бы особенно отметить огромную работу В.П. Волкова, снабдившего подробными примечаниями дневники В.И. Вернадского. Это, по существу, глубокая научно-исследовательская работа.

В процессе работы по составлению собрания сочинений В.И. Вернадского мне большую помощь оказал Вячеслав Степанович Чесноков. К сожалению,

Владислав Павлович Волков, на помощь которого я рассчитывал, взявшись за эту работу, все эти месяцы болел. Мне также очень горько, что я не мог чувствовать рядом локоть Фидан Тауфиковны Яншиной, которая ушла из жизни в 2011 г. В работе над рукописями и изданиями трудов В.И. Вернадского, которые представлены в этом собрании сочинений в связи со 150-летним юбилеем В.И. Вернадского, в разное время принимали участие: А.П. Виноградов, А.Л. Яншин, Ф.Т. Яншина, В.С. Чесноков, В.П. Волков, В.В. Добровольский, А.А. Ярошевский, С.Р. Микулинский, М.И. Новгородова, В.С. Урусов, Б.В. Левшин, С.Н. Жидовинов, Н.П. Лаверов, Ю.А. Шуколюков, С.Л. Шварцев, Б.Л. Личков, А.Д. Шаховская, В.С. Неаполитанская, И.Н. Ивановская, И.Н. Нестерова, Г.Б. Наумов, О.М. Шубникова, Г.П. Барсанов, К.В. Симаков, К.П. Флоренский, Г.П. Аксенов, М.С. Бастракова, И.И. Мочалов, Н.В. Филиппова, И.И. Тучков.

Их сделал возможным выпуск первого собрания сочинений Владимира Ивановича Вернадского в год 150-летия со дня его рождения. Оно публикуется по решению Ученого совета Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и Комиссии по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского при Президиуме РАН.

Директор Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского,
Председатель Комиссии по разработке
научного наследия академика
В.И. Вернадского при Президиуме РАН
академик *Э.М. Галимов*

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ТОМУ

В первом томе помещены ранние работы В.И. Вернадского по исследованию почв и работы по кристаллографии. Именно с этих разделов науки В.И. Вернадский начал свою научную и педагогическую деятельность. В.И. Вернадский очень рано понял научное и практическое значение радиоактивности. Его работы и оценки, сделанные в самом начале XX в., были пророческими. Эти работы также помещены в первый том собрания его сочинений.

7 октября 1885 г. В.И. Вернадский окончил С.-Петербургский университет со степенью кандидата. Кандидатская диссертация: «О физических свойствах изоморфных смесей». В университете ему предложили остаться при Минералогическом кабинете. Он принял это как будто бы неохотно: «Я согласился, хотя может быть плохо сделал. Придется заняться минералогией» (из дневника 15 мая 1984 г.). В декабре 1885 г. В.И. Вернадский начал работу в должности хранителя Минералогического кабинета С.-Петербургского университета.

На становление В.И. Вернадского как ученого большое влияние оказал замечательный русский ученый Василий Васильевич Докучаев. Докучаев преподавал минералогию в С.-Петербургском университете. В.И. Вернадский в воспоминаниях, которые относятся к 1916 г., пишет: «Профессор минералогии В.В. Докучаев был чужд той отрасли знания, преподавать которую ему пришлось по случайности судьбы... Его привлекали вопросы орографии, новейших ледниковых и элювиальных отложений, и от них он перешел к самому поверхностному покрову, к почве... Василий Васильевич заложил основы русского почвоведения, дал могучий толчок научной мысли и научной работе, которая чувствуется в научной жизни до сих пор, уже многие годы после его смерти».

Первый том собрания сочинений В.И. Вернадского открывается небольшой его заметкой, относящейся еще ко времени пребывания в университете (1884 г.) «Путевые заметки о почвах бассейна р. Чаплынки...».

Более основательное сочинение В.И. Вернадского, касающееся изучения почв, посвящено орографическому, геологическому и почвоведческому исследованию Кременчугского уезда Полтавской губернии.

Возвратившись в начале 1890 г. из двухлетней зарубежной командировки, в ходе которой он посетил Францию, Италию, Германию, В.И. Вернадский начал подготовку к переходу на кафедру минералогии Московского университета. Лето 1890 г. он провел частью в Полтаве, а частью в Кременчугском уезде, где составлял почвенную карту по программе В.В. Докучаева. Я убедился здесь, пишет В.И. Вернадский, «в замечательном пластическом

глазе В.В. Докучаева. Указывая мне некоторые отдельные черточки, он научил меня очень многому».

Эти исследования и этот опыт заложили тот интерес к биологическому аспекту минералогии, который всегда присутствовал в работах В.И. Вернадского и воплотился, в конечном счете, в его учении о биогеохимии и биосфере.

Помещенные в первый том работы В.И. Вернадского по изучению почв печатаются по тексту книги «Труды по биогеохимии и геохимии почв», изданной в 1992 г.

Во второй части тома помещены ранние работы В.И. Вернадского по кристаллографии и минералогии.

В 1889 г. В.И. Вернадский был приглашен в Московский университет замечательным геологом А.П. Павловым на его кафедру, где он принял звание Минералогическим кабинетом.

Первая лекция «О полиморфизме как общем свойстве материи» была прочитана им в сентябре 1890 г. В.И. Вернадский пишет, что в лекции нашли отражение его беседы с Ле Шателье и изучение его мемуаров, хотя по сути она была самостоятельной в трактовке. Ле Шателье произвел на В.И. Вернадского глубокое впечатление во время его пребывания в Париже в 1888–1889 гг. Лекция была напечатана в университетских Ученых записках.

В 1891 г. в издательстве Московского университета публикуется краткий курс его лекций по минералогии, прочитанных студентам-медикам. В несколько измененном виде он публикуется там же в 1896 г. Лекции по кристаллографии и минералогии были изданы в Московском университете в 1894 г. В 1903 г. В.И. Вернадский публикует первую часть монографии «Основы кристаллографии».

Лекции по кристаллографии в этом томе публикуются по тексту книги «Избранные труды по кристаллографии», выпущенной в 1988 г. под редакцией доктора хим. наук, ныне академика В.С. Урусова и редакторского коллектива, включавшего докторов наук И.И. Шафрановского, В.А. Франк-Каменецкого и В.А. Копчика. Как свидетельствуют редакторы, большую роль в составлении этой книги сыграли В.С. Неаполитанская и И.Н. Ивановская. Исходный тематический сборник содержит ряд других материалов (о симметрии, отзывы об ученых-кристаллографах), подобранных составителями. Они не вошли в первый том собрания сочинений, так как являются фрагментами из сочинений В.И. Вернадского, отнесенных к другим томам данного собрания.

В первом том помещены работы В.И. Вернадского по радиоактивности, охватывающие дореволюционный период (1910–1916 г.).

В апреле 1903 г. В.И. Вернадский сдает в печать последние страницы монографии «Основы кристаллографии», которая вышла в 1904 г. в Ученых записках Московского университета. В это время он начинает серьезно интересоваться радиоактивностью. Он отмечает: «Меня все более и более начинают завлекать новые отделы физики, связанные с явлениями, которые проявились нам в радиоактивных веществах...» (Из письма к Н.Е. Вернадской 15 апреля 1903 г.).

В 1910 г. В.И. Вернадский выступает на заседании Академии наук с речью «Задачи дня в области радия». Он говорит пророческие слова: «... В вопросе о радиации ни одно государство и общество не может относиться безразлично, как, каким путем, кем и когда будут использованы и изучены находящиеся в

его владениях источники лучистой энергии. Ибо владение большими запасами радия дает владельцам его силу и власть, перед которыми может побледнеть то могущество, какое получают владельцы золота, земли и капитала... перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники атомной энергии, в миллионы раз превышающие все те источники сил, какие рисовались человеческому воображению» (том 1, настоящего Собрания сочинений).

Это было сказано более 100 лет назад, когда физические основания такого прогноза были еще неясны создателям новой физики А. Эйнштейну, Э. Резерфорду и другим. «... В Мюнхене видел Грота... С Гротом говорил о своей идее исследования радиоактивных минералов. Он обещал поддержку, но, мне кажется, и он и другие минералоги не сознают происходящего процесса» (Из письма к Н.Е. Вернадской 8 января 1911 г. Вена).

Комиссией по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского был издан сборник трудов В.И. Вернадского по радиогеологии (*Вернадский В.И. Труды по радиогеологии*. М.: Наука, 1997). Ответственные редакторы сборника трудов: Н.П. Лаверов, Ю.А. Шуколюков, Ф.Т. Яншина. Вошедшие в том 1 Собрания сочинений работы В.И. Вернадского печатались по тексту этого сборника. Его содержание лишь частично использовано в этом томе. Другие работы вошли в последующие тома. Устранены также комментарии. В настоящем томе представлены также ранние работы В.И. Вернадского по геохимии. Они печатаются по тексту 1-го тома «Избранных сочинений» В.И. Вернадского (М.: Изд-во АН СССР, 1954).

Таким образом, содержание первого тома охватывает, хотя и не полностью, работы, относящиеся к первому периоду научной деятельности В.И. Вернадского (до 1914 г.).

Э.М. Галимов

РАННИЕ РАБОТЫ В.И. ВЕРНАДСКОГО ПО ПОЧВОВЕДЕНИЮ

ПУТЕВЫЕ ЗАМЕТКИ В.И. ВЕРНАДСКОГО О ПОЧВАХ БАССЕЙНА Р. ЧАПЛЫНКИ, НОВОМОСКОВСКОГО УЕЗДА, ЕКАТЕРИНОСЛАВСКОЙ ГУБЕРНИИ*

Небольшая речка Чаплынка до самой деревни того же имени перегорожена целым рядом греблей и, таким образом, разделена на несколько прудов (ставки, по-малороссийски), между собой не сообщающихся. Сюда собирается дождевая, а отчасти и ключевая вода; около таких же ставков ютятся обыкновенно хутора, усадьбы и деревни. Уровень ставков различный, иногда они очень глубокие, но большею частью мелкие и постепенно затягивающиеся илом и остатками очерета. Вследствие именно таких запруд речка искусственно расширена, и потому мы почти не встречаем у ее берегов обыкновенных наносных почв: большею частью уже с самых ставков начинается чернозем; только изредка, например около деревни Чаплынки, почва чисто глинистая, да в иных местах (на правом берегу) попадаются солонцы, например около деревни Чаплынки и деревни Александровки (Тимковщины).

Солонцы очень невелики и почти лишены растительности, покрыты они белым налетом, состоящим из солей и чрезвычайно мелких кварцевых песчинок. Впрочем, присутствие последних ясно только после слабых дождей, когда вода унесет растворимые соли, а солонец все-таки сохраняет свой светло-серый (грязно-белый) цвет; тогда поверхность солонца безвкусна, а в жаркие сухие дни она ясно горьковато-соленая. Под микроскопом налеты солей представляют дендровидные неправильные сростки, состоящие из таких мелких неделимых, что при увеличении не более 100 раз их почти не было заметно; только изредка попадались четверугольные, более правильные, пластинки; в воде они растворяются, а по испарении ее выкристаллизовываются в подобных же сростках. Копая солонцы глубже, находим черную землю, всю испещренную белыми вкраплинами: первое впечатление, что это муравьиные гнезда, или включения той же соли, что выкристаллизовывались и на поверхности; но эти включения безвкусны, нерастворимы в воде и слабой серной кислоте, – а поэтому можно думать, что они принадлежат гипсу. Сама черная земля солонцов сильно вскипает с кислотами, – заключает, следовательно, CaCO_3 . Во многих местах замечен горьковатый вкус, что, может быть, указывает на присутствие эпсомита;

* Наблюдения относятся к 1884 году. Извлечено из рукописи В.И. Вернадского В.В. Докучаевым. Впервые опубликовано в: Тр. Импер. Вольного Экономич. о-ва, 1889, № 3. С. 22–29.

тогда, вследствие взаимодействия $MgSO_4$ и $CaCO_3$, является понятным и образование гипса¹.

Вода в ставках была ясно горьковато-соленой; такой же вкус имеют и все ключи и источники на правом берегу Чаплынки; на левом же вода источников безвкусная. По свидетельству жителей, в иных местах встречали воду даже совершенно горькую.

На том же правом берегу Чаплынки и вообще все черноземные почвы светлее, чем на левом; кроме того, здесь почва, как на целинах, так и на перелогох и полях, покрывается местами, в засушливое время, очень тонкой (несколько миллиметров) пленкой; эта последняя сравнительно очень тверда и, как цемент, облекает кусочки глины, остатки растений и хитиновых скелетов жуков, мелкие экскременты и прочее.

Чаплынская степь – целина и перелог – тоже не представляет из себя совершенно однообразной, гладкой, ровной поверхности, – всюду встречаются холмики более или менее правильной формы. Иногда они почти сферических сегментов, иногда имеют овальную форму, иногда неправильную с углублениями. Эти холмики занимают, в среднем, около одной десятой всей поверхности степи; иногда даже половина и более степи занята такими насыпями. Эти холмики образованы разными грызунами, большею частью сусликами или овражками (*Spermophilus citillus*) и, должно быть, хомяками (*Cricetus fumentarius*)².

Размеры холмиков различны и, по-видимому, достигают в среднем сажени в диаметре и 2 вершков высоты. Вот измерения отдельных холмиков наиболее правильной формы шаровых отрезков:

Высота холмиков	Диаметр при основании	Число отверстий от основания до вершины холмиков
$3\frac{3}{4}$ вершк.	5 арш. 15 вершк.	6
$4\frac{3}{4}$ »	3 » 15 »	6
2 »	2 » 14 »	4
6 »	5 » 5 »	18
2 »	4 » 13 »	8
1,5 »	4 » 4 »	5
1,5 »	3 » 1 »	2
6,5 »	5 » 7 »	15

¹ В сущности, совершенно подобные же солонцы были встречены гг. Георгиевским, Левинсон-Лессингом, Поленовым, Ферхминым и мною во многих пунктах Полтавского, Кобелякского, Хорольского и Лубенского уездов Полтавской губернии. Они занимали здесь повсюду пониженные части степей и особенно охотно поймы и пологие склоны к ним. Я лично нисколько не сомневаюсь, что Полтавские солонцы вторичного происхождения, что они образовались путем выноса тех или иных солей из пород и почв соседних повышенных частей данной местности; такие, может быть, и чрезвычайно слабые растворы могут стекать в низины и по поверхности, и в виде грунтовых вод. Первые поверхностные потоки, испаряясь, прямо осаждали соль; вторые же, благодаря сильному нагреванию поверхности и ее сухости, поднимались снизу вверх и здесь обусловили появление солонца. Этим именно путем легко объясняются все особенности залегания солонцов и весьма многие их свойства.

² Говорят, что некоторые холмики нарыты барсуками и бобакками, когда-то водившимися здесь.

Попадались даже холмики диаметром более 3 сажень, но, к сожалению, неправильной формы. Около каждого холмика находится целый ряд отверстий, которые часто идут концентрическими рядами, даже на расстоянии полутора-двух аршин от видимого основания холмика.

О числе здешних грызунов можно судить по тому, что летом 1884 г., в имении Александровка, на 1 кв. версту истреблено 12 000 овражков, а в Порищах 5000 на 70–120 десятины. Вследствие поедания посевов грызуны деятельно преследуются и в уезде существует натуральная земская повинность, по 2 овражка с десятины. В 1883 году представлено в управу 760 719 овражков и 3391 хомяков, истребленных в Новомосковском уезде³. Количество овражков ежегодно колеблется и наибольшее их число было в 1882 году.

Овражки по несколько лет живут в одной и той же норе, выкапывая ее очень глубоко: я находил отверстия на глубине более 2 аршин от поверхности, а глубина их нор достигает до сажени⁴.

О весьма значительной емкости таких пустот говорит то обстоятельство, что при вылавливании сусликов иногда мало 10–15 ведер воды, чтобы наполнить нору до верху⁵.

Приблизительно можно даже вычислить количество земли, выброшенной овражками. Так, например, если высота холмика равна 1,5 в., а диаметр его равен 3 арш. 1 вершк., то объем насыпи приблизительно равен 1,417 куб. вершкам. Приняв, что в среднем все холмики имеют такой же объем, и зная, что минимум одна двадцатая степи покрыта такими холмиками, их будет более 15 000 на 1 кв. версту, а количество земли, ими выброшенное, превысит 192 куб. саж. на 1 кв. версту.

Значение описанных нами выше насыпей грызунов весьма разнообразно. Смешивая подпочву с почвой, грызуны изменяют физические и химические свойства чернозема и сильно влияют на рост растительности.

Образованием холмиков на гладкой, ровной поверхности степи увеличивается поверхность ее, а следовательно, и поверхность испарения, вследствие чего на таких участках скорее и глубже высыхает почва, чем на нетронутых сусликами местах. Легко заметить, что после дождя первой высыхает земля на холмиках, где вода быстрее стекает с более высоких мест в более низкие.

Испарение увеличивается и потому еще, что температура почвы на равной относительной глубине кажется выше в почве холмиков; так, в 12 час. дня (3 июля 1884 г.), на глубине 8 вершков, было под холмиками 25,5 С, на ровном же месте 23,0. Не здесь ли, не в этой ли относительной сухости овражковых мест и кроется одна из причин сравнительно плохой растительности в подобных пунктах?

Не менее характерна замечательная мягкость земли холмиков; она чрезвычайно легко копается лопатой, тогда как на целине это достигается иногда с большим трудом. Вследствие мягкости почвы, эти холмики – излюбленные места личинок и стад насекомых, пауков и других животных; здесь же почти

³ Отчет Новомосковской уездной управы с 1 сентября 1882 по 1 августа 1883 г. Екатеринослав, 1883, стр. 199. К сожалению, отчеты раньше не печатались.

⁴ О способе рытья нор хомяками, см. Брема, II, стр. 137.

⁵ По словам жителей, иногда мало и 40 ведер воды.

всегда находятся муравейники самых разнообразных видов муравьев⁶. Правда, муравьи встречаются и на плотной, по-видимому, не бывшей в работе у овражков степи, но значительно реже; несколько чаще попадаются они на земле, недавно бывшей под холмиками. В холмиках я встречал муравьев на глубине 8–10 вершков; тут же находятся личинки жуков, сами жуки (попадались исключительно хищные Carabidae), мокрицы, пауки. Здесь же, частью в старых овражковых норках, еще не засыпавшихся, а может быть, и в своих, прячутся гадюки; рядом помещаются норки ящериц (из отдела Lacerta), жаб и пауков.

Всех этих животных несравненно меньше на местах старых овражковых холмиков, сравнявшихся с общей поверхностью и на ровной целине, что объясняется, вероятно, большой плотностью почвы.

Цвет и строение почвы холмиков, а равно и мест, бывших под холмиками, более или менее резко отличается от цвета и строения почвы нетронутых целин.

Нужно полагать, что состав насыпей менее богат гумусом и более богат подпочвенными частями.

Местами просто поражает резкость различия в цвете почв холмиков и ровных мест: на холмиках мы видим глинистую светло-коричневую (темно-коричневую во влажном состоянии) землю, на равном месте черную; и этот переход настолько резок, что возможно точно найти границу, где начинается черная земля нетронутых мест и кончается коричневая почва холмиков. Но случается, однако, что и на холмиках и на гладком месте мы находим почти одинаковую окраску почв, причем всю разницу возможно свести на различие окраски, вследствие иной степени плотности и влажности.

Приведу здесь еще одно наблюдение (к сожалению, единственное), по которому почва холмиков оказалась глубже обыкновенного чернозема: на целине между Могилей и Супрункой глубина нетронутого чернозема равна 12–14 вершк., а в холмике едва ли на глубине $16\frac{3}{4}$ вершк. показалась сравнительно чистая от гумуса подпочва. Замечу еще, что почва холмиков хорошо смешана, так что подпочвы в ней вовсе не больше сверху, чем в глубине холмиков. Оно и понятно: каждый холмик насыпан выбрасыванием. земли не из одного, а из многих, иногда из 20 и больше отверстий.

Видимое строение почв холмиков резко отличается от строения почвы степной черноземной; в первой масса включений или кусочков беловато-желтой подпочвы, которые, вместе с остальной темно-коричневой массой, придают почве вид порфира. Кроме этих, сравнительно больших (до $\frac{1}{8}$ вершка и больше диаметром) кусочков глины, в массе холмиков встречается множество мелких включений. Кроме того, нередко попадаются здесь и более крупные и более мелкие кусочки черной земли.

Характерно, что земля старых холмиков, сравнявшихся с общей поверхностью степи, долго подвергавшаяся выветриванию, уже значительно отличается от земли более или менее свежих холмиков: в ней заметно меньше включений кусочков подпочвы и черной земли; она имеет поэтому гораздо более однообразный вид; такие участки иногда уже с трудом отличаются от целинных мест.

⁶ Замечено не менее 5 видов.

Влияние холмиков на свойства степной растительности ясно с первого взгляда: среди зеленой травы, густо покрывающей степь, всюду выделяются серые пятна полыней, очень низких, редко сидящих на желтовато-белой коре почвы холмиков. Эти *Artemisia* занимают и места бывших холмиков, хотя бы эти последние и сравнялись с общим уровнем степи; полыни не хотят уступать насиженных мест, где кроме их только разные *Euphorbia*, *Echium vulg.*, да немногие другие растения пытаются жить. Но иногда на старых сравниваемых холмиках даже полыни почти не растут; такие насыпи выделяются в виде лысинок и подвергаются свободнее разрушительному действию химических и механических деятелей.

Почему именно не растут здесь *Artemisia*, трудно сказать; может быть, что причиной этому муравейники, почти всегда тут находящиеся. Поверхность таких лысин покрыта обыкновенно коркой, на которой разбросаны небольшие кусочки глины и реже черной земли, экскременты, остатки хитиновых скелетов жуков и прочее. Около полузавалившихся норок – одинокого стебля и пр., они собраны кучками, вместе с более мелкими частичками. Можно думать, все это отсортировано здесь деятельностью ветра, унесшего более легкие, мелкие частички и, таким образом, понизившего уровень холмиков.

Мощность здешнего чернозема разная; так, на дворе усадьбы Александровки (Тимковщины), на правом берегу Чаплынки, при рытье колодца, она равнялась 1 арш. 6 вершк.; на поле, на правом берегу Чаплынки равнялась 1 аршину.

На целине левого берега Чаплынки, между балкой Супрункой и Могилей, ближе к Супрунке, толщина чернозема равна $13\frac{7}{8}$ вершк., на той же целине, ближе к Могиле – $12\frac{5}{10}$ вершк.

На обрыве балки Супрунки, где происходит смывание, заметны еще большие различия в глубине почвы: там, на расстоянии нескольких шагов, встречаются слои толщиной в 1–2 вершка, а рядом 15 вершков.

Строение степной почвы довольно характерно. Она состоит из отдельных комочков более или менее плотной черной земли, самой разнообразной формы; иногда эти комочки прилипают к корешкам растений, иногда группируются около каналов, пустот, оставшихся от корешков; на комочках часто можно видеть тонкие отпечатки корневых нитей и разных мелких ходов. Вообще, большею частью очень тонких ходов в степной почве очень много, особенно в холмиках грызунов.

В почве и подпочве бассейна Чаплынки в довольно большом количестве встречаются и кротовины, т.е. пустоты, заполненные землею (в почве, большей частью, подпочвенной глиной и реже черноземом). Содержимое кротовин заключает в себе иногда полуперегнившие остатки корней трав, и почти всегда более или менее смешано с черноземом. Такие кротовины очень легко наблюдать во всех канавах и рвах, перерезывающих (в виде охраны от овражков) степь Новомосковского уезда. Встречаясь на разных горизонтах, они попадают и не глубже 4 вершков (даже до 1 вершка от поверхности); и тогда, понятно, при вспахивании смешиваются с почвой и, таким образом, способствуют разбрасыванию подпочвенных глинистых частичек повсюду в поле.

Как эти кротовины, так и чернозем на разрезах покрыты нередко белым налетом, состоящим из отдельных кристаллических зернышек; под микроскопом можно даже отличить иногда, как будто кубо-ромбоэдрические отдельности. Налет безвкусен, нерастворим в воде, с шипением растворяется в серной кислоте; думаю, что это CaCO_3 .

Форма кротовин довольно разнообразная, и это, видимо, зависит от того, что мы имеем разрезы кротовины по различным направлениям. Так, очень часто разрезы кротовин (поперечные) бывают круглые, иногда имеют более овальную форму, иногда чечевицеобразную; вот обычные размеры их (и размеры нор):

Размеры кротовин⁷: 3,1 $\frac{1}{2}$, 2 вершк. Размеры нор: 3,1 $\frac{1}{2}$, 2, 1 вершк.

Ясно, что и кротовины и норы вполне схожи по своим поперечникам.

Иногда, вместо целой кротовины, остается один ободок; очень часто форма их неправильная; некоторые кротовины несходны с обычными отверстиями нор: встречаются, например, вытянутые кротовины, до $\frac{1}{2}$ аршин длиной, и идут они под некоторым углом к вертикали; попадаются наконец и такие, которые имеют длину в 6 вершков, а ширину в 2 вершка. Впрочем, весьма возможно, что это разрезы тех же кротовин, но прошедшие продольно или наискось.

Никаких древесных остатков я не находил в кротовинах.

Замечу еще, что в подпочве, на глубине сажени и более от поверхности, встречаются кротовины, заполненные как глиной, так и почвой (черной землей); они имеют те же диаметры в 3, 2, 5; 2 и 1,5 вершка.

Говорят, при рытье колодцев попадаются в глине большие куски чернозема; а иногда случается, что среди глины попадаются и слои черной земли; к сожалению, в осмотренных мною разрезах ничего подобного мне не пришлось наблюдать.

Нам кажется, что кротовины проще всего объяснить засыпанием нор грызунов сверху; но иногда такое объяснение неприменимо: откуда, как не снизу, мог попасть в почвенный горизонт чистый лёсс? Оказывается, что овражки закрывают свои норки (по крайней мере, некоторые) изнутри и приносят нужную землю с глубины – из подпочвы. Этот закрытый ход обыкновенно больше не открывается, – в будущем году они делают себе уже новое отверстие⁸.

Таким образом, кротовины суть или закрытые изнутри старые ходы грызунов или норки, засыпавшиеся сверху⁹.

⁷ Беру цифры из многих наблюдений.

⁸ Брем, II том. Из того же источника известно (с. 139), что хомяки особыми приемами выносят землю на поверхность.

⁹ Все вышеприведенные наблюдения г. Вернадского служат прекрасным дополнением к трудам проф. Леваковского и особенно Н. Черняева. (Описание сусликов, обитающих в западной России, и способов их истребления, 1857 г.); к сожалению, работа последнего сделалась библиографической редкостью и я узнал об ее существовании только теперь, и то благодаря особой любезности Ф.Н. Королева. *Докучаев.*

НЕСКОЛЬКО СООБРАЖЕНИЙ О ПРОИСХОЖДЕНИИ СОЛОНЦОВ*

Происхождение солей в солонцах может быть ... двоякое: 1) или они произошли из подлежащих пород и отложились одновременно с породами, или 2) они сами попали и в породы и в солонцы, вследствие вторичных метаморфических и химических процессов в осадочных породах. В последнем случае эти соли могут происходить всюду, при благоприятных условиях климата и влажности, путем разложения целого ряда минералов, напр. пирита, дающего серную кислоту и гипс и пр., как то обыкновенно происходит в наших осадочных породах. Растворы солонцовых солей могут влиять на соприкасающиеся с ними породы и солонцы могут быть поэтому не только почвами с привнесенными растворами солей, но и почвами, химически измененными под влиянием привнесенных солей. В этом случае из глины могут произойти сернокислые и другие соединения алюминия, а как побочный продукт реакции получится аморфная кремниевая кислота или легкоразлагаемые силикаты. Путем выщелачивания и образования нерастворимых магниезальных, натровых и других солей кремнезема солонцы могут, кроме того, терять растворимые соли, оставаясь конечно солонцами, ибо солонец не есть только почва, смоченная соляным раствором, но и почва, химически измененная им. Оба вида солонцов, содержащие и не содержащие растворимые соли, будут генетически связаны друг с другом, причем конечной стадией развития каждого солонца, содержащего соли, будет солонец, не содержащий солей. Возможно, что есть связь между солонцами, с одной стороны, и квасцовыми и селитрянными землями – с другой.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МЕЖДУ БОЛЬШИМ И МАЛЫМ ДОСКИНЫМ**

На данном участке высоты древнего Окского берега представляют ряд неправильных, весьма высоких холмов, разделенных глубокими оврагами и большей частью задернованных или заросших густым кустарником. Из них особенно грандиозен тот, который лежит в 1/2–1 версте западнее меридиана М. Доскина, – известен у местных жителей под именем Городища¹ и далеко виден, если приближаться к рассматриваемой нами местности от Нижнего; он имеет форму продолговатого мыса, который по направлению к Оке (на севере)² ограничен ее поймой и длинной старицей; по направлению к матерiku (на юг) – глубоким Марьиным оврагом, по дну которого пробегает ничтожный ручеек Глинянка; на западе он непосредственно сливается с материком,

* Из журнала заседаний Почвенной Комиссии // Тр. Имп. Вольного Экономич. о-ва. 1892. № 1–3. С. 17–18.

** Из отчета А. Р. Ферхмина «К оценке земель Нижегородского уезда Нижегородской губернии». Геологическое описание этого участка принадлежит В.В. Докучаеву и В.И. Вернадскому.

¹ Думают, что на вершине этого холма было когда-то поселение, но следов его нам не удалось найти.

² Обозначаем здесь страны горизонта только приблизительно.

а на востоке оканчивается обрывистым мысом, смотрящим в пойму; почти как раз у этого мыса в устье Марьина оврага впадает другой, несколько юго-западнее лежащий овраг, известный под именем «Сухого».

Примерно на середине протяжения Марьина оврага, в его левом боку, который служит в то же время южным склоном для Городища, нам удалось наблюдать следующий разрез (сверху вниз):

- | | | |
|--|-------------|--|
| А) Лесная почва | 1 [–2 саж.] | |
| В) Разноцветные плотные глинистые рухляки, белого, синего и красного цветов; они слоисты и колются на мелкие кирпичики | 2–3 саж. | |
| С) Оплотневшие крупнозернистые пески, с довольно большим содержанием слюды; местами они сделались даже песчаниками; во всей толще песков отлично выражена ложная слоистость: кое-где в массе их виднеются небольшие известковые стяжения, иногда мергелистые и напоминающие некоторые органические формы | 3–4 саж. | |
| Д) Конгломератовый довольно рыхлый песчаник, состоящий сплошь из ядер пластинчатожаберных моллюсков, между которыми преобладают <i>Unio castor</i> Eichw. и <i>Arca kingiana</i> Vern ³ . | | |
| Основная масса данной породы состоит из мелкозернистого кварцевого песка и крупинок каменистого мергеля, сцементированных углекислою известью и окисью железа; последняя и придает породе красно-бурый цвет. Кроме упомянутых ядер раковин, в общей массе видны еще и окатанные галечки каменистого мергеля. Незначительная примесь весьма мелких листочков гипса придает породе слегка перламутровое отсвечивание и блеск, особенно на гладких поверхностях, получающихся после выпадения ядер. В данном песчанике найдены были еще кость ящера и чешуи рыб. Общая мощность песчаника равна одной сажени ⁴ . | | |
| Е) Сильно слежавшийся песок, богатый слюдой тоже ложно слоистый; видимая мощность | 1–2 саж. | |
| Ф) Осыпь. | | |

Прибавим к сказанному, что данный разрез начинается не с вершины Городищенского склона, а только несколько выше его середины.

Приближаясь по Марьину оврагу к его вершине, мы видим, что слои Е и Д исчезают, а над разноцветными мергелями (В) появляются прежде – ледниковая щебенка (1–3), а выше ее – лёссовидный делювиальный суглинок, мощностью в 2–3 сажени. Тут же, в верховьях оврага, виднеются местами довольно мощные залежи пресноводных известняков, сопровождаемые сильными родниками.

Вся остальная часть Марьина оврага была задернована; но на дне его, пока оно не поднялось до горизонта разноцветных мергелей (В), во множестве попадались окремненные стволы деревьев, причем некоторые куски достигали до фута и более величиной. Как пишет нам проф. И.Ф. Шмальгаузен, «микроскопическое строение значительного числа стволов оказалось похоже на *Arancarites Rhodanus* Goerr., а два образца сходны с *Arthropitys ezonata* Goerr.

³ Определение принадлежит г. Амалицкому.

⁴ По габитусу и стратиграфическому положению Марьинский песчаник в совершенстве напоминает Костинский. См. описание Горбатовского уезда.

Судя по тому обстоятельству, что некоторые из упомянутых деревьев, как снаружи, так и внутри, ясно состояли из того же материала, из которого сложены были слои С, Е и В, далее, судя по месту их нахождения, – почти наверное можно сказать, что древесные остатки вымыты из одного из этих горизонтов.

На дне того же Марьина оврага нами найдены были валуны (до фута диаметром) диорита, плотного глинистого сланца и шокшинского песчаника.

Характерно, что на противоположной северной стороне того же Городищенского холма, – на той стороне, которая обращена к Окской пойме, у самого подножья данного холма, – возле упомянутой старицы, находится лежащий, по-видимому, *in situ*, новый нижний конгломерат, совершенно такой же (D), что описан нами выше. К сожалению, весь данный склон сильно задернован, а потому нам и не удалось определить ни мощности этого конгломерата, ни его отношений с соседними породами.

То же сожаление мы должны высказать и относительно упомянутого выше Сухого оврага; здесь можно было только констатировать присутствие на дне сильно выветрившихся кусков конгломерата (D), а на стенах – ледниковой щебенки и лессовидного суглинка.

Впрочем, два последних образования гораздо яснее обнажены в так называемом Тимином овраге, который находится на пути от устья Марьина оврага в М. Доскино, близ старого кирпичного завода. В его средней части делювиальная глина достигает 4–5 сажен, а ледниковая щебенка состоит из массы валунов и галек, как северных, так и местных пород; те же отторженцы во множестве валяются и на дне Тиминого оврага; кроме того, в стенах того же оврага хорошо видны пестрые рухляки, которые описаны нами выше, но они (главным образом зеленые рухляки) уже содержат здесь довольно значительные прослойки палыгорскита⁵.

Во многих доскинских оврагах находятся кости мамонта и носорога.

Местами, в окрестностях Доскина, в нижней части береговых обрывов, где пробиваются ключи, отложился пористый известняк, белого цвета, с отпечатками различных частей растений; изредка в нем встречаются и обломки наземных раковин. Очевидно, мы имеем здесь дело с новейшим пресноводным образованием; этот известняк обжигается на известку и известен у местных жителей под именем «щедрого камня».

⁵ Не лишним считаем заметить здесь, что в овраге, известном под именем Старая Щель (он впадает в Оку несколько восточнее Доскинского затона), при самом его устье, на правой стороне, обнажилось какое-то старинное кладбище, о котором не сохранилось никаких преданий. Обитатели этого кладбища – скелеты – лежат не согласно с обычаями православной церкви.

КРЕМЕНЧУГСКИЙ УЕЗД*

Глава I

ОРОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Кременчугский уезд лежит между 48°54' и 49°31' северной широты и 2°20' и 3°34' восточной долготы (от Пулкова). Площадь уезда, по вычислению г. Стрельбицкого, равно 3013,20 квадр. верст и составляет около 6,9% всей площади Полтавской губернии. Большая часть уезда, подобно всей Полтавской губернии, расположена на левом берегу Днепра; лишь небольшая его часть – посад Крюков, окрестности деревень Маломановки, Диевки и т. под. находятся на правом берегу Днепра. Эта правобережная часть уезда включает всего 60,90 кв. верст.

Кременчугский уезд соприкасается с Золотоношским, Хорольским и Кобелякским уездами Полтавской губернии, с губерниями Киевской и Екатеринославской, а небольшой кусок за Днестром граничит с Александрыйским уездом Херсонской губернии.

Границы уезда, большею частью, административные и лишь отчасти определяются реками; так он отделяется Днестром от Екатеринославской и Киевской губернии, река Сула отделяет его от Золотоношского уезда Полтавской губернии и т. под.

Ровное, довольно высокое плато составляет большую часть уезда; местность постепенно понижается к Днепру и обрывается у старой его поймы.

При взгляде на 3-верстную карту Кременчугского уезда ясно видна граница высокого плато. Она проходит от Мазалеевки на Градижск, Максимовку, Недогарки; отсюда становится менее резкой и тянется через Кагамлык (Кахновку) в хут. Рокитянский около Псла, где поворачивает вдоль Псла. Уже ближе к Пслу и за Пслем это террасовидное возвышение коренной степи становится менее резким, причем форма поверхности, очевидно, обусловлена сложными размываниями нескольких рек, вызвана вторичными процессами.

Значительная часть местности, лежащая ниже этого плато, представляет из себя современную заливную долину Днепра, хотя часть местности уже не заливается и во время самых сильных разливов Днепра. Она или вышла из пределов Днепровских разливов или представляет из себя остатки 2-й террасы, не везде выраженной резко в Кременчугском уезде. Характер почвы выделяет эти более высокие части Днепровской низины. Не редко на них приютились своеобразные дюнные образования, придающие всему рельефу местности особенный вид. Такие более высокие места имеются около Чигирин-Дубровы, Власовски и т.п. Между Недогарками и Кременчугом 2-я терраса достигает большего развития. В иных случаях является возможность видеть ее геологическое строение, указывающее с большой степенью вероятности на то,

* Опубликовано в: Материалы к оценке земель Полтавской губернии: Естеств.-ист. часть: Отчет Полт. губ. земству. СПб., 1892. Вып. XV. 146 с.

что мы имеем дело с остатками второй террасы, как бы островками, не снеженными и не смытыми деятельностью Днепра. Во время особенно сильных разливов, в годы наводнений, как, например, в 1877 г., река мало-помалу смывает эти части и перерабатывает их в обычного типа заливную долину. Они редко возвышаются на 3–4 сажени выше уровня низины, а во время больших разливов вода Днепра подымается значительно выше среднего уровня реки. Так, около Кременчуга уровень Днепра в период 1877–1880 годов подымался на 2,4 сажени выше обычного уровня реки¹. Однако, вообще, в обычные весенние разливы эта низина не вся заливается. По мере приближения к Кременчугу расширяется долина Днепра, и одновременно все больше и больше появляется на ней мест, которые никогда не заливаются (2-я терраса) или заливаются лишь во время самых исключительных разливов. Долина Днепра колеблется в Кременчугском уезде в значительной степени, достигая в иных местах, например, около Мазалеевки, до 30 верст ширины².

Вся низина покрыта целым рядом озер, стариц и рукавов Днепра, – число которых уменьшается по мере приближения к древнему высокому берегу. В рассматриваемой части долины Днепра, между Мазалеевкой и Недогарками, переход от Днепровской низины с ее остатками старинной, так называемой 2-й террасы к 3-й террасе (плато) очень резок. Но и здесь можно заметить, что далеко не везде 3-я терраса подходит и резко оканчивается у низины. Между ними лежит целая область, состоящая из более или менее измененного материала 3-й террасы, образовавшегося путем оползней, обвалов и переработки дождевыми и весенними водами материала коренной степи. Можно ясно наблюдать, как растет широкая долина реки, благодаря подобного рода разрушению коренного древнего берега, – разрушению, иногда совершенно не совпадающему с обычной деятельностью реки. Часть, иногда значительная, материала второй и первой террасы могла образоваться именно только таким путем, как это особенно ясно видно из изучения дюнных песков нижней террасы. Область, занятая подобного рода продуктами разрушения 3-й террасы, не является обыкновенно широкой; только в некоторых местах, например, между Градижском и Великим Узвозом, она занимает значительную полосу древнего берега.

Характер строения Днепровской низины по мере удаления от Недогарок все более и более меняется; исчезает резкая граница 3-й террасы, и местность довольно постепенно понижается к Днепру, заканчиваясь высотами, не дающими характерного для 3-й террасы строения. Здесь частью развита уцелевшая 2-я терраса, постепенно переходящая в 3-ю, частью продукты разрушения последней сливаются с самой террасой. Долина Днепра не достигает ширины, какую она имеет около Мазалеевки. Местность за Псллом представляет еще более сильно развитую 2-ю террасу, постепенно сливающуюся с первой, тогда как 3-я терраса отходит значительно в глубь уезда; впрочем, 3-я терраса не дает очертания цельного непрерывного берега, как то мы видим между Градижским и Недогарками, а распадается на ряд отдельных, изъеденных островков, а иногда рядом скоплений своих продуктов разрушения сливается с 2-й террасой.

¹ Леваковский. Воды России. Тр. Харьк. Общ. Ест., т. XXIII. X. 1889, стр. 293.

² См. вычисления у Гурова. Геол. Полт. губ., стр. 26.

Река Днепр своим течением определяет до известной степени характер формы поверхности всего уезда. Высокое плато, 3-я терраса всюду постепенно к ней понижается, что резко и определенно выражено на всей поверхности уезда, и лишь небольшой его клочек, местность около Градижска и Максимовки, представляет исключение из этого правила. Постепенный склон всей поверхности уезда к Днепру, общий для всей Полтавской губернии, может быть ясно виден, например, из следующих цифр, представляющих высоты, нанесенные на трехверстную карту.

Высоты в сажнях, приблизительно по прямой линии от х. Вербков до Власовски у Днепра:

Вербки	56,59	За Глубиным по направлению к Шепелевке	50,58
Хутор Новый	54,18	Твердохлебы	50,08
Около Глубина	52,13	Погребы	46,44

Если мы возьмем другую линию, пересекающую уезд в том же направлении, перпендикулярном Днепру, например, линию от Коломийцевки до Могилы Острой, не принимая во внимание возвышения около Градижска, то заметим совершенно ту же правильность. Здесь мы наблюдаем следующее чередование цифр, по направлению к Днепру:

Коломийцевка	54,18	Пироги	50,65
	54,18	Стадня	45,51
	52,13	Могила Острая	45,23
Опрешки	51,20		

Далее, около Градижска местность возвышается сразу и резко: она измерена точно у Еврейского кладбища, хотя и взята не самая высокая точка, – достигающая 77,97 сажени.

Тот же самый характер пологого склона, только с еще большей постепенностью, видим мы и в южной части уезда, где третья терраса сливается со второй или с продуктами своего разрушения. Так, например, по линии от Яновщины до Кременчуга мы имеем:

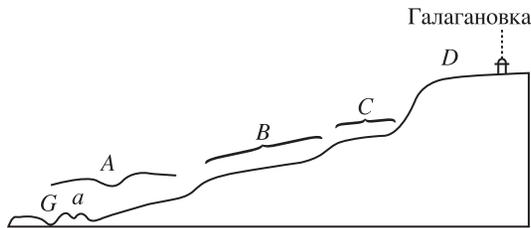
Малые Крынки	60,26	За хутором Воробцем	48,1
Могила Готвянская	57,07	Терешковка	45,2
Могила Толстая	57,01	Около Богомолвки	44,4
Пузиково	53,05	За Кахновкой	41,2
Майборода	48,1	Станция Кременчуг	34,8

Совершенно тот же характер имеет всюду плато Кременчугского уезда. Этот скат к Днепру представляет из себя самую основную черту рельефа уезда и только кое-где замаскирован или усложнен вторичными, побочными скастами, в связи с другими явлениями размывания.

Реки, впадающие в Днепр, вносят первое усложнение в строение Кременчугского уезда; такими являются Сула, Вырвихвист, Кагамлык, Псел, Кобелячек. Каждая из них, особенно Сула и Псел, имеют свою, более или менее резко выраженную заливную долину, к ним направляется постепенный вторичный скат рельефа, как бы независимый от главного ската к Днепру и идущий от него в другом направлении. Некоторые из этих рек, как Псел и Сула, имеют свою вторую террасу.

В тех местах, где сливается деятельность Днепра и Псла, Днепра и Сулы, условия рельефа представляются особенно сложными: заливные долины обеих рек, их вторые террасы сходятся и обе реки усиленно разрушают коренную степь.

Сула представляет особый интерес потому, что в ее долине резче выражены, чем у Днепра, три, иногда даже, как будто, четыре террасовидных возвышения. В значительной части долины Сулы, протекающей в Кременчугском уезде, этот спуск террасами может быть прослежен довольно ясно, например, в разрезе от Галагановки до Липовки:



A – заливаемая современная долина Сулы, местами с дюнами (*a*); *G* – Сула; *B* – иногда переходящая в нижнюю террасу, иногда резко отделенная от нее область, занятая почвами, очень песчаными, редко солонцами; *C* – область солонцов; *D* – резко возвышающееся плато, представляющее коренную степь

Ближе к Днепру граница между *B* и *C*, отчасти и *D*, сглаживается. Коренная терраса *D* мало-помалу понижается к Суле, причем в части, более близкой к устью Сулы, сливается со скатом всей местности к Днепру и образует постепенный переход 3-й террасы во вторую; впрочем, постепенное понижение всей 3-й террасы к Суле следует гораздо меньшему уклону, чем то же понижение к Днепру. Это понижение особенно ясно выражено в более далекой от Днепра части, где высокое плато круто заканчивается у Псла (между Ламаным и Поповкой) и постепенно падает к Суле, кое-где лишь приобретая изменения вторичного рода, вследствие влияния на строение местности других притоков Псла и Днепра, перерезывающих уезд. В части, более близкой к Днепру, никакого уклона по направлению к Суле не наблюдается: здесь довольно ровная, понижающаяся к Днепру местность, высота которой не превосходит 50 сажен, тянется от Псла к Суле; исключение составляет лишь возвышенность около Градижска, о чем говорилось раньше.

Другую важную черту в орографию уезда вносит Псел. Быстрое течение реки, масса изворотов делают из нее одну из самых красивых и живых, если можно так выразиться, рек уезда. Псел в пределах Кременчугского уезда частью подходит совершенно близко к основной третьей террасе, которую он и подмывает понемногу, частью течет уже вдалеке от правого высокого берега, протекая среди широкой аллювиальной долины и ясно развитой второй террасы.

Начиная от Поповки (впадина р. Хорола) и вплоть до Омельника (ниже впадения р. Омельника) крутой берег третьей террасы возвышается у самого Псла, только кое-где отделяясь от него узкой полосой образований «овражного аллювия» (продукта разрушения этой третьей террасы); иногда же Псел (например, около Броварок) значительно отходит от коренной степи. Крутой берег постепенно понижается по направлению к Днепру, как указывалось раньше, мало изменяя свой общий характер при пересечении его притоками Псла, – Манжалией и Омельником. Лишь ниже Омельника, где Псел сильно отходит от 3-й террасы, характер последней резко меняется: обрывис-

тых берегов почти незаметно, холмистые места задернованы, резкие овраги, впадающие в Псел в большом количестве между Омельником и Поповкой, здесь почти совсем отсутствуют. Это изменение характера высокого берега Псла совпадает с общим значительным понижением всей местности по направлению к Днепру и появлением между Поповкой и Омельником второй террасы.

Правое побережье высокого плато Кременчугского уезда у Псла довольно резко выделяется в орографическом отношении от левой стороны Днепра и Сулы. Здесь нет общей покатости (склона) к реке, что наблюдается в местностях, направляющихся к Суле и Днепру, здесь река отграничена от высокого плато лишь резкими обрывистыми берегами.

Различием в характере местности, лежащей по правую и левую сторону от реки, обладают лишь значительные реки уезда. На всем данном участке только Днепр, Сула и Псел имеют такую форму берегов. По-видимому, из притоков Псла лишь берега Хорола, небольшая часть которого протекает по Кременчугскому уезду, между впадением его в Псел у Поповки и границей Хорольского уезда, имеют тот же характер. Его высокий правый берег понижается от реки по направлению к Днепру и обрывается с резкими очертаниями у заливной долины реки. Небольшой клочок левого берега Хорола, принадлежащий к Кременчугскому уезду (около Фидровки), по-видимому, представляет слабый скат к реке.

Все плато прорезано целой сетью разнообразных мелких рек и балок, имеющих существенно иной характер и представляющих результат размывания вторичными процессами высокого плато; общий же характер поверхности плато обусловлен течением рек Днепра, Псла и Сулы.

Мелкие протоки Днепра и Псла в обыкновенное летнее время представляют из себя иногда вполне высохшие русла речек, иногда имеют слабое течение, а чаще всего распались на ряд болот и мелких озер, полужаросших и солонцеватых. Лишь весной и в большие разливы главных рек они заполнены водой. Однако на рельеф местности их влияние сказывается очень сильно, и с точки зрения распределения почв (солонцов) они также весьма важны.

Системой этих мелких речек все плато разбивается на ряд четвероугольников, более или менее правильных, так как, несмотря на все отклонения в отдельных частях своего течения, все эти речки приблизительно параллельны Пслу, отчасти Суле. Начиная от Сулы, впадают в Днепр: Крива Руда, Вырвухвист, Кагамлык; а в Псел реки Омельник и Манжалия. Река Кривая Руда, частью исчезающая в ряде болот и солонцов, иногда полужаросших озерков, начинается в Хорольском уезде и протекает в Кременчугском уезде, начиная от хут. Проценковых. Она, извиваясь, тянется почти параллельно Суле и исчезает в заливной долине последней и Днепра, недалеко от х. Лебиховки. Кривая Руда играет важную роль в образовании солонцов около Столбовахи и Святоловки и лишь в некоторых своих частях, как около Шушваловки и хут. Тимченкова, образует полужаросшее озеровидное расширение с значительным количеством воды, не высохшей вполне и в жаркий 1890 год, когда производилось исследование Кременчугского уезда. Эта система низменностей хотя и признается за отдельную реку³, но совершенно не имеет речного

³ Маркевич. Реки Полтавской губ. Зап. Геогр. Общ. 1856.

характера и представляет из себя скорее ряд озеровидных углублений, расположенных более или менее четкообразно. При более детальном описании солонцов нам придется еще раз коснуться течения Кривой Руды. Она протекает вне высокого плато, большей частью по второй террасе Сулы.

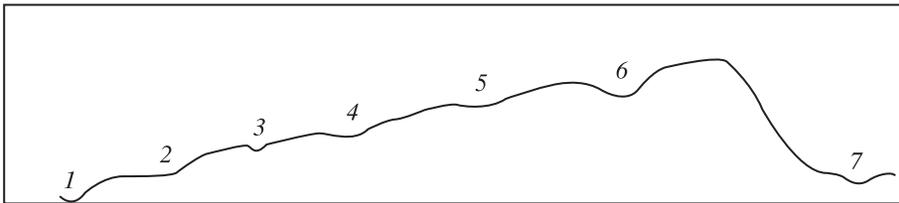
Однако Кривая Руда лишь весьма частыми озеровидными расширениями и тем, что она течет при несколько особых орографических условиях (по границе террасы), отличается от других речек уезда. У всех у них характер реки выражен чрезвычайно слабо, так что их скорее можно счесть за ряд балок, которые лишь временами заключают значительное количество воды, а в обыкновенное время пересыхают или превращаются в ряд болот и озер без текущей воды. Берега таких течей мало чем отличаются от берегов больших балок. Оба берега обыкновенно одинаково высоки, стенки покаты и большей частью задернованы. Наблюдая общий рельеф местности, можно заметить склон обоих берегов к такой тече. Этот склон выражен иногда слабо, но всегда заметно и представляет из себя характерный признак в строении берегов этих речек. Он указывает нам на то, что такие речки образуются в тех частях высокого покатого плато, которые представляют из себя вторичные места стока вод. Они не представляют из себя постоянных рек, а временные течи среди степи, – в одни года более богатые водой, в другие менее, в зависимости от климатических условий года.

Между Сулой и Пслем в Днепровскую низину впадают две такие же речки, – Вырвихвист, не доезжая Градижска, и Кагамлык около Кременчуга. И та и другая речки теряются в пойме Днепра, вероятно, впадая иной год в одну, другой в другую старицу и более или менее пересыхая; летом они не имеют ясного течения. Вырвихвист можно проследить на довольно большом расстоянии: почти начиная от Сидор (хутора Кинашевы), ложбина Вырвихвиста тянется около Кирияковки, Борисов, Моисеевки, а около хут. Потемкина принимает ясный характер мелкой речки с высокими берегами. Для всех этих речек характерно неправильное, но в то же время довольно длинное течение: все они занимают низины, которые являются местами стока вод для данного плато.

Тот же характер, что и Вырвихвист, имеет и другая речка – Кагамлык, впадающая в Днепровскую низину около Кременчуга и прорезывающая значительную часть Кременчугского высокого плато. Кагамлык можно проследить далеко за пределами Кременчугского уезда; в области нашего уезда он начинается около хуторов Матвеевки, Павловки, недалеко от Жуков и тянется через Опришки, Пирогы, Яроши, Устимовку, Твердохлебы, Погребы, Рублевку, Новоселицы, Богомолровку, Кагамлык, извиваясь среди песков около Кременчуга (сл. Солдатской), и теряется в пойме Днепра, недалеко от Кременчуга, около Кахновки. Следовательно, Кагамлык делит все плато на две части, однако совершенно не влияя на основной рельеф уезда; наблюдается лишь, как и у Вырвихвиста, пологий скат к обоим берегам Кагамлыка – на небольшое, относительно, расстояние от течи. Кагамлык более богат водой, чем Вырвихвист; нередко он запружен, превращен в целый ряд ставков (например, у Рублевки и проч.), иногда распадается на ряд полузаросших болотцев и озерков. На всех этих естественных впадинах высокого плато Кременчугского уезда сосредоточен длинной цепью ряд селений, что и понятно: здесь больше озерков и выше подпочвенная вода колодцев. Один взгляд на карту и на распределение селений дает нам ясное представление об этих течениях.

Между ними обыкновенно разбросаны лишь отдельные хутора около небольших степных колодцев. Две другие течи этого плато, притоки Псла – Омельник и Манжалая, в значительной части своего течения являются параллельными Кагамлыку и совершенно тождественны с ним по своему характеру. Омельник начинается почти с той же низины, где берет начало Кагамлык, отделяясь от него лишь небольшой перемычкой у хутора Жуков. Он проходит через Глубино, Пустовойтово, Обозновку, Демидовку и впадает в Псел около Омельника (хут. Гуньки). Омельник более богат водою и больше имеет вид реки, чем Кагамлык. Менее значительна Манжалая, начинающаяся около Веселой Долины и около Прусивки исчезающая в пойме Псла.

Таким образом, все это плато, при постепенном скате к Днепру и меньшем скате к Суле, прорезывается целым рядом вторичных речек – Кривую Рудю, Вырвихвистом, Кагамлыком, Омельником и Манжалей. Каждая такая теча обуславливает вторичное понижение рельефа; весь рельеф местности будет иметь, следовательно, характер слабоувалистого склона. Схематический разрез местности, от р. Псла (против хут. Луков) к Суле представляет нам общую картину рельефа. Заметим, однако, что размеры склона к Суле и размеры понижений у русл отдельных течей несколько преувеличены; в действительности и понижения и скат значительно меньше.



1 – р. Сула; 2 – р. Кривая Руда; 3 – р. Вырвихвист; 4 – р. Кагамлык; 5 – р. Омельник; 6 – р. Манжелей; 7 – р. Псел

Этот общий рельеф местности претерпевает довольно значительные уклонения, вследствие роста и расширения оврагов и балок, в связи с чем высокая степь не является ровной и гладкой, а изрезана целым рядом вторичных понижений. Эти последствия иногда имеют характер глубоких оврагов, представляющих из себя как бы временные стоки вод в реки и течи. Такие овраги с высокими стенками, вследствие обвалов, являются чрезвычайно характерными для высокой степи. Они растут периодически и обыкновенно во время весеннего спада вод и сильных летних ливней имеют обычный тип южнорусских оврагов, пробегающих в лесовых толщах⁴. Замечу еще, что в изученной области эти овраги – особенно энергичные места деятельности проточной воды, главным образом, приурочены к рекам, течение которых обусловлено более коренными чертами строения местности, – к Хоролу, Пслу и Днепру. Очевидно, в местности совершенно постепенно понижающейся к реке (т.е. в данном случае на левом берегу Сулы), такие

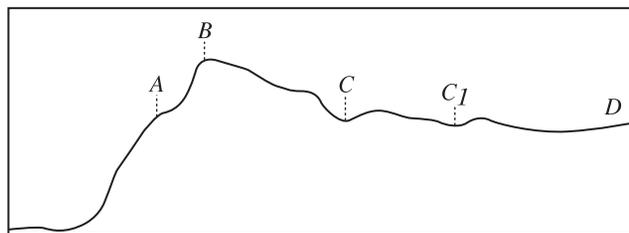
⁴ См. *Леваковский*. Время и способ образования речн[ых] долин юга России. X. 1865. *Докучаев*. Способы образования речных долин. СПб., 1878 г. *Яковенко*. Тр. Харьк. Общ. исп. прир., т. 25, 1891.

овраги образовываться не могут. Их берега имеют очень крутые нередко вертикальные стенки; следовательно, рост их идет чрезвычайно быстро и обрывисто. Однако сами овраги приурочены к местам, где наблюдается по обе стороны оврага пологий склон местности. Характерно при этом, что такой уклон наблюдается главным образом в старой части оврага, более близкой к его устью, так как овраг растет главным образом своим верховьем. В целом ряде оврагов между Ламанным и Броварками, впадающих в Псел, такое строение очень ясно видно. Особенно же оно наблюдается в большом овраге около Поповки, впадающем в Псел несколько выше так называемой Лысой Горы, которая с одной стороны этим оврагом и отграничивается. Здесь в строении некоторых боковых оврагов, у их устья и начала, наблюдается большое различие, что особенно резко наблюдалось в боковых оврагах притоках у Ламанного.

Наблюдения над оврагами показывают, что большей частью они являются в пониженных частях плато, что и понятно с точки зрения генезиса оврагов.

На рассматриваемом нами плато овраги наблюдаются иногда как притоки небольших течей; причем они приурочены почти исключительно к низшим частям таких течей, где резче сказывается влияние главной реки на характер денудационных процессов местности. Так, только в таких, более близких местах к устью течи, наблюдаются овраги у Манжалии (например, огромный овраг у Прусивки), Омельника (около Демидовки), Вырвихвиста (около Николаевки). Подобного рода овраги редки.

Кроме оврагов и течей, в рельефе данной местности наблюдаются нередко разнообразные углубления вторичного характера, не имеющие обыкновенно резкого, определенного вида. Изредка попадаются здесь блюдцеобразные углубления, столь обычные в других уездах Полтавской губернии⁵. Нередко рассеяны по степи и разнообразные неглубокие длинные впадины, как бы низкие балки, тянущиеся иногда на протяжении нескольких верст. Эти неровности, вероятно, различного происхождения. Из всех таких неровностей самые замечательные находятся около Градижска и Максимовки. Здесь целый ряд широких и довольно глубоких увалов отделяет обрывистые (смотрят на пойму Днепра) высоты около Максимовки от прилежащего плато. Как увидим ниже из геологического очерка, упомянутые сейчас Градижские высоты представляют островок, уцелевший от древнего, более высокого плато. Как видно из прилагаемого схематического разреза, он отделяется от окружающей степи рядом балок, тянущихся почти параллельно Днепру и охватывающих его со всех сторон.



⁵ См. *Георгиевский*. Полтавский уезд. Отч. Полт. 3. I. СПб., 1890, стр. 3–4 и др.

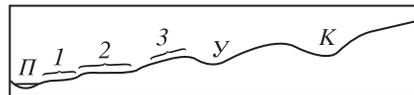
Здесь, над одним из старых русел Днепра, местность резко возвышается, причем между Градижском и Максимовкой внизу залегают продукты (А) разрушения окружающих пород (оползней, обвалов и т. под.); выше идет древний (В) берег 3-й террасы, сильно падающей по направлению от Днепра и отделенной от соседнего плато особой котловиной D, параллельной берегу.

Понижения С и С₁⁺ (иногда одно из них исчезает) являются чрезвычайно характерными для всей этой местности.

От общего Кременчугского высокого плато довольно резко отделяется Запсиолье – местность нашего уезда, прилегающая к левому берегу Псла; именно здесь мы имеем дело с той частью, которая оказывается наиболее измененной благодаря особенно разрушительной деятельности Псла и Днепра одновременно. Рельеф этого участка представляет весьма полную аналогию тому, что наблюдается в Кременчугском уезде на левом берегу Сулы: сперва мы видим пойму, которая иногда сопровождается дюнными песками; несколько выше тянется полоса второй террасы, а в низинах наблюдаются солонцы и солонцеватые почвы; еще выше лежит разъеденная и пониженная 3-я терраса. Вся местность представляет скат к Пслу, но этот скат здесь весьма сильно разъеден: целый ряд маленьких болот, полувysохших солонцов, озерков тянется, извиваясь сперва почти параллельно Пслу, а затем теряясь в его пойме. Вся эта низина является вполне аналогичной Кривой Руде и отделяет нижнюю часть ската от дальнейшей древней террасы. Ее с несомненностью можно проследить от области солонцов у хут. Шульги (озерообразное углубление Кривая Руда) и затем она тянется к Емцам, около Еристовки и т. п. До поймы Псла она не доходит и, может быть, представляла низину притока Днепра, а не Псла. Гораздо резче выражена вторая такая теча, лежащая в более высокой местности (на 3-й террасе) и исходящая из Кобеляжского уезда, – так называемый Кобылячек, который больше похож на речку. Ближе к устью в Кобылячек впадают боковые овраги и т.п., повторяя в общем те же самые явления, какие приходится наблюдать на высоком плато между Пслом и Сулой. Здесь, однако, все эти низины (течи) расположены на более близком одна от другой расстоянии, почему и явления приобретают более резкий характер.

Представляем здесь схематический разрез к Пслу от границ Кобеляжского у[езда] около села Кобылячка:

П – Псел; 1 – первая терраса; 2 – вторая терраса;
3 – третья терраса; У – урочище около Червивки;
К – Кобылячек



Весь этот участок находится в районе одновременного действия двух рек – Псла и Днепра, и, очевидно, все процессы в нем более резки под влиянием идущих по двум направлениям размываний. Здесь мы наблюдаем также постепенный скат к Днепру.

Соединяя вместе все эти различные черты орографии Кременчугского уезда, мы видим, что они являются очень правильными и рельеф местности, видимо, связан с протеканием трех главных рек – Псла, Днепра и Сулы.

Нам остается рассмотреть небольшой участок за Днепром, прилежащий к Кременчугскому уезду. Строение его очень просто: низкая пойма, сильно

песчаная, полузаросшая тальником и мелким леском; над ней повышается 2-я терраса над Днепром, имеющая здесь несколько своеобразное строение, – она составлена из продуктов, образовавшихся из оползней, обвалов и т.п. материала 3-й террасы, плохо отсортированного и лежащего на граните; еще выше поднимается высокая 3-я терраса, покатая к Днепру.

Простота рельефа Кременчугского уезда обуславливает простоту в распределении почв, как известно, тесно связанных с рельефом местности. Она же, лишь в исключительных, редких случаях, позволяет нам выяснять геологическое строение уезда: только лишь в глубоких оврагах и балках, особенно там, где Днепр протекает в глубокой низине, можно видеть обнажения древних пород. Благодаря исключительному положению островка у Градижска, здесь и самые верхние части являются ясными.

Глава II

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Горизонтальное положение слоев, составляющих Полтавскую губернию, позволяет нам получить довольно ясную картину строения местности на основании изучения немногих разрезов. В этом кратком геологическом очерке я остановлюсь лишь в общих чертах на выяснении геологического строения уезда; подробное описание не входило в задачи исследования. Часть местности, входящей в состав Кременчугского уезда, не раз описывалась, и в работах Борисяка, Гурова, Армашевского, Домгера и др. мы найдем целый ряд данных по той или иной части уезда. Однако, несмотря на это, описание некоторых основных разрезов является далеко не лишним, так как различные исследователи давали не согласные между собой описания, – иные же из приводимых здесь разрезов раньше не описывались. Согласно общему плану отчетов, геологическое описание будет основываться главным образом на личных наблюдениях.

Однообразность геологического строения Кременчугского уезда, уже ясно видная из его орографии, позволяет нам дать раньше описание главных разрезов и затем на их основании составить себе представление о строении лежащих между ними местностей. Расположенные в разных частях уезда эти главные разрезы могут быть параллелизированы, а следовательно, в связи с орографией местности, мы можем довольно ясно представить себе геологическое строение любой точки уезда.

Разрезы, наиболее полно представляющие строение уезда, находятся: 1) около Градижска и Максимовки; они дают строение наиболее высокой части плато около Днепра; 2) овраги близ Маломановки за Днепром – дают строение высокого нагорного берега по ту сторону Днепра, и 3) целый ряд оврагов в коренной степи по правому берегу Псла – главные из них приурочены к Манжалии.

Уже из общей орографии уезда ясно, что наиболее древние породы должны выходить в больших разрезах около Днепра, а относительно новые отложения – в части плато, более удаленной от Днепра. Исключение может

составлять и составляет шиш у Градижска, резко отличающийся и орографически от всей окружающей местности.

Ложе Днепра в рассматриваемом районе проходит среди древних кристаллических пород, которые в некоторых местах, в виде порогов и камней, выходят на его дне (как у Власовки, Кременчуга, Радутских хуторов, Келеберды), часто обнажаются на его берегах, как по всей почти долине Днепра рассматриваемого участка; они же наблюдаются и у устья Псла; однако сам Псел течет среди других, более новых отложений, и только в немногих местах он глубоко врежется в более древние третичные слои. С другой стороны, рельеф местности указывает нам, что покатость всей высокой степи к Днепру могла совершиться лишь тем путем, что более новые отложения в местах, более близких к Днепру, смыты в течение веков, если только такой рельеф не является первичным, существовавшим во время отложения постплиоценовых слоев уезда... Вероятнее первое предположение.

Обратимся сперва к разрезу около Градижска и Максимовки.

1. ОКРЕСТНОСТИ ГРАДИЖСКА И МАКСИМОВКИ

Местность около Градижска и Максимовки была описываема уже не раз Борисьяком¹, Гуровым² и Армашевским³.

Уже приближаясь по большой почтовой дороге от Кременчуга к Градижску, видно, что высокий, обрывистый берег коренной степи здесь резко выделяется. Он круто обрывается над старым руслом Днепра, над одним из его побочных рукавов, теперь старицы, так называемого оз. Быстрика. На протяжении нескольких верст тянется этот разрез, в нескольких местах прорезываемый сетью глубоких оврагов, впадающих в Днепр. К сожалению, все овраги приурочены к возвышенности и не выходят за пределы ее границ, обозначенных в виде длинных низких котловин, упоминаемых в орографическом очерке. Лишь по направлению к Мазалеевке эти овраги как будто касаются более низменного участка высокой степи, но с точностью это не могло быть констатировано. Мы начнем описание местности со стороны Мазалеевки.

Первые обнажения – высокие стенки древнего берега коренной степи, начинаются еще (не доезжая Градижска) вдоль старого русла Днепра. Они составлены из однообразной породы –верху лишенной валунов, очень песчанистой лёссовидной глины, лежащей на тонкослоистых песчанистых мергелях, заключающих массу разнообразных часто разрушенных валунов кристаллических пород (гнейсов, гранитов и т.п.) и одновременно – остатки пресноводных и наземных раковин. Эти толщи достигают здесь нескольких саженей мощности и являются весьма характерными для всего Кременчугского уезда. Развита эта слою особенно около Николаевки и самого Градижска, в более низкой части возвышенности, – откуда верхние слои, очевидно, смыты. Лёссовидная сильно песчанистая верхняя глина является, видимо, продуктом позднейших аллювиальных или делювиальных процессов.

¹ Борисьяк. Мат. для геол. Ю. России. X. 1867, стр. 132.

² Гуров. Геол. Полт. губ. X. 1888, стр. 92, 596.

³ Армашевский. Проток. зас. Киевск. Общ. Ест. 14 Мая 1888 г. стр. IV.

При выезде из местечка, у самой большой дороги, подходит к ней овраг, являющий нам очень полную картину верхних развитых здесь отложений. Разрез этот представляет следующее чередование слоев:

А. Чернозем.

В. Песчанистый лесс со значительным количеством углекислой извести. Исследование его под микроскопом указывает, что осколки кварца, его составляющие, остросереберны и чрезвычайно редко округлены; изредка попадаются обломки раковин. Микроскопическое сравнение с рейнским лессом указало на большое сходство обеих пород; в градижском лессе, однако, осколки кварца значительно больших размеров. Книзу он переходит в более грубую, песчанистую красноватую породу, заключающую закругленные кушочки кварца и полевого шпата.

Мощность лесса достигает от 2'0 до 15',15, – причем по направлению к Днепру мощность его уменьшается, что доказывает происходившее в позднейшее время смывание лесса денудационными процессами.

С. Пресноводный мергель обычного для уезда типа; мощность 5'7. Книзу переход довольно резкий.

Д. Пресноводный мергель, окрашенный органическими веществами в интенсивный черный цвет. Он весь переполнен органическими остатками и является как бы раковистым мергелем. По определению П.П. Шалфеева, в нем встречаются:

Planorbis spirorbis L.
Planorbis umbilicatus, Müll.
Bythinia Leachi Shepp.

Мощность 1',3.

Е. Пресноводный мергель обычного цвета, весь переполненный целой массой органических остатков. Мощность около 1',15. Книзу граница не всегда резка. По определению П.П. Шалфеева, в нем находятся остатки следующих моллюсков:

Planorbis umbilicatus, Müll.
Planorbis spirorbis L.
Limnaea ovata Drap.
Bythinia Leachi Shepp.
Valvata sp. juv.

Мощность около 1',15.

Ф. Пресноводный мергель, окрашенный в интенсивный черный цвет органическими веществами. Книзу окраска уменьшается. По определению П.П. Шалфеева, в нем находятся остатки:

Limnaea sp.
Planorbis umbilicatus. Müll.

Мощность 1',4.

С. Морской (палеогеновый) мергель, переполненный остатками корненожек. К описанию его вернусь ниже.

Эти отложения являются довольно отличными от остальных образований пресноводного мергеля и вообще доледниковых пресноводных отложений, сильно развитых в Кременчугском уезде. Как увидим ниже, эти отложения очень разнообразны в пределах уезда. Занимая постоянно определенный гори-

зонт, они являются то в виде черных мергелей, как в данном случае, то в виде обычных для уезда пресноводных белых мергелистых осадков, постепенно переходящих в пески и песчанистые отложения; нередко содержат валуны и приобретают сообразно с этим новое строение. Количество органических остатков сильно меняется – то мергеля являются переполненными органическими остатками, как в рассматриваемом разрезе, то эти остатки сосредоточены слоями, то отдельно изредка разбросаны в массе мергеля. Такая смена происходит чрезвычайно быстро на небольших расстояниях и указывает, очевидно, на большое разнообразие тех условий, при каких могли происходить отложения осадков. Условия образования мергелей в данном частном случае указывают на отложение их у небольшого стоячего болотца. Уровень этого болотца был на несколько сажен выше современного русла Днепра. Является интересным различие в фауне слоев в вертикальном направлении. Это различие может быть выяснено лишь детальным изучением фауны – здесь лишь возможно указать, что слои *D–F* отличаются по фауне, особенно по преобладанию в них числа неделимых того или иного вида, довольно резко. Так, в слое *D* главную массу неделимых составляют остатки (большой частью крышечки), в слое *E* этих крышечек совсем мало, а в слое *F* они мною вовсе не были встречены.

Эти отложения, и по фауне и по способу залегания, весьма схожи с «черными глинами», описанными Домгером⁴ южнее, в области нижнего течения Днепра. По-видимому, образование таких болотцев шло не раз при существовании тех больших вместилищ пресной воды, которые дали начало мергелям Полтавской губернии.

Эти мергели лежат на палеогеновых мергелях белого цвета, очень распространенных внизу отложений Полтавской губернии⁵. Иногда отдельные куски пресноводного мергеля как бы захватываются, входят внутрь белого морского мергеля, выходящего в самом низу оврага. На вид оба мергеля очень схожи и можно было бы думать, что материал для пресноводного отложения дан морским мергелем, но это сходство чисто внешнее. Исследование обоих осадков под микроскопом указывает, что пресноводные мергели содержат значительное количество тонких осколков кварца, которые играют весьма малую роль в строении морского мергеля, переполненного остатками организмов, – раковинками и обломками корненожек и т.п. Нигде, даже в самых низких слоях пресноводного мергеля, не удалось наблюдать таких осколков корненожек.

В окрестностях этого оврага, в высотах, на которых стоит сам Градижск, мы, в сущности, имеем дело с теми же самыми отложениями, выраженными лишь более мощно и разнообразно. Пресноводный мергель достигает здесь многих сажен мощности и отличается разнообразием своего характера. Он представляет из себя самое древнее обнаженное здесь отложение и подымается довольно высоко над уровнем Днепра; низ всех обрывов скрыт обвалами и задернован. Значительная часть высот около Градижска, сложенная из этого мергеля, довольно сильно отличается в своей верхней и нижней части, хотя переход между ними всюду постепенен. Вся порода тонкослоистая, но вверху она содержит значительное количество крупного кварцевого, полевошпато-

⁴ См. Домгер. Предв. отчет о геолог. иссл., произв. летом 1883. Изв. Геол. Ком. III, 1884, стр. 206–207.

⁵ См. Агафонов. Буровые скважины Полтавской губ. 1891.

вого и слюдяного песка и значительное количество валунов разнообразных кристаллических пород – гнейсов, гранитов, кварцита. Валуну достигают довольно больших размеров, хотя большей частью мелки. Среди этих валунов рассеяны раковины обычных для полтавских пресноводных мергелей моллюсков⁶, причем самые нежные и тонкие раковинки сохранились нередко в полной целности, рядом с валунами, что указывает на спокойное отложение этих осадков и исключает всякую возможность механического истирания. На то же спокойное отложение этих осадков указывает и тонкая их слоистость. Существование слоистости и одновременное нахождение неотсортированных крупных частей (валунов и песка) дает место, как увидим ниже, предположению, что способ отложения этих составных частей был одновременный, но различный. Книзу толщи мергеля принимают обычный для Полтавской губернии характер и валунов не содержат, а в самых нижних слоях все более становятся песчанистыми.

Выше пресноводных мергелей высоты составлены из типичной моренной глины, заключающей значительную массу разнообразных валунов, которые обыкновенно чрезвычайно выветрелы; мною здесь встречены: гнейс, различные граниты, роговообманковый сланец, кристаллический известняк (мрамор), гранит раппакиви, красный песчаник, роговообманковая порода с крупными выделениями кристаллов роговой обманки, черный слюдяной сланец. Степень разрушения этих пород очень велика: валуны гнейсов, роговообманковых и слюдяных сланцев рассыпаются при дотрагивании; раппакиви в иных местах содержит пустоты, вследствие разрушения и выноса слюды и полевого шпата; в этих пустотах и трещинах наблюдаются многочисленные выделения и натеки углекислой извести. В целом ряде случаев ясно, что эти вторичные метаморфические процессы сильно меняют характер и свойства моренной глины: она приобретает песчанистый характер, растворы уносят целый ряд составных частей валунов, входящих в ее состав; валуны рассыпаются в песок и щебень, тонкие части выносятся и уносятся ветром и текучею водой, идет отложение углекислой извести.

Ближе к Максимовке породы эти развиты еще в более типичном виде; причем выше лежит толща лесса, не достигающая здесь большой мощности.

У самого Градижска в высокую степь врезывается широкое и глубокое провалье, устье которого выходит около кирпичного завода. В местах, более близких к выемке глины для завода, многочисленные оползни мешают ясно наблюдать строение местности. Эти выемки идут значительно глубже уровня Днепра и важны нам как доказательство, что и значительно глубже идет все та же самая порода – глубоководный мергель, который составляет самое основание всех здешних разрезов⁷. Этот мергель в иных местах более глинист, приобретает сходство с киевской синей глиной и переполнен остатками створок разнообразных раковин (по-видимому, *Ostrea* – хотя хороших экземпляров мне найти не удалось). Широкое провалье и его многочисленные боковые отроги позволяют нам ясно наблюдать строение всей местности, которое в более да-

⁶ Определения для кременчугских мергелей не успели к напечатанию отчета. О фауне см. списки Борисяка, Гурова, Домгера, Армашевского, Соколова и в предыдущих выпусках «Мат. для оценки земель Полт. губ.».

⁷ Проф. Гуровым наблюдались ниже глубоководного мергеля выходы серых песков. См. *Гуров. Геолог, описание Полтавской губ. X. 1888, стр. 88.*

леких от устья и близких к местечку местях провалья особенно ясно. Общее чередование слоев здесь такое.

Начиная сверху, мы наблюдаем следующий разрез:

А. Чернозем.

В. Лесс, достигающий мощности до 2-х сажен.

С. Он совершенно незаметно переходит в моренную глину, которая в верхних частях своих не включает больших валунов; мощность до 1 сажени; ниже она переходит в тонкий песок.

Д. Пресноводный мергель – не очень богатый органическими остатками. Он очень часто становится книзу все более и более песчаным и иногда вполне заменяется тонко-слоистым белым песком, заключающим те же органические остатки⁸. Этот белый песок нередко лежит прямо под валунной глиной.

Е. Белый тонко-слоистый песок, заключающий гальки фосфорита, остатки костей, довольно многочисленные зубы акул. Этот песок иногда совершенно незаметно переходит в пресноводный песок, иногда лежит прямо под пресноводным мергелем, резко от него отделяясь. Мощность его несколько саженей.

Ф. Палеогеновый (?) мергель обычного типа.

Этот палеогеновый мергель, здесь обнажающийся лишь внизу оврага, является чрезвычайно распространенным и важным членом допостплиоценовых отложений. Его строение чрезвычайно однообразно; во влажном состоянии он обладает большей пластичностью, имеет очень тонкое строение и состоит из огромного количества разнообразных корненожек⁹. По словам П.А. Тутковского, микрофауна этого мергеля вполне тождественна с микрофауной киевской спондилуовой глины, а следовательно, должна быть отнесена к палеогену, вероятно, к олигоцену.

Тутковский пишет мне:

«По петрографическому характеру, градижский мергель весьма сходен с киевской спондилуовой глиной, даже в деталях, при микроскопическом исследовании.

Преобладающую роль в микрофауне градижского мергеля играют, как и в спондилуовой глине, фораминиферы; кроме них, в микрофауне принимают участие еще превосходно сохранившиеся *Ostracoda*; встречаются также обломки игол морских ежей и изредка – обломки зубов рыб. *Bryozoa* не встречено. К интересным примесям нужно отнести микроскопические кусочки янтаря, встречающиеся и в киевской спондилуовой глине.

Всего фораминифер определено до сих пор 70 видов¹⁰, а именно:

- | | |
|---|--|
| 1. <i>Miliolina (Triloculina) aff. acutangula</i> Reuss sp. | *5. <i>Haplophragmium</i> sp. |
| 2. <i>Miliolina (Quingueloculina) seminula</i> Linne'sp. | *6. <i>Textularia agglutinans</i> d'Orb. |
| *3. <i>Reophax nodulosa</i> Brady. | *7. <i>T. Haueri</i> d'Orb. |
| *4. <i>Haplophragmium glomeratum</i> Brady. | 8. <i>T. labiate</i> Reuss. |
| | 9, 10, 11. <i>Textularia</i> n. sp.? |
| | *12. <i>Textularia</i> sp. |

⁸ См. *Армашевский*. Проток. Зас. Киевск. Общ. Ест., 1888, стр. VI.

⁹ См. *Гуров*. 1. с. р. 597.

¹⁰ Звездочкой отмечены виды, общие с киевской спондилуовой глиной.

- *13. *Bulimina pyrula* d'Orb.
- *14. *B. ovata* d'Orb.
- *15. *B. socialis* Born.
- *16. *B. Buchiana* d'Orb.
- *17. *B. n. sp.?*
- *18. *B. sp.*
- *19. *Lagena globosa* Montf.
- *20. *L. striata* d'Orb.
 - 21. *L. aspera* Reuss.
 - 22. *L. Orbigniana* Segn. sp.
- *23. *L. n. sp.?*
- *24. *L. sp.*
- *25. *Nodosaria laevigata* d'Orb.
- *26. *N. obliquistriata* Reuss sp.
 - 27. *N. millepunctata* Tutk.
 - 28. *N. Ewaldi* Reuss
 - 29. *N. n. sp.?*
- *30. *N. sp.*
 - 31. *Rhab dogonium tricarinatum* d'Orb sp.
 - 32. *Marginulina Helenae* Tutk
 - 33. *Cristellaria crynacea* Karr.
- *34. *Cr. galeata* Reuss.
- *35. *Cr. inornata* d'Orb.
- *36. *Cr. rotundata* Tutk.
- *37. *Cr. incompta* Reuss.
 - 38. *Cr. n. sp.?*
- *39. *Cr. sp.*
- *40. *Polymorphinaproblemad* d'Orb.
- *41. *P. obscura* Röm.
- *42. *P. gibba* d'Orb.
 - 43. *P. n. sp.?*
- *44. *P. sp.*
- *45. *Uvigerina asperula* Cz.
- *46. *U. pygmaea* d'Orb.
 - 47. *U. urnula* d'Orb.
 - 48. *U. n. sp.?*
 - 49. *U. sp.*
- *50. *Globigerina cretacea* d'Orb.
- *51. *Gl. aequilateralis* Brady.
- *52. *Pullenia sphaeroides* d'Orb.
- *53. *P. quinqueloba* Reuss.
 - 54. *P. sp.*
 - 55. *Discorbina formosa* Tutk.
- *56, 57. *Discorbinae n. sp.?*
- *58. *Truncatulina Akneriana* d'Orb.
- *59. *Tr. lobatula* Walk.
- *60. *Tr. Dutemplei* d'Orb.
- *61. *Tr. Haidingeri* d'Orb.
- *62. *Tr. Ungeriana* d'Orb.
 - 63. *Tr. tenera* Brady.
- *64. *Tr. pachyderma* Rzeh.
- *65. *Tr. refulgeus* Montf.
- *66, 67. *Tr. n. sp.?*
- *68. *Anomalina grosserugosa* Gumb.
- *69. *Rotalia Soldanii* d'Orb.
 - 70. *Pulvinulina sp.*
 - Echinodermata.*
 - Echinoidea.*
- **71, 72. Иглы двух видов.
 - Cidaris sp. indet.*
 - Crustacea.*
 - Entomostraca.*
 - Ostracoda.*
- 73, 74, 75, 76, 78. Шесть видов
 - (2 вида *Cythere*, вероятно *Cythere angulatozona* Reuss и *C. abbreviata* Reuss);
 - 2 вида *Cytherella* (вероятно
 - **C. compressa*)
 - Münst. и *C. londonensis* Jones;
 - 1 вид *Cythereis* (вероятно, *horrescens* Bosquet) и
 - 1 вид *Cyprideis* (вероятно, *torosa* R. Jones)

Из приведенной микрофауны почти 70% (48 видов) являются общими с киевской спондиловой глиной, так что градижский мергель, несомненно, ей эквивалентен. Особенности градижской микрофауны, сообщающие ей своеобразную физиономию, состоят в следующем: 1) она содержит виды, не встреченные мною при изучении микрофауны спондиловой глины, а именно – 21 вид, но виды эти редкие, мало распространенные в градижском мергеле; 2) в микрофауне градижского мергеля отсутствуют некоторые виды, весьма распространенные в киевской спондиловой глине; это касается в особенности кристеллярий и нодозарий (именно, не найдены из весьма распространенных в спондиловой глине – *Nodosaria bacillum* Deufr., *N. Lundwigi* Reuss, *N. affinis*

d'Orb., *N. raphanus* Linn., *N. raphanistrum* Linn., *Cr. dimorpha* Tutk., из менее распространенных – *Saccammina spherica* Sars, *Haplograptium globigeriniforme* P. a. I., *Clavulina genetriginoides* Fornosini, *Nodosaria obtusissima* Reuss, *N. acuta* d'Orb., *Marginulina pelum* d'Orb., *Cr. laticostata* Tutk., *Pulvinulina Karsteni* Reuss, *Crist. kiewensis* Tutk., *Truncatulina Kiewensis* Tutk.).

Отсутствие в градижском мергеле форм, редких и в спондиловой глине, не имеет никакого значения при сравнении этих осадков, так как формы эти не характерны, уже по своей редкости; что же касается упомянутых 6 форм, весьма распространенных в спондиловой глине и не найденных мною в градижском мергеле, то их отсутствие здесь может быть, вероятно, объяснено тем обстоятельством, что для изучения микрофауны спондиловой глины я имел в своем распоряжении материал, почти необъятный, собранный в течение почти полувека из множества обнажений (одна лишь коллекция К.М. Феофилактова, по приблизительному исчислению, содержит более 400 000 экземпляров).

Таким образом, отличия градижской микрофауны сводятся лишь на отличия географического положения, а в геологическом смысле градижский мергель вполне эквивалентен киевской спондиловой глине, и к нему вполне прилагаются все заключения, высказанные мною относительно последней¹¹.

Из крупных остатков мне удалось найти довольно много крупных корненожек из рода *Cristellaria*, один зуб *Lamna* sp. и створки *Ostrea* sp.

Мергеля того же типа, как показали буровые скважины¹², лежат в основании слоев Полтавской губернии, однако, редко являясь в обнажениях. Они содержат значительное количество гипса, изредка слюды. Гипс в кристаллах, нередко в виде шаровых конкреций, иногда в виде тонких пластинок, всюду вторичного происхождения – он произошел из находившихся в мергелях конкреций железного колчедана¹³. Одновременно с гипсом при этом происходило образование гидратов окиси железа, являющихся нередко в виде натечных масс или скоплений вокруг раковин корненожек, вокруг кристаллов гипса и т.п. Образование гипса – вторичный метаморфический процесс – может быть ясно прослежено, разбивая большие конкреции гипса; они почти всегда сохраняют внутри еще не вполне измененное ядро, состоящее из пирита. Метаморфический процесс образования гипса в этом мергеле является довольно важным для понимания возможности гнезд довольно чистой находящейся в нем глины: мергель, освобождаясь от углекислой извести при переходе ее в гипс, делается все более и более чистой глиной и в иных случаях этот процесс шел достаточно сильно и дал начало включениям чистой глины в мергеле. Известь, рассеянная в начале однообразно во всей массе мергеля, концентрируется при этом в немногих местах в виде гипса. Эти гнезда более чистой глины идут на приготовление кирпичей, хотя здесь употребляют и глину, содержащую значительное количество углекислой извести. Синий цвет глины зависит отчасти от рассеянных в ней соединений железа.

¹¹ Ср. *Тутковский*. О микрофауне спондил. глины. Зап. Киев. Общ. Ест. 1891.

¹² См. *Агафонов*. Буровые скважины в Полтавск. губ. Вест. Ест. 1891.

¹³ Конечно, это мнение автора. – *Ред.* [первого издания].

Гипс является в кристаллах, нередко схожих с описанными г. Агафоновым для Константиноградского уезда¹⁴, частью же образует пластинки, чрезвычайно напоминающие москвит. Рассматривание этих листочков под микроскопом дает возможность убедиться и в их вторичном происхождении: они имеют нередко довольно правильные контуры кристаллов гипса по (100), нередко от этих пластинок гипса отходят целые мелкие друзы новых пластинчатых кристалликов.

По выезде из города, по направлению к Максимовке, местность принимает другой характер. Древний коренной берег отступает все более вглубь, а между ним и низиной Днепра возвышается местность, состоящая из обвалов древнего берега. Эти процессы шли здесь весьма интенсивно; для некоторых из обвалов сохранились даже исторические свидетельства. Так, развалины древнего Пивогорского монастыря, сгоревшего в 1774 году, и самое место, где стоял монастырь, исчезли, превратившись в глубокий овраг, образовавшийся в первой половине нашего столетия¹⁵; исчезли, вследствие образования оврага, и некоторые другие сооружения, например, широкая дорога в монастырь из Градижска¹⁶ и т. п. Легкость подобного рода оползней обусловлена здесь мощным развитием белых песков, лежащих в основании мергелей, валунных глин и лесса. Они лежат на морском мергеле, представляющем здесь нижний водоносный горизонт. Такое неустойчивое положение верхних слоев вызывает сильное развитие всяких механических оползней и обвалов в этих местах. Всюду встречаются огромные осыпи белого песка, ручьи выносят значительное его количество и он сильно выдувается ветром. Эти последние образования особенно интересны, так как они вызвали образование мощных дюн высоко над уровнем реки; ясно, что они произошли частью из осыпавшегося, частью вынесенного водою песка, а частью из песка, выдуваемого ветром. Они имеют нередко правильный характер обычных дюнных образований, а иногда покрывают, в виде вторичных наносов, более древние образования, причем этот процесс идет со значительной правильностью – песок отлагается в виде отдельных слоев.

Почти всюду, среди образований ниже 3-й террасы, при спуске к Днепру, мы наблюдаем подобные вторичные отложения песка. Следующий разрез дает нам довольно цельное представление о строении всей этой местности:

А. Белый слоистый песок, отложенный ветром, около 4', 66 мощности.

В. Черная почва, довольно грубозернистая, ок. 0', 9.

С. Желтовато-бурый глинистый, слабо сцементированный, слоистый песок; он содержит окатанные кусочки кварца и неокатанные кусочки нижележащего палеогенового мергеля; мощн. 3', 2.

Д. Палеогеновый мергель.

Вся эта местность никогда не была под водой и верхние слои отлагались различного рода наземными процессами, между которыми самым сильным является ветер. В небольших размерах мы можем наблюдать здесь явления, которые повторяются в более грандиозных чертах в местах господства эоловых агентов.

¹⁴ См. Агафонов. Крист. гипса из Конст. у. Вести. Ест. 1891.

¹⁵ См. А. Матченко. Истор.-археол. очерк бывш. Пивогорск. мон. Крем. 1891, стр. 26.

¹⁶ См. Матченко. I, стр. 20–21.

Обращаясь к упомянутому разрезу, мы видим в нем довольно типичный образчик отложений, образовавшихся насчет разрушения коренной высокой степи. Коренной породой является лишь слой (глубоководный маргель), на котором лежат вторичные, различные делювиальные или аллювиальные продукты. Мы можем, однако, различить два разных периода – более древний, когда образовались слои *B* и *C*, и более новый – время образования слоя *A*. Между отложениями этих слоев протекло значительное время. На данном разрезе в этом можно убедиться с несомненностью. Слой *B* представляет древнюю почву, которая, как увидим ниже, везде засыпана здесь песчаным слоем *A*. В этой почве *B*, а также иногда в *C*, находятся многочисленные норы и ходы, заполненные мергелем слоя. Микроскопическое изучение этого мергеля показало с несомненностью, что он состоит из остатков корненожек и представляет полное тождество с породой слоя *D*.

Таким образом, приходится рассматривать эти включения как норы живших тут грызунов, позднее заполненные нижележащей породой. Ясно, что перед отложением слоя *A* образовалась черноземная почва, и на ней могли жить различные грызуны прежде, чем отложились слоистые пески.

Коренная порода – палеогеновый мергель – во всей этой местности является сильно разъеденной, с рядом углублений и выступов, и граница ее с вышележащим слоем выражается очень неправильной искривленной линией; иначе говоря, слой *C* отложился на сильно денудированной поверхности мергеля; слоистость его горизонтальная. В иных местах коренная порода представлена и вышележащими белыми песками, которые, в таком случае, оказались неснесенными денудирующими процессами; тогда разрез является с большей полнотой.

В таком разрезе мы наблюдаем:

A – слоистый песок... 4' 4.

B – черная почва (супесь). По анализу г. Выдрина, она заключает 2,05% органических веществ и теряет 3,96% от прокаливания, сильно шипит с кислотой; мощность до 2' 3.

C – сильно песчанистая глинистая порода делювиального происхождения... 4' 4.

C'' – валунный суглинок... 7' 6.

D' – белый песок (остаток коренной степи).

Спускаясь еще ниже к низине Днепра, мы наблюдаем вполне аналогичное строение, например, в следующем разрезе:

A – слоистый песок... 2' 9.

B – черная супесь с кротовинами... 2' 0.

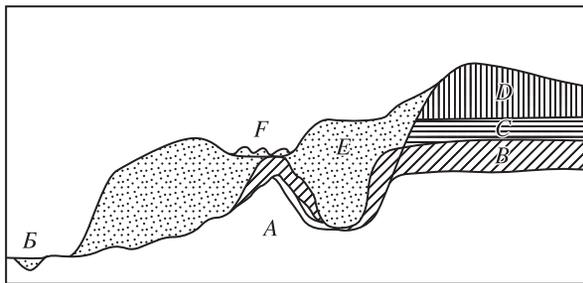
C' – лессовидный суглинок, книзу сильно песчанистый и слоистый.

D' – белый слоистый песок.

Все эти разрезы, расположенные на небольшом расстоянии друг от друга, указывают нам 1) на вторичное отложение слоистого песка (слой *A*) уже поверх суши, и 2) на довольно выдержанный, однообразный характер слоев *B*, *C*, *C'*, образовавшихся путем разрушения коренной породы и отложившихся здесь в качестве продуктов сноса или делювия. Этот однообразный характер сохраняется лишь на небольших расстояниях. Довольно большие овраги в диагональном направлении к Днепру позволяют нам убедиться в кажущемся постоянстве слоев *B*, *C*, *C'*, и в резком изменении их на неболь-

ших расстояниях – ни слоистость, ни петрографический состав не выдерживают постоянства осадочных отложений обычного типа. Они ясно указывают на происхождение данных пород путем неполного разрушения окружающих пород. Они подходят к тому типу новейших отложений, какие описывались А.П. Павловым под именем делювия и В.В. Докучаевым под именем овражного алювия¹⁷. Одновременное действие различных агентов – оползней, обвалов, ветра и сноса (делювиальных процессов), не позволяет нам наблюдать здесь явление с достаточной простотою.

Вся местность около Градижска постепенно все более и более разрушается, и этот островок высокой степи исчезает под влиянием обычных в этой местности геологических процессов. Будет время, когда он совершенно исчезнет. Высота местности при этом мало понижается, так как эти вторичные, образовавшиеся путем оползней и обвалов, слои нередко имеют высоту, почти одинаковую с высотой коренного древнего плато. Можно предполагать, что данный островок отделяется подобного же рода отложениями – продуктами разрушения и по другую сторону, отграничиваясь ими от понижающейся здесь степи. По крайней мере, такое предположение позволяет делать орографическое строение местности. К сожалению, нигде разрезы не позволили нам наблюдать это явление. Строение местности, на основании изучения разрезов, дает нам следующую картину, представленную на прилагаемом схематическом разрезе:



- А) Палеогеновые мергели.
- В) Белые третичные пески.
- С) Белые пески с пресноводными моллюсками и валунами.
- Д) Разнообразные ледниковые и послеледниковые отложения.
- Е) Продукты разрушения («овражный алювий»).
- Ф) Дюны.

Б) Р. Быстрик. Из такого разреза ясно видно, что мы и в области распространения вторичных пород нередко имеем возможность и случай наблюдать сохранившиеся древние породы.

Два оврага, один на так называемой горе Пивухе, ближе к Максимовке, а другой у самой Максимовки, на так называемом Песковатом Взвозе, позволяют нам наблюдать строение коренных пород древнего плато, причем второй разрез особенно характерен, так как дает непрерывное обнажение на большом протяжении.

¹⁷ См. Павлов: Изв. Геол. Ком. 1888: т. VII. Вести. Ест. 1890, стр. 343. Докучаев: Вести. Естеств. 1890, стр. 273. Тр. Общ. Естеств. СПб. XX, 1889.

В первом разрезе мы наблюдаем следующее чередование слоев:

А) Чернозем } 8' 15
В) Лесс }

С) Слоистый желтый тонкий мергелистый песок... 1' 75.

Д) Красная моренная глина с очень мелкими валунами; книзу она переходит в:

Е) Тонкий кварцевый очень слоистый песок.

Песок этот в иных местах включает прослойки мелкого галечника, а также тонкие и небольшие прослойки пресноводных моллюсков; по определению П.Я. Армашевского¹⁸, мы здесь *наблюдаем* фауну, заключающую, между прочим, *Paludina diluviana* Kunth, var.

Между верхними и нижними слоями наблюдается большая разница. Нередко от этого верхнего песка отграничивается другой, нижний песок *F*, также белый слоистый, не заключающий валунов и пресноводных раковин, а лишь несущий в нижних своих частях фосфориты, остатки, очень обломанные, костей (иногда кости ящер) и многочисленные зубы акул¹⁹. Иной раз, по видимому, можно наблюдать несогласное напластывание песка *E* на *F*; иногда в песке *F* находятся плохо окатанные кремни; среди костей попадаются ближе не определимые кости млекопитающих.

Петрографически между обоими песками наблюдается большое различие. Песок *E* является нередко содержащим значительное количество полевого шпата, листочков слюды и т.п.; тогда как нижний состоит лишь из окатанных зернышек кварца, иногда белой слюды. Мощность несколько сажен.

С – палеогеновый мергель.

Но самый важный разрез всей этой местности, разрез у Песковатого Ввоза, так как в нем сохранились наиболее полно верхние части.

К сожалению, многочисленные оползни и осыпи не позволяют ориентироваться в этом прекрасном разрезе всюду с одинаковой степенью полноты. Во всяком случае, последовательность слоев выражена с несомненностью. В верхних слоях наблюдаются нередко местные изменения, относительно которых трудно решить, происходят ли они, как результат позднейшего изменения слоев (элювиальными процессами) или же являются первоначальной особенностью их – местными видоизменениями, вследствие частных различий в условиях их отложения. Весь этот разрез весьма сильно меняется от всяких новых обвалов; двукратное посещение его, летом 1890 и 1891 года, позволило с несомненностью констатировать эти различия, и в 1891 году нижние слои были выражены гораздо резче, чем в 1890 году. Разрез находится на спуске к реке, по которому ходят за водою жители Максимовки, – по правой стороне дороги, если стать лицом к Днепру. Левая сторона задернована. Ниже при спуске наблюдается мощное развитие глубоководных палеогеновых мергелей, – из которых в значительной части состоит дно широкого оврага; дорога проходит выше этого ложа из мергелей и идет по продуктам осыпей и разрушения правого берега. В разрезе мергеля нигде не обнажаются, но они мощно развиты по левую сторону дороги, и не может быть ни малейшего сомнения,

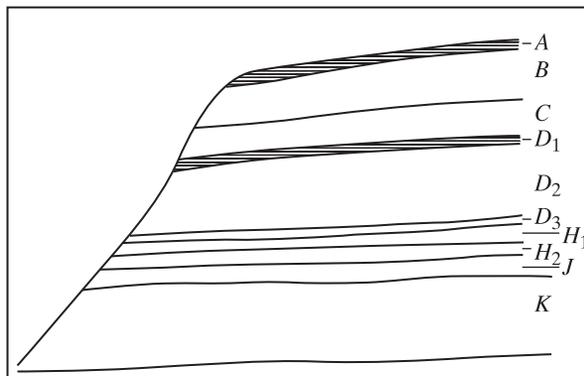
¹⁸ См. *Армашевский*. Зап. Киев. Общ. Естеств. 1888, стр. VI.

¹⁹ Определения не успели к печатанию отчета.

что они продолжают под нею и лежат в основании изучаемого разреза. В небольших боковых оврагах, выходящих к Днепровской низине и прорезывающих возвышенность справа от дороги, легко можно наблюдать налегание белых песков на эти мергеля, лежащие там в основании разреза.

Общая форма разреза в сильной степени обусловлена орографией местности: он представляет скат к реке коренного древнего берега. В самых высоких, удаленных от реки, пунктах обнажены лишь самые новые образования; разрез становится более полным по мере приближения к реке, но одновременно верхние слои смыты, что обуславливает покатость всей местности к реке.

Начиная сверху, мы наблюдаем следующее чередование слоев:



A – чернозем, мощность колеблется от 2', 8 до 1 сажени.

B – желтый песчаный суглинок, в котором иногда появляются слоистость, в зависимости от более песчаного характера, приобретаемого суглинком. В таких случаях он как бы переходит в слоистый глинистый песок. Такая слоистость всегда появляется книзу, что и отделяет горизонт *B* от нижележащего лесса. Слоистость совершенно горизонтальная. Мощность горизонта *B* уменьшается к реке, что объясняется, вероятно, смывами: в общем, она достигает 2-х сажен, тогда как у реки не превышает 1 сажени.

По-видимому, вообще ближайшая к реке часть более изменена элювиальными процессами: она и в нижних частях не обладает большой слоистостью и значительно менее песчанна, чем более далекие от реки участки, где наблюдается правильная смена в характере этого отложения. Ниже лежит лессовидная порода. Так как данный характер сохраняется на довольно большом расстоянии – как раз в местах, более далеких от реки, в местах меньшего ската (а следовательно, и меньшей силы элювиальных процессов), то, весьма вероятно, что такая смена в характере слоев *B* является указанием на различие в условиях, существовавших при отложении этих слоев. Вследствие сильной песчанности, лессовидная порода, большей частью, не имеет пористого, губчатого строения лесса; углекислой извести вовсе нет или имеются лишь слабые следы. Данная порода занимает самые высокие точки плато.

C – лесс обычного типа; обладает губчатым строением, но иногда принимает в высшей степени ясную слоистость. Под микроскопом оказывается состоящим из тонких пылеобразных частиц и острореберных мелких осколков кварца. Мощность 11,6–14; включает значительное количество углекислой извести. Слоистость значительно выражена в нижних частях.

D_1 – крупнозернистый желтый кварцевый песок, очень слоистый. Он представляет из себя, по-видимому, отложение, тесно связанное с нижележащей мореной глиной D_2 . Его слоистость сильно выражена сверху и очень мало внизу, где он становится более глинистым и включает мелкие валунчики. Мощность 3', 8 до 4', 6.

D_2 – моренная глина. Кверху она не включает валунов, исключая чрезвычайно мелких, небольших кусков гранита и т.п.; но в ее массе встречаются иногда огромные валуны. Один из выкатившихся, по-видимому, из нее валунов имел около 2', 3 диаметром. Валуны самых разнообразных пород. Книзу валунная глина становится очень слоистой и переходит в немощный прослой слоистого песка. Общая мощность моренной глины достигает 7 сажен.

D_3 – лессовидный валунный мергель, окрашенный гумусом. Он отделяется от слоя D_2 как слоистыми нижними песчаными горизонтами D_2 , так иногда и рядом песчаных конкреций, лежащих слоем на границе между D_1 и D_3 . Окраска гумусом не особенно резко выражена. Он состоит из остросеберных, большей частью, зерен кварца; включает массу выделений углекислой извести; обладает лессовидным губчатым строением. Валунов в нем, по-видимому, никогда не содержится. Попадают изредка более крупные зернышки кварца и полевого шпата. Нередки конкреции углекислой извести (журавчики). Мощность 12 вершков. Книзу иногда окраска гумусом уменьшается, и приобретает некоторая слоистость.

H_1 – глинисто-песчаный слоистый горизонт, содержащий прослой сильно выветрелых валунов разнообразных кристаллических пород. Валуны довольно крупные. Мощность этого слоя не достигает 2', 3 и он чрезвычайно постепенно переходит в слоистые пески H_2 . Нередко, наряду с прослойками валунов, заключаются прослой, содержащие остатки пресноводных раковин.

H_2 – белые, очень слоистые кварцевые пески, заключающие вместе с кварцем осколки полевого шпата в незначительном количестве. В этих песках наблюдаются прослой, содержащие пресноводные раковины и небольшие включения углекислой извести, представляющие на вид сильно окатанные и изменившиеся остатки костей. Книзу этих прослоев меньше.

Осыпь не позволяет видеть границу между этими и нижележащими песками J . Ближайший выход песков J наблюдается на 2', 3 ниже выхода песков H_2 ; мощность до 2 сажен.

J – белые тонкослоистые кварцевые пески, заключающие остатки фосфоритов, зубы акул и т.п.

Как говорилось уже раньше, еще ниже наблюдаются выходы K – палеогенового мергеля.

Этот разрез представляет нам во всей полноте значительную часть слоев, развитых в Кременчугском уезде.

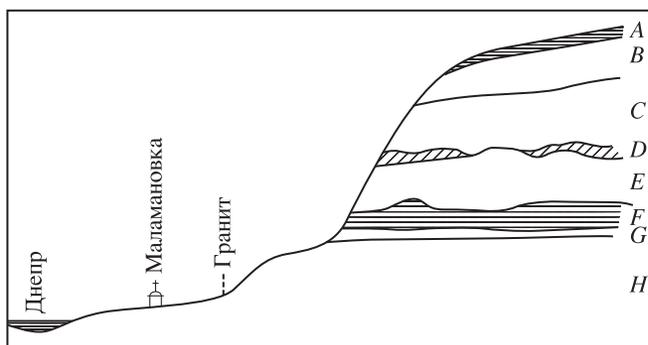
Из описания разреза следует, что он в сущности вполне повторяет нам то строение, какое приходилось наблюдать в других разрезах той же местности. Особенность его составляет лишь исключительно полное развитие новейших образований. Очень вероятно, что вышележащие, над лессом находящиеся, слой B – представляют нам единственный во всем Кременчугском уезде уцелевший островок еще более поздних образований, если только они не представляют верхние элювиальные продукты...

Мы позже вернемся к сравнению этого разреза с другими местностями уезда.

II. ОКРЕСТНОСТИ КРЮКОВА. ОВРАГ МЕЙДЕРОВ ОКОЛО МАЛОМАНОВКИ

Высокая третья терраса правого берега Днепра, начинаясь вскоре около полотна железной дороги (идушей здесь по второй террасе), прорезается близ Маломановки целой сетью оврагов, из которых наибольший Мейдеров овраг дает нам возможность изучить строение всей высокой степи, начиная от древних кристаллических пород и кончая новейшими образованиями. К сожалению, новейшие образования здесь не выражены с достаточной полнотой, разрез не доходит до самых высоких точек, а дает нам строение ската, где верхние слои могут быть смыты. Местность здесь повышается и достигает высоты большей, чем около Градижска.

Все овраги дают в сущности один и тот же разрез. Строение местности уже раньше описывалось Домгером²⁰ и Гуровым²¹. Мои наблюдения, рисуя в общем ту же картину, дают указания на отдельные слои, не наблюдавшиеся ранее бывшими здесь исследователями. Объясняется это отчасти тем, что овраги чрезвычайно быстро дают оползни, и картина меняется, — являясь с большей или меньшей полнотой, — после каждого сильного дождя. Как видно на прилагаемом схематическом разрезе, общее строение местности таково:



A. Очень песчаный чернозем.

B. Очень плотный, сильно песчаный, губчатого строения, желтоватый мергель; углекислой извести очень мало, и она рассеяна в виде конкреций. Книзу он иногда содержит валуны. Мощность до $2\frac{1}{2}$ сажен.

C. Моренная глина, довольно сильно песчаная. Она заключает многочисленные валуны разнообразных кристаллических пород: разнообразных гранитов, диорита, белого кварца, плотного слюдяного сланца, гнейсса кристаллического известняка (с фузулинами), кварцита; мощность до 2 сажен.

D. Очень слоистый песок, с гравием; в нем же находятся нередко включения нижележащей породы *E*.

E. Пресноводный, тонкослоистый песчаный мергель. Иногда слой *D* отсутствует и на *E* прямо налегает *C*. Во всех этих случаях граница между *E* и *D* или *E* и *C* неправильная. Очень часто можно наблюдать, что верхние слои *E* являются сильно измененными и слоистость нарушена. Мощность слоя *E*

²⁰ Домгер, 1. с.

²¹ Гуров, 1. с. стр. 77.

не одинаковая и, по мере удаления от реки, сильно увеличивается, достигая 3 сажен в вершинах оврага. Мергель содержит значительное количество пресноводных и наземных раковин. Одновременно с раковинами в нем заключаются многочисленные валуны самых разнообразных пород. Это те же породы, какие находятся и в вышележащих слоях *D* и *C*. Исключение составляют многочисленные, частью окатанные, частью острореберные куски зеленого глауконитового песчаника (слоя *G*). Эти валуны не попадают в верхних частях. Они являются гораздо более выветрелыми, чем сами, развитые здесь ниже, глауконитовые песчаники: глауконит дал начало образованиям, богатым железом, в виде окисных соединений; многочисленные кусочки полевого шпата превратились в глину и надо разбивать куски песчаника, чтобы получить нетронутую породу.

F. Белый слоистый песок, мощность которого сильно колеблется и достигает 2–3 сажен; никаких окаменелостей не заключает; иногда сходит совсем на нет; в верхних горизонтах заключает значительное количество прослоек галечника. Петрографический состав этого песка очень характерен: он заключает многочисленные куски, выбитые по спайности, полевого шпата, и может быть назван шпатовым песком.

G. Зеленый глауконитовый песчаник. Он всегда, – как в том случае, когда на него налегает прямо мергель, так и тогда, когда выше его лежит белый песок, – кверху разбит и взломан. Масса его острореберных кусков и кусочков неправильно входит в песок и мергель, – точно его разрушение предшествовало их осаждению, и мергель и песок осели на сильно денудированный песчаник.

Песчаник состоит из зерен глауконита, кварца и полевого шпата. Последний, в кусочках, выбитых по спайности, находится здесь в значительном количестве, так что этот глауконитовый песчаник с равным правом может быть назван полевошпатовым песчаником. Он заключает довольно большое количество глинистых частиц и книзу становится все более и более глинистым. В иных местах наблюдаются конкреции кремня, которые большей частью образовались вокруг и внутри остатков губок, весьма многочисленных в данной породе. Никаких других остатков я в ней не находил. На воздухе песчаник чрезвычайно быстро и сильно изменяется: глауконит разлагается, и порода принимает буроватый цвет, вследствие выделения гидратов окиси железа. Мощность его до 1 сажени. Книзу он совершенно постепенно переходит в белую кремнистую глину (слой *H*).

H. Белая плотная, отчасти кремнистая, глина заключает довольно большое количество листочков московита (?); углекислой извести совсем не содержит.

К сожалению, ниже осыпь не позволяют видеть строения местности. По видимому, ниже выходят пески.

Значительно – на несколько сажен – ниже рассмотренного обнаружения наблюдаются выходы гранита.

В этом обнажении представляет особый интерес налегание моренной глины и нижележащих песков на пресноводный мергель, в котором находятся, вместе с раковинами моллюсков, разнообразные валуны; следовательно, условия их отложения до наступившего ледникового покрова были все-таки отличны от условий, при которых отлагались раньше бывшие осадки.

Валуны северных пород имели возможность проникать в эти осадки. Мергель тонкослоистый, хотя слоистость эта сильно нарушена в верхних частях – на местах отложения моренной глины. Эту нарушенность слоев возможно лишь приписать движению ледника на готовом уже пресноводном мергеле. На то же самое указывает и неровная граница между этими слоями, причем иногда образуются «карманы», куда проникают ледниковые отложения.

Все эти отложения находятся здесь чрезвычайно близко к выходам древних гранитов, обнажающихся повсюду в правобережной части уезда.

Перейдем теперь к сети оврагов, прорезающих правый крутой берег Псла, и позволяющих нам видеть строение в другой части уезда. Здесь нигде не доходят разрезы до несомненных третичных пород, и лишь в немногих случаях достигают до песков, лежащих ниже пресноводных мергелей.

III. РАЗРЕЗЫ МЕЖДУ ОМЕЛЬНИКОМ И ПОПОВКОЙ

Там, где высокий нагорный берег Псла отграничивается круто и резко от подступающей к нему реки, мы встречаем целый ряд оврагов, впадающих в Псел. Все эти овраги представляют нам разрез местности в направлении, перпендикулярном Пслу. Около Прусивки и около Поповки мы имеем два обнажения в направлении, параллельном течению Псла, и, таким образом, можем с достаточной полнотой и ясностью представить себе строение всей этой местности высокого плато – самых высоких мест Кременчугского уезда.

Первые разрезы начинаются у самого Омельника, и затем они почти непрерывно продолжают вплоть до Поповки; из них только немногие прорезают глубоко слои подлежащих пород. Все они дают очень однообразное строение.

Начнем описание с разрезов около Омельника, причем будем останавливаться лишь на важнейших оврагах.

В Омельнике наблюдаем разрезы в старом глинице и, затем, около спуска с высокого плато в Омельник.

А. Чернозем.

В. Лесс, от 1 до $1\frac{1}{2}$ саж.; порода очень песчанистая.

С. «Гумусовый лесс», переходящий как бы незаметно в моренную глину. Мощность гумусового лесса достигает всего 3', 5.

Д. Ледниковая глина, и сверху и снизу заключающая мало валунов, но зато в ней попадаются нередко валуны весьма больших размеров. Из валунов мною найдены следующие: очень плотная черная диоритовая порода; граниты (иногда содержат гранаты и цирконы), тонкослоистый гнейс, разнообразные кварциты, красный тонкозернистый гранит с порфиристыми выделениями кварца и полевого шпата; гранит, похожий на раппакиви, но не содержащий олигоклаза, а лишь шировые выделения ортоклаза, болотная железная (дерновая) руда и т.п. Вообще разнообразие валунов удивительное; мощность до 3-х саж. Ниже лежит:

Е. Пресноводный мергель, иногда заключающий валуны.

Около Ламанного целый ряд оврагов дают, в общем, однообразную, но довольно цельную картину.

В оврагах около Ламанного мы находим следующие разрезы. Первый овраг, считая от Омельника:

A. Чернозем.

B. Лесс до 2-х саж.

C. Гумусовый лесс, – сильно окрашенная гумусом порода. По анализу г. Выдрина, содержит 1,68% органических веществ и теряет 3,96% от прокаливания. Заклучает многочисленные кротовины, переполненные нижележащей валунной глиной. В этой гумусовой породе всюду многочисленные выделения углекислой извести. Это вообще общее явление для изученной местности – сильное богатство выделений углекислой извести одновременно с выделением гумусовых веществ. Гумусовый лесс имеет характерное строение – губчатое, переполнен пустотами; его верхняя граница гораздо более резка, чем нижняя; он содержит белые крупные частицы кварца и полевого шпата; мощность 2', 8. В нем изредка встречается Рира и пресноводные раковины.

D. Ледниковая глина с многочисленными валунами. Кверху эта глина относительно бедна валунами и лишь книзу она делается все более и более богатой ими. Небольшие валунчики, однако, попадаются и в гумусовом лессе. Интересно нахождение в верхних частях ледниковой глины кротовин, округлых длинных пустот (ходов), выполненных гумусовым лессом, – совершенно аналогично выполнению кротовин в гумусовом лессе валунной глиной.

В этой валунной глине замечаются иногда прослойки песка, неправильной формы. Мощность обнаженной здесь валунной глины до 1 $\frac{1}{2}$ саж.

Во втором овраге за кладбищем у Ламанного мы наблюдаем:

A. Чернозем.

B. Лесс, от 1 $\frac{1}{2}$ 2-х саж.

C. Гумусовый лесс, того же типа, что и описанный раньше, от 2'6 до 3'5.

D. Валунная глина, которая и здесь, подобно менее резко выраженному явлению в 1-ом овраге, содержит, кроме валунов, еще довольно большие «куски» пресноводного мергеля, как бы заключенного в массу валунной глины; нередко неправильные включения песка; валуны достигают 2', 3 в диаметре. В ней книзу, как бы отделяя от пресноводного мергеля, лежит.

E. Слой, очень богатый валунами (галечник), но окрашенный в черный цвет, до 0',6 мощностью; окраска иногда исчезает.

F. Ниже лежит пресноводный мергель, очень резко отграничивающийся от валунной глины. Этот мергель книзу переходит в чрезвычайно слоистый белый песок, очень тонкий.

Иногда в пресноводном мергеле находятся слоями журавчики.

Следующий овраг не представляет ни малейшего отличия от предшествовавшего, почему я его не стану описывать.

В оврагах около Ламанного были мною находимы следующие валуны: кварциты, слоистые песчаники, разнообразные граниты, черный слюдяной сланец, крупнозернистый гранит с черной магнезиальной слюдой, рогово-обманковый сланец, гнейс, глинистый сланец и т.п.

Проехавши Ламанное по дороге в Манжалию, встречаем новый овраг, дающий ясное повторение тех же самых разрезов, какие наблюдались нами ранее.

Здесь мы встречаем:

A. Чернозем.

B. Лесс, очень песчаный, от 2-х до 3-х сажен.

C. Гумусовый лесс, от 2',3 до 4'6.

D. Ледниковая валунная глина, от 4'6 до 7' мощностью.

Ниже лежат:

E. Мощный слой твердого цементированного, очень слоистого пресноводного мергеля, заключающего в значительном количестве пластинки белого московита и отдельные выделения углекислой извести. Остатки раковин не особенно часты. Мощность этого слоя до 4-х сажен.

F. Белые слоистые пески.

В слое гумусового лесса, на границе с валунной глиной, найдена в горизонтальном положении кость – остаток какого-то большого млекопитающего. К сожалению, эта кость не могла быть вынута и рассыпалась в отдельные куски.

Подъезжая к сливающемуся с Манжалией селу Прусивке, мы наблюдаем превосходный разрез около Прусивки, в направлении, параллельном течению Псла. Здесь, следовательно, является возможным проследить строение высокой степи в другом направлении, чем в раньше изученных оврагах. Огромный овраг с несколькими боковыми отделениями впадает в небольшую, почти высохшую в обыкновенное время, речку Манжалию, – он все дальше и дальше обламывает дорогу и грозит ей совершенным разрушением. Стенки его совершенно отвесны и границы между различными слоями резки и определены. Нижняя часть оврага лежит в породах, относительно твердых, и верхние части более рыхлых пород сползают легко по водоносному горизонту.

Здесь мы имеем следующий разрез:

A. Чернозем.

B. Лессовидный мергель, от 3',7 до 7'. Он очень похож на лесс и за таковой легко мог бы быть принят, но нахождение в нем довольно крупных, изредка окатанных зернышек кварца позволяет счесть его скорее за породу делювиального происхождения.

C. Гумусовый мергель, заключающий в своем составе мелкие валуны, почему можем быть назван гумусовой ледниковой глиной. Валунчики, большей частью, сильно измененные, легко рассыпающиеся; почти всегда они превратились в дресву и сохранились в виде осколков полевого шпата и кварца. В общей массе породы заключаются многочисленные выделения углекислой извести. Мощность 2',8.

D. Красная моренная глина обыкновенного типа с разнообразными валунами; мощность 5',3. Она резко отделяется от цементированного нижележащего плотного (водоносный горизонт) мергеля.

E. Мергель, переполненный большими и малыми валунами гранитов, кварцев, кварцитов, гнейссов и т.п. Валуны эти лежат в известном порядке среди массы данной породы. Одновременно она содержит множество пресноводных раковин. Порода эта, плотно сложенная или плотноцементированная, в сухом виде разделяется на каменные куски, но легко размякает в воде.

Она состоит из чрезвычайно тонкого осадка, состоящего под микроскопом из кварца, полевого шпата, белой слюды и т.п., с большим количеством глинистых частиц серого цвета. Мощность ее достигает 7 сажен.

Этот разрез представляет большой интерес, так как нигде в другом месте в уезде не выражен пресноводный мергель данного типа, с такой ясностью, хотя всюду он носит, в сущности, тот же характер.

Около Прусивки в валунах (большая часть их выпала из пресноводного мергеля) мною наблюдались следующие породы: кристаллический доломит, грубый крупнозернистый песчанник, состоящий частью из окатанных зерен кварца, частью же из полевого шпата, – тонкозернистый гранит с белым полевым шпатом, сиенит, гранит, диорит, гнейс, разные кварциты, плотный серый доломит. Один из окатанных валунов кварцита носит следы ясных шрамов.

Овраги и разрезы около Манжалии дают, в сущности, хотя и менее ярко, ту же картину, что и разрезы около Прусивки.

A. Чернозем.

B. Лесс.

C. Валунный суглинок, который книзу содержит прослой галечника и переходит в *D.*

D. Пресноводный мергель, заключающий раковины и валуны, мощностью до 1½ саж. В этих мергелях наблюдаются нередко прослойки песка с окатанными мелкими конкрециями углекислой извести (журавчиками).

Дальнейшие овраги находятся по Пслу лишь около Броварок, где наблюдается то же самое чередование слоев, какое господствует во всей местности от Омельника до Поповки. Здесь находится слой, окрашенный гумусом, не между лессом и валунной глиной, а между валунной глиной и пресноводным мергелем. Одновременно исчезает верхняя покрывка: лесс мало развит в оврагах около Броварок. Очевидно, денудационный процесс смыл верхнюю лессовую толщу. Местность заметно понижается по направлению к Хоролу, около которого плато обрывисто оканчивается. Мы наблюдаем здесь:

A. Чернозем.

B. Валунная красная глина 4',6–7'.

C. Гумусовый слой валунной глины, около 2',3.

D. Мергель с валунами обычного типа, мало чем отличный от прусивского мергеля, однако валуны сосредоточены преимущественно в верхних слоях его, тогда как в нижних мергель совершенно постепенно освобождается от валунов и принимает обычный для Кременчугского уезда характер пресноводного мергеля, переполненного одними ракушками; мощность до 4–5 сажен.

В некоторых частях оврагов (двух), около Броварок, этот мергель претерпевает еще другое изменение: он становится книзу все более песчанистым и, наконец, переходит совершенно незаметно в слоистый белый песок. В верхних горизонтах песок этот содержит значительное количество валунов, книзу число их уменьшается. Большие и очень маленькие валунчики лежат вместе и пронизывают всю массу песка, совершенно как в пресноводном мергеле. Песок в верхних частях глинист, содержит те же пресноводные раковины, что и мергель, и представляет, очевидно, местную фацию. В отличие от мергеля, глинистый песок углекислой извести не содержит. Нигде не удавалось наблюдать гумусовую валунную глину, лежащую прямо на песке, – всегда между ними находились хотя бы тонкие прослойки пресноводного мергеля.

В гумусовой валунной глине находятся многочисленные выделения углекислой извести, как и во всех таких слоях.

В сущности, тот же самый характер имеет разрез Лысой Горы у Псла, около Поповки, подробно описанный Гуровым. Он не является теперь так полно выраженным; позднейшие оползни маскировали значительную часть разреза. Точно так же мало дают и обнажения по Хоролу около Поповки. Все эти овраги с каждой весной меняют вид: новые обвалы, быстрые заросли до неузнаваемости изменяют картину местности.

Разрез Лысой Горы обнаруживает:

А. Чернозем.

В. Валунная глина с мелкими валунами, принявшая на вид совершенно характер лесса. В боковых оврагах видно, что книзу она окрашена гумусом, около 2,3–4',6.

С. Пресноводный мергель с валунами и раковинами. По определению П.П. Шалфеева, здесь находятся: *Planorbis spirorbis* L., *Limnaea palustris*, Mull. Мергель очень слоистый, песчанистый, совершенно напоминающий разрез около Прусивки; мощность до 5–6 сажень.

Д. Белый слоистый песок.

Из валунов мною здесь наблюдались: белый кварц, кварцит, разнообразные граниты, плотный доломит, шлифованный, с ясными следами шрамов, гнейсы, глинистый сланец и пр.

В общем, все эти разрезы дают одну и ту же общую картину строения местности, причем схема верхних слоев может быть выражена следующим образом:

А. Чернозем.

В. Лесс, книзу окрашенный гумусом.

С. Валунная глина, книзу окрашенная гумусом, по-видимому, когда сверху ее нет лесса, хотя в ней попадаются прослойки, окрашенные гумусом и при других условиях.

Д. Пресноводный мергель, часто включает валуны.

Е. Песок, очень слоистый.

Это строение может быть параллелизовано со строением местности, выраженным разрезами около Максимовки – Градижска и около Маломановки.

Но прежде чем перейти к такой параллелизации, я приведу здесь все другие, крайне немногочисленные и случайные выходы коренных пород этой третьей террасы, какие мне пришлось наблюдать. Как обыкновенно в степных, ровных местах такие разрезы видны лишь на свежих обвалах, а всюду в других местах они чрезвычайно быстро задерновываются или скрываются под осыпями и нанесенным весенними водами и дождями матерьялом.

IV. ОТДЕЛЬНЫЕ РАЗРЕЗЫ НА ВЫСОКОМ ПЛАТО УЕЗДА

Овраг около хут. Гордиенка, против разреза у Прусивки. Овраг очень глубокий, впадает в р. Манжалию. Здесь наблюдается:

А. Чернозем.

В. Лесс – остатки мелких корней растений во всей ноздреватой массе лесса находятся еще на глубине 1¹/₂ сажень; книзу лесс почти постепенно переходит в валунную глину *С*.

С. Местами в валунной глине находятся прослои, особенно богатые валунами, мощностью в несколько вершков, как бы прослои галечника. Среди валунов здесь наблюдались: кварциты (нередко красный кварцит), граниты, кремень, кварц и т.п.

Спуск в долину Хорола, у хутора Трубаи. Здесь почти вся масса оврага состоит сперва из лесса, заключающего многочис[исленные] раковинки Рира; ниже следуют – неясно выраженная валунная глина, а затем толща в несколько саженей, из пресноводного мергеля, в верхних слоях с валунами и многочисленными остатками раковин.

Интересен также небольшой разрез у Кобылячка, потому что он стоит вне основных трех разрезов, дающих нам понятие о строении местности, но в тоже время вполне повторяет в общих чертах ту же картину. Берега р. Кобылячка всюду задернованы. Эта небольшая речка впадает в Днепр за Псллом, и судя по рельефу местности, играла довольно большую роль при денудации участка, лежащего между Псллом, ею и Днепром. Единственный разрез находится около селения Кобылячка. Здесь наблюдается:

А. Чернозем.

В. Лесс, около 1 сажен.

С. Моренная глина с валунами, которые обыкновенно мелки. Мощность этой глины незначительна и книзу, небольшим прослоем песка (1') она отделяется от D.

D. Пресноводный мергель, сверху также заключающий очень небольшие валуны. Небольшой обвал (всего 1–2 сажен) не позволяет видеть перехода пресноводного мергеля в нижележащий горизонт.

E. Слоистый песок с многочисленными черными включениями; включает в верхних прослойках остатки раковин.

Несмотря, следовательно, на довольно большое расстояние, этот разрез дает ту же картину, что и разрезы у Псла.

Около Мазепина Яра, при подъеме на третью террасу, обнажается лесс, под которым имеется выход дилювиальной глины, не ясно выраженный.

Овраг в степи по дороге из Кахновки в Омельник, не доезжая Омельника:

А. Чернозем.

В. Лесс, около 1½ сажен, – книзу песчанистый и как бы отделяющийся этим песчанистым горизонтом от валунной глины. Сильно изменен.

С. Валунная глина, около 2–3 сажен мощности. Валуны довольно большие и очень разнообразны.

D. Пресноводный мергель.

E. Белый слоистый песок, иногда цементированный.

Совершенно местное, но интересное явление представляет нахождение конкреций гипса и выцветов эпсомита в верхней (B) измененной лессовидной породе. Гипс находится в весьма значительном количестве, в виде кристаллов и мелких журавчиков²².

Около Демидовки, – на искусственной выемке для спуска:

А. Чернозем.

В. Лесс, около 2 сажен.

²² Ср. о гипсовых слоях в лессе около Ташкента – *Мушкетов*. Туркестан, 1, 1886, стр. 347. 532.

С. Валунная глина, около $2\frac{1}{2}$ сажен; калуны очень мелкие.

Д. Пресноводный мергель, до $2-2\frac{1}{2}$ сажен.

Е. Слоистый песок, иногда желтоватый.

Искусственная выемка в старом кирпичном заводе у Обозновки:

А. Чернозем.

В. Лесс, до $1\frac{1}{2}$ сажен.

С. Валунная глина. Среди валунов мною наблюдались: гнейс, граниты, гнейс с жилой кристаллического известняка, плотный красный (глинистый) доломит, кварцит, гранит. В глинистых доломитах заметны неопределимые остатки раковин и т.п. Мощность до $2\frac{1}{2}$ сажен.

Ниже идут выходы пресноводного мергеля, иногда бедного углекислой известью.

Около Рублевки имеются небольшие обнажения валунной глины, книзу переходящие в слоистый песчаный слой.

В балках около Николаевки – обнажения лесса мощностью в несколько саженей.

В крутых берегах 3-й террасы, при спуске к Хоролу, около хутора Рыбинцевой также обнажается лесс.

V. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Если сопоставить все разрезы, то в общем они дадут нам очень однообразную картину геологического строения Кременчугского у[езда]. Все различие заключается лишь в большей или меньшей разьединенности местности и в несколько ином характере верхних отложений, б[ольшей] ч[астью], ледникового происхождения, которые, по самому своему генезису, должны были отличаться от остальных, сюда относящихся слоев своею изменчивостью и большей зависимостью от различия в местных условиях.

Мы имеем в Кременчугском уезде следующий порядок слоев, считая сверху вниз:

1. Чернозем.

2. Лессовидная порода. Иногда наблюдаются, особенно в нижних частях ее, прослойки песчаные (Градижск, Максимовка) – слоистые, окрашенные гумусом (берег Псла).

3. Валунная глина; книзу иногда окрашена гумусом, отделяется прослоями песка.

4. Пресноводный мергель или песок. Эти обе фации совершенно замещают друг друга и представляют несомненно одновременные отложения.

В верхних слоях пресноводный мергель, иногда на глубину до 6–7 сажен, переполнен валунами (Прусивка), но в то же время резко отделяется от валунной глины (Прусивка, Маломановка); книзу он очень часто переходит в слоистый песок (Маломановка, Градижск, Кобелячек, Броварки, Поповка).

5. Зеленый глауконитовый песчаник 6. Кремнистая глина. 7. Белый слоистый песок.	}	Взаимное положение этих слоев не ясно.	

8. Мергель, соответственный спондиловому ярусу.

Ниже всего лежит гранит.

В чередовании слоев Кременчугского уезда наблюдается некоторая неясность в положении зеленых глауконитовых песчаников и белых песков. В Максимовке внизу развиты глубоководные мергеля, которые отсутствуют в Маломановке. На этих мергелях лежат белые слоистые пески, в свою очередь переходящие в пески, соответствующие пресноводному мергелю. В Маломановке последние пески прикрывают зеленые глауконитовые песчаники, которые, поэтому, могли бы считаться как бы замещающими белые пески с остатками акул, развитые около Градижска. Судя по данным, полученным из изучения буровых скважин Полтавской губ.²³, следует предположить, что под этими «серыми» или, в данном случае, белыми песками, с остатками зубов акул и т.п., лежат зеленые глауконитовые пески (или песчаник), а ниже идет глубоководный мергель.

Большой интерес представляют новейшие отложения Кременчугского уезда; в случайно сохранившейся от разрушения Градижской возвышенности они явились нам с редкой полнотой.

Первое, что бросается в глаза при изучении данных новейших отложений, – это разнообразие их, в зависимости от места в уезде. Правда, в общем, во всех их сохраняется общий порядок, но в частности наблюдаются большие различия, в зависимости от различия, существовавшего в условиях отложения и образования этих осадков.

Самые древние, принадлежащие сюда, осадки – пресноводные, указывающие на обилие здесь когда-то разнообразных водных бассейнов. Для Кременчугского уезда в этих водных бассейнах (озерах) мы можем наблюдать одну общую черту – к низу всюду эти пресноводные осадки являются более песчанистыми; так, подобные песчанистые осадки, белый слоистый песок с прослоями, переполненными раковинами, мы наблюдаем в Поповке, около Ламанного, в Кобылячке, в Маломановке, около Градижска и проч.; т.е., следовательно, на всем протяжении Кременчугского уезда, доступном изучению.

Условия, при которых изменился характер в этом пресноводном бассейне, сохранялись в иных его частях до наступления второго периода в жизни данной местности. Мы должны говорить здесь о пресноводном бассейне, а не о реке, так как мы встречаемся с подобными образованиями неизменно во всех точках уезда, и ширина занятого ими пространства исключает всякую возможность отнесения их к реке. Условия, вызывавшие отложение в бассейне песчаных осадков, почти везде сменились иными, когда в озере могли отложиться мощные толщи тонкого илистого осадка. Только в немногих местах (как около Градижска) продолжали осаждаться пески. В это время начинает проявляться и другое изменение в отложениях этого бассейна: одновременно с осаждением ила, остатков раковин моллюсков, в бассейн начали наноситься многочисленные мелкие и крупные валуны разнообразных кристаллических пород. Эти валуны отлагались без всякой сортировки – крупные и мелкие рядом, тонкие, нижние скорлупки раковин при этом сохранялись вполне, следовательно, механического истирания и трения не было. Осадки, однако, сохраняли прежнюю, в высшей степени совершенную слоистость; следовательно, условия их осаждения не нарушены и они

²³ *Агафонов*. 1. с. р. 4–5 (отд. отт.).

продолжали происходить тем же обычным для озер способом. Эти валуны извне принесены в Полтавскую губернию. Их с севера принес мощный покров льда, надвигавшийся в то время на эти места. Пресноводные мергеля и пески, заключающие валуны, могут быть объяснены лишь одним путем: они представляют из себя отложения озера, по которому носились ледяные горы и поля; от таяния этих ледяных глыб попадали в осадки озера чуждые ему валуны древних пород. Таким образом, валуны и осадки, их заключающие, произошли разным путем. Особенно с этой точки зрения замечательны слоистые пески, развитые в оврагах между Ламанным и Броварками. В них слоистость сохраняется лишь относительно мелкозернистого кварцевого песка и мелких кусочков других минералов, отлагавшихся и раньше, а крупные валуны рассыпаны в них без всякого порядка. Очевидно, они отложились при действии разных причин. В некоторых местах (например, у Градижска) в этих песках наблюдаются прослой гравия, которые, очевидно, должны иметь другое происхождение.

Таким образом, мы здесь имеем возможность изучать приближение ледникового покрова. Очень возможно, что само изменение в характере осадков и осаждение в озере, вместо песчаных осадков, тонкой мути – ила, происходило в связи с надвигавшимся ледником и было первым провозвестником его приближения. Очевидно, айсберги не всюду доходили, – валуны иногда встречаются, как бы банками, быстро исчезая в горизонтальном направлении (Маломановка, Ламанное): на ряду с местами, богатыми подобными отложениями, встречаются совершенно свободные от валунов части. Особенно интересно с этой точки зрения небольшое, ранее описанное отложение около Градижска, где встречается черное болотистое отложение мергеля, очевидно, представлявшее небольшую часть озера или отдельное озерцо, – мелкое, защищенное от айсбергов (валунов в нем нет). В нем происходило отложение илистое, богатое болотными, прудовыми моллюсками.

Судя по фауне, эти озера были мелководными. Процесс подобного рода, описанный раньше, происходил довольно продолжительное время, судя по тому, что некоторые из таких отложений (Прусивка, Поповка и пр.) достигают нескольких сажен мощности.

Прекращение существования озера и нашествие ледника произошло, по видимому, сразу. Почти всюду (Градижск, Маломановка, Прусивка, Ламанное и пр.) внизу лежат слои песка и гравия, отложенные, очевидно, из текучих вод, как бы предшествовавших отложению моренной глины. Двинувшийся ледник шел по уже готовому и образующему сушу осадку озера; на это несомненно указывает нарушенность слоев пресноводного мергеля в Маломановке в верхних частях – включения кусков пресноводного мергеля в нижних частях валунной глины (Маломановка, Ламанное). На то же указывает и неправильная граница между валунной глиной и мергелем (Маломановка, Прусивка).

Ледяной покров в Кременчугском уезде дал осадки, не отличающиеся особой мощностью. В иных случаях, однако валуны, им принесенные, достигали больших размеров – до 2,3 м диаметром (Градижск, Поповка); валуны самых разнообразных пород. В этом валунном слое довольно важную роль играют прослой галечника, образованные текучими водами. Эти прослой наблюдаются почти всюду и иногда они окрашены органическими веществами

в черный цвет (между Ламанным и Броварками). Из таких, окрашенных гумусом, валунных глин особенно интересна глина (мергель) D_3 разреза Песковатого Взвоза, около Максимовки. Она имеет совершенно характер лесовидного отложения, валунов в ней больших нет, и она лежит в древних частях ледникового наноса – в местах, более близких к пресноводному мергелю. Обычного типа валунной глины она не имеет. Совершенно тот же характер имеет глина (мергель) и в разрезе Лысой Горы. Их можно считать с равным правом за отложения, отличные от валунной глины, происшедшие между нашествием ледника и озерными осадками, после высыхания озера и до покрытия местности льдом. Сходство с лессом и отсутствие слоистости, может быть, позволит отнести их к наземным, доморенным по возрасту образованиям типа лесса.

Более новые образования мы можем сравнивать лишь в разрезе около Градижска и в оврагах берега Псла на другом конце уезда. Для всей местности по Пслу, после удаления ледника, наступили одинаковые условия. В это время могли отложиться богатые органическими веществами, неслоистые образования, составляющие очень определенный горизонт во всех разрезах между Омельником и Броварками. В одном из них найдена кость млекопитающего в горизонтальном положении; около Ламанного наблюдались ходы, заполненные нижележащей породой, которые, по-видимому, были произведены роющими животными. Все это указывает на то, что во все это время эта местность была сушей, где могли отлагаться богатые органическими остатками слои. Однако точно вырешить происхождение этих слоев в Кременчугском уезде нет данных²⁴.

Под Градижском эти слои замещаются слоистыми песчаными отложениями (D_1). После таяния ледника и образования моренного осадка на них тут отлагались слоистые образования – вероятно, отложения воды, происшедшей от таяния ледника. Через слоистые лессовидные отложения, они переходят в лесс. Выше гумусовых отложений у Псла также идет обычный лесс.

Еще более высокие, еще более новые отложения сохранились только около Градижска именно в самой высокой части уезда. Эти отложения (B), происшедшие позже отложения лесса, не дают ясных определенных указаний своего происхождения, так как нам довольно плохо известны условия жизни страны, предшествовавшие современной эпохе и последовавшие за прекращением отложения лесса. Особенно загадочно происхождение слоистого песка.

Такова в самых общих чертах история этой местности, насколько она выясняется сравнением разрезов, какие приходилось наблюдать в уезде.

VI. ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ВТОРОЙ И ПЕРВОЙ ТЕРРАСЫ

Есть несколько разрезов, позволяющих констатировать строение второй террасы, плохо выраженной в Кременчугском уезде. Не входя в рассмотрение способа образования этой второй террасы, на что в уезде нет достаточных данных, я приведу наблюдавшиеся мною разрезы.

²⁴ Ср. Докучаев. Наши степи, прежде и теперь. 1892.

Около Песчаной, по дороге в Рублевку:

- Дюнные образования
1. Буроватый тонкий песок...2'3.
 2. Серый песок, окрашенный органическими остатками (супесчаная почва)...0'7.
 3. Слоистый песок ... 0'4.
 4. Лессовидная песчанистая порода.

Схожие образования наблюдаются и в ломках гранитов, находящихся около Песчаной, среди дюнных холмов. Здесь мы наблюдали следующие разрезы, довольно интересные по тем явлениям, на которые они нам указывают:

1. Песок дюн, местами книзу окрашенный гумусом 1 сажен и больше.
2. Слой песка с дрсевой и окатанными валунами... 1'4.

Подобные образования всюду встречены над гранитами и в окрестностях Кременчуга.

3. Гранит.

Здесь представляет интерес 2-й слой, указывающий на прежнее ложе Днестра (окатанные валуны), значительно выше его теперешнего уровня.

В другом разрезе «культурный» слой еще более резко виден: в нем попадаются валунчики, остатки чешуи рыб, обугленные кусочки дерева, как известно, очень часто находимые в дюнах, – следы древних обитателей. Никаких других остатков здесь не оказалось. В некоторых разрезах наблюдаются два таких слоя с промежутком белого слоистого песка.

Около Кагамлыка, при переезде через железную дорогу, находятся обнажения очень песчанистого лессовидного суглинка.

Между Песчаной и Кременчугом наблюдается следующий разрез, снизу вверх:

- A. Гнейсо-гранит.
- B. Слой с окатанными валунами.. 1–2'.
- C. Белый слоистый песок... 2–3'.
- D. Черный слоистый песок... 2'2.
- E. Белый слоистый песок... 2'.
- F. Черный слоистый песок (культурный слой)... 1'–1'1/2.
- G. Песок дюн.

Около Кременчуга, по дороге в Хорожевку (около солдатского лагеря):

Слоистый культурный слой, с обломками грубой горшечной посуды (редко), угля, костей и т.п.

2. Песчано-глинистый слой, с многочисленными выцветами эпсомита, белыми вкраплениями гипса и углекислой извести 2'0.
3. Бело-желтая лессовидная солонцовая глина 3'5.

У Псла, разрез его 2-й террасы, покрытой солонцами:

- A. Почва (солонцеватая).
- B. Лессовидный мергель – 4'3.
- C. Слой с железистыми выделениями, – в роде ортштейна, мощн. 0'6.

B. Лессовидная порода, заключающая многочисленные выцветы эпсомита и хлористого натрия. Этот разрез представляет нам самый глубокий разрез солонца.

Разрез у р. Омельника, около Гуньков:

- A. Почва.
- B. Глина с белыми вкраплениями CaCO_3 .
- C. Слоистый песок.

Интерес представляют многочисленные дюнные отложения; но подробности о них помещены в главе о песках.

На правой стороне Днепра (около Крюкова и Деевки), над гранитом обнажаются в иных ломках слоистые дюнные пески, а в других лежит слой овражного аллювия, в несколько сажен мощностью. Строение его вполне аналогично овражному аллювию у Градижска.

Вдаваться в описание древних кристаллических пород Кременчугского уезда – вывело бы за пределы задачи, перед нами стоявшей; прибавлю лишь что к выходам гнейссов и гранитов, указываемых другими исследователями, необходимо присоединить еще выход около дер. Шматковой за Келебердой, где довольно высокий холм состоит из гнейсо-гранитов и лишь сверху прикрыт дюнами.

Глава III

ЧАСТНОЕ ОПИСАНИЕ ПОЧВ

Описание почв уезда лучше всего приноровить к основным чертам рельефа, так как связь почв с орографией местности проявляется чрезвычайно резко. С этой точки зрения, весь уезд распадается на следующие части: I. Первая и вторая терраса Сулы; II. Высокое плато между Сулой и Пслем (3 терраса Днепра); III. Первая и вторая терраса Днепра до впадения реки Псел, IV. Правобережная, заднепровская, часть уезда и, наконец, V. Запсиолье – от левого берега Псла до границ Кобеякского уезда.

Впрочем, такое строгое деление не всегда может быть проведено с достаточной полнотой; граница между высоким плато и 2-й террасой Днепра иногда исчезает; то же самое следует сказать и о части, обращенной к Суле; но, в общем, наблюдается резкая правильность в распределении почв уезда в связи с таким разделением. В 1-м и 3-м участке господствуют пойменные и песчаные почвы; лишь на некоторых, более высоких, местах (большей частью, остатки 2-й террасы) они переходят в супеси. В низинах (приноровлены к течениям) господствуют солонцеватые почвы. Во 2-м участке преобладают черноземные почвы, причем можно различить горовой чернозем, или чернозем плато, имеющий здесь довольно песчаный характер, и – супесчаный чернозем. Последний развит по окраинам плато, по его пологим скатам, и представляет как бы переход от чернозема плато к супесям, покрывающим 2-я террасы рек. Этот супесчаный чернозем особенно развит там, где третья терраса не отделяется от второй; переход от супесчаного чернозема к горовому везде совершенно постепенен, и граница, между ними проводимая, чисто условная. В низинах и впадинах и здесь развиты солонцы, причем иногда, по окраинам плато, эти солонцовые земли достигают большого развития. Совершенно смешанный характер представляет Запсиолье, где чередуются все эти почвы в тесной связи с рельефом местности. Последний – Заднепровский участок, в малом виде, повторяет ту же картину.

Начнем описание с 1-го, Сульского, участка.

І. ЗАЛИВНАЯ ДОЛИНА И ВТОРАЯ ТЕРРАСА РЕКИ СУЛЫ

Резкую границу между второй террасой Сулы и высокой нагорной степью можно провести далеко не всюду; как уже и было видно из орографического очерка, Сула дает ясные и определенные террасовидные возвышения лишь в верхней части своего течения, в части более далекой от Днепра; ближе к Днепру правильность рельефа ступеневывается. Но, в общем, можно ограничить весь этот участок течением или, вернее, ложем Кривой Руды: по левую сторону ее развиты черноземные почвы, даже вблизи солонцов имеющие супесчаный характер, тогда как по правую господствуют пойменные земли, пески, супеси, солонцы и ясный песчаный чернозем. Граница низины, приуроченной к Кривой Руде, определяется от хут. Галагановки на Святиловку, Рядьковку, Сергеевку, Стасевку, Белашев, Светайлов, Шушваловку и Лебиховку. Ниже Лебиховки проследить низину Кривой Руды является затруднительным, так как она сливается здесь с поймой Сулы, тянущейся до Пугачевки и Чигирин-Дубравы. Кривая Руда, следовательно, как бы течет по границе 2-й и 3-й террасы.

Хутора Проценковы – Липовое

По дороге из Туртуновки в хут. Проценковы, начиная от границы уезда, в низинах замечается развитие солонцов. Подпочву составляет современное отложение, богатое углекислой известью, и – остатками болотных моллюсков. Местность неровная, довольно сильно изрытая. На всех, более высоких местах, наблюдается чернозем, довольно песчанистый. Около Галагановки чернозем заключает заметное количество углекислой извести, состоит из значительного числа довольно грубых частичек кварца, изредка плагиоклаза и т.п.; по анализу г. Выдрина теряет 6,58% при прокаливании и содержит 3,2% органических веществ. Мощность 2'75, переходный гор[изонт] 4',2, ниже следует лессовидный суглинок. Вскоре по выезде из Галагановки наблюдается первый спуск к Суле и почвы резко меняют свой характер. Солонцеватые почвы обыкновенно являются лысынами и не могут быть разрабатываемы. В других случаях они дают урожаи, хотя всегда неважные. На более высоких местах супесчаный чернозем. Нередко приходится наблюдать, что верхний более песчанистый слой является несолонцеватым на всем изучаемом пути; так, ближе к Галагановке почва из-под овса обнаружила:

Супесчаный чернозем	1,5'.
Солонцеватый горизонт	2,6'.

Подпочвой служит беловатый мергель.

Вскоре спуск на 2-ю террасу Сулы меняет опять характер почв, имеющих здесь ясный вид супесей, которые, однако, нередко и тут лежат на подпочве мергелистой, более глинистой. Такая почва теряет от прокаливании 5,06%; органических веществ содержит 2,32%; мощность ее 1',75. Ниже лежит тонкая прослойка, богатая углекислой известью, глинистые, окрашенные в сильный черный цвет, мощностью 0',4, а еще ниже идет белый, иногда желтый грубый песок. По мере приближения к Липовому, супесь все более и более становится песчаной и мало-помалу переходит в пески, в виде дюн, развитые по самому берегу Сулы в Липовом и около хутора Гировки. Разрез такой переходной почвы к чистым пескам, сделанный не доезжая Липового, дал следующее строение почвы:

А. Супесь 2,6'

Б. Болотистый мергель, очень богатый глиной 0,7'

С. Белый песок с прослоями глины; книзу переходит в глину, сильно мергелистую.

Во всем строении почв этой местности наблюдается весьма ясно выраженный, более песчаный, характер верхних слоев, – самой почвы, – и более мергелистый, нередко солонцеватый, характер подпочвы. В тех случаях, когда, как на 3-й террасе (по отношению к Суле), песчаный характер почв выражен слабо – на поверхность выходят мергелистые солонцеватые почвы. Ближе к Суле эти почвы скрываются под песчаным покровом, пока, наконец, не перейдут в дюнные пески. Очень может быть, что часть таких почв произошла путем наноса песчаных частиц с дюн, и этим путем дала резкое различие между верхним и нижним горизонтом почв (как около Липового и проч.).

Святиловка – Галицкое

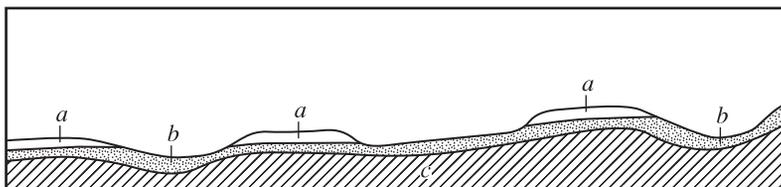
Во всем четвероугольнике между Липовым – Проценковыми – Святиловкой – Галицким почва имеет тот же характер, как и описанный для рассмотренного спуска к Суле; лишь по Суле здесь нет дюн, а развиты роскошные поемные луга с их обычной болотистой почвой, которые тянутся вплоть до Галицкого. Мощность таких, иногда очень богатых углекислой известью, почв достигает до 2, '33. Ниже лежит сильно мергелистая серовато-белая глина. Поднявшись в Галицкое, мы опять встречаемся с супесями, прикрывающими собою солонцовые мергелистые почвы. Так, около самого Галицкого, после подъема с поймы, почва имеет следующее строение:

А. Супесь ок. 1, '2.

Б. Солонцовая черная мергелистая глина 1, '2.

С. Болотистый беловато-желтый мергель, чередующийся с прослоями крупного слоистого песка.

Подобное же строение имеет и все более высокое плато от Галицкого до Святиловки и от Липового до Проценковых; на низинах, где песчаный покров почв исчезает, остаются более или менее мощные солонцовые почвы, а более высокие места прикрыты супесчаным черноземом или супесью. Следовательно, общий характер почвы этой местности очень однообразен. Это черные солонцеватые земли, прикрытые сверху слоем супесчаных почв; на низинах они оголены. Вследствие других побочных процессов, связанных с понижением местности, мощность таких солонцовых почв здесь увеличивается. В общем строение почв рассматриваемого района может быть выражено в следующей схеме:



а) супесь;

б) солонец, сильно мергелистый;

с) болотистый серовато-белый мергель.

Мощность такой солонцеватой почвы между Галицким и Святиловкой, около Святиловки, 1',02. Вообще толщина солонцовых почв всюду меньше мощности супесчаных земель (гориз. $a + b$): мощность вторых нигде не спускается ниже 2',4, тогда как мощность первых никогда не достигает этой цифры.

Галицкое – Святиловка – Жовнинские – Лебиховка

Эта часть при-Сульской долины отличается главным образом меньшим развитием террасовидных возвышений, которые развиты лишь в дальней от Днепра части. В местности, прилежащей к Жовнинским хуторам и Кулешовке, наблюдается мощное развитие солонцов вплоть до большой дороги из Жовнина в Лебиховку. Около Тимченковой и Шушваловки озеровидное расширение Кривой Руды дает начало поемным, отчасти солонцоватыми, почвам; но около Лебиховки опять наблюдаются супеси и дюнные пески.

Строение более далекой от Днепра части совершенно аналогично наблюдаемому в ранее описанном участке; все отличие сводится к тому, что почва здесь значительно песчанитее. Вся дорога из Святиловки до Жовнинских хуторов представляет из себя развитие супесей, иногда дюнных песков, причем переход между ними незаметен. Разрезы почв дают то же строение: под песками и песчанистыми почвами лежат мергелистые солонцоватые глины, иногда солонцовые почвы.

Начиная с хут. Светайлова до самой Лебиховки тянется озеровидное, так называемое «Урочище Рудка», заполненное обычной болотистой поемной почвой. Берега его сложены из сильно песчанистой лессовидной глины. Во время сильных разливов (например в 1877, 1889 гг.) оно соединяется с Сулой и заполняется водой. Мощность почвенного слоя 2',6. Эти почвы около Жовнинских хуторов почти сразу переходят в солонцевые земли, отделяясь лишь неширокой перемышкой, занятой супесями. Солонцы, по большей части, покрыты красными солонцовыми растениями, солены на вкус, не способны к обработке, за исключением немногих более возвышенных мест, занятых супесями (содержат часто значительное количество CaCO_3). Они начинаются при спуске с возвышенности, занятой дюнами около Лебиховки, и тянутся до самой Сулы, где они замещаются песками.

Солонцы здесь имеют типичное для всей данной местности строение и прикрыты сверху тонкой белой коркой, состоящей из чрезвычайно мелких кварцевых зерен, очень редко заключающих соль. Эти кварцевые части расположены не сплошным покровом, а лежат только на некоторых местах; они сносятся ветром или текучими водами из окружающих песчаных мест. Обычное строение солонца следующее:

A. Белый тонкий поверхностный слой.

B. Черный «солонец» сильно глинистый, соленый на вкус, в сухом состоянии очень твердый, а во влажном вязкий 0',7–1',0.

C. Мергелистая глина, распадающаяся при высыхании на столбики 0',5–0',7.

D. Желто-белая мергелистая глина, иногда делающаяся песчаной и заключающая прослой песка.

Неполный анализ черного солонца (В) был сделан Я.А. Маковым и дал следующие числа (%):

нерастворимый в 10% HCl остаток ¹	73,846
	5,066 ²
нерастворимый в 10% Al ₂ O ₃ ³ [остаток]	2,102
Fe ₂ O ₃ ³	1,379
P ₂ O ₅	0,266
K ₂ O	0,138
Na ₂ O	0,212
Гумус	6,90
убыль от прокаливания	13,17.

Образчик заключает значительное количество угольной кислоты (в виде углекислой извести); количество кварцевого песку достигает в нем 40,125%. Он заключает также значительное количество хлора и растворимых в воде солей серной кислоты (главным образом MgSO₄). Органические вещества этого солонца отличаются легкой способностью переходить в раствор даже в холодной воде, без нагревания.

Около Лебиховки развиты песчаные почвы, чередующиеся с солонцами; первые из них образованы старыми, заросшими теперь лесом дюнами (Лебиховская Шелюга). Этот лес, по рассказам крестьян, был насажен довольно давно, и старики еще помнят, что здесь были голые кучугуры. Эти дюны и пески расположены на небольшой терраске при спуске с высокого понижающегося к Суле плато, составляющего всю эту часть уезда. Выхав в Живнин из Николаевки, около Лебиховки спускаемся в низину, занятую теперь полосой дюн и перемежающихся солонцов; по выезде из Лебиховки, дорога вновь спускается по направлению к Суле. В общем, следовательно, здесь повторяется то же самое строение местности (с большей простотою), какое наблюдается при спуске к Суле из хуторов Проценковых. В Лебиховке дюны расположены, по-видимому, вокруг озеровидных расширений, когда-то бывших озер. Эти расширения (как, например, и теперь существующий Лиманец около Святиловки) превратились теперь в солонцы.

Хутора Жовнинские – Лебиховка – Чигирин-Дуброва

Около Чигирин-Дубровы пойма Сулы сливается с поймой Днепра; она здесь сильно стесняется выходом высокого плато, хотя и пониженного, но все же еще довольно значительного, которое начинается около Николаевки.

Почвы продолжают иметь все тот же характер, что и в рассмотренном участке, они становятся лишь все более и более песчаными и солонцы начинают занимать меньшее пространство; последние также приурочены к озеровидным понижениям. Песчаные почвы занимают увалы – остатки 2-й террасы, иногда – образования дюнного типа. Такой характер имеют почвы около Пугачевки, хуторов Плавысты, Дубины и т. п. Окрашенный гумусом слой в этих песчаных почвах очень незначителен; в иных местах, однако,

¹ Вместе с кремнеземом, который выщелачивается содой. – Я.М.

² Число проверено. – Я.М.

³ Из H₂SO₄.

ближе к 3-й террасе, почвы – супеси – довольно мощны. Они лежат тогда на буграх, – остатках от размыва 2-й террасы. Очень темная супесь, содержащая углекислую известь, около озера Шипарского (старица) обладает следующим строением:

- А. Супесь, книзу все более мергелистая 2',7
- В. Черная пойменная глина (мергель) 0',6
- С. Беловато-серый мергель (обычный для поймы).

Вообще, вся эта низина представляет из себя подобное же чередование разных почв в связи с относительной высотой: на буграх – супеси, на дюнах – пески, в низинах – солонцы и пойменные земли. Бугры тянутся нередко среди стариц, в виде вытянутых, более или менее параллельных течению реки валов.

По мере приближения к Чигирин-Дуброве, почвы становятся все более песчанистыми и, наконец, в Чигирин-Дуброве переходят в дюнные пески, простирающиеся до самой поймы Днепра. Одновременно с большей песчаностью почв их окраска уменьшается и они заметно переходят в серый кварцевый песок, составляющий подпочву. Мощность такой почвы около хутора Роменского – 2',6; ниже следует песок с прослоями черного ила. В Чигирин-Дуброве характер почв обусловлен развитием дюн.

II. ВЫСОКОЕ ПЛАТО ОТ Р. КРИВОЙ РУДЫ ДО ПСЛА

При рассматривании этой основной части уезда, удобнее всего разбить ее на участки между различными, пробегающими по ней течениями. Таким образом, мы имеем следующие части: А. От Кривой Руды до Вырвихвиста. В. От Вырвихвиста до Кагамлыка. С. От Кагамлыка до р. Омельника. Д. От р. Омельника до р. Манжалии. Е. От р. Манжалии до р. Хорола. Как мы уже видели, эти течения не оказывают существенного влияния на орографию местности, которая представляет покаты́й склон общий к Днепру и Суле. Данные течения обуславливают чисто местные особенности в почвах, а основные их черты находятся в связи с иными более общими причинами. Все эти течения на недалеком расстоянии вызывают изменения, состоящие отчасти в появлении солонцеватых почв в их русле, а частью, в более песчаном характере чернозема, покрывающего их скаты.

А. Степь от р. Кривой Руды до р. Вырвихвиста

Ее удобно разбить на 2 части, очевидно, остатком промежуточной течения, тянущейся от солонцов у Столбовахи через Броварки и Николаевку.

1. Хутора Проценковы – Гриньки – Волошин – Слюзовка – Столбовахи – Сергеевка – Рядковка

Ряд низин, по которым текущие воды могут спадать в Днепровскую пойму, и которые получили название Вырвихвиста, выражены на этом участке в виде целой сети разнообразных углублений, иногда озеровидных, а иногда озер; здесь находится одно из самых больших мест, занятых солонцами и солонцеватыми почвами. Эти низины исчезают в соседнем Хорольском уезде, где их следы выражены лишь мощным развитием солонцевых почв.

В рассматриваемом районе только на более высоких местах встречаемся мы с горovým черноземом, который развит и по окраинам рассматриваемого участка, – к южной его части, а ближе к Гринькам, чернозем принимает как бы солонцеватый характер и называется окостом; по направлению же к Святиловке и Столбовахам, почти сплошь развиты солонцы того же типа, что и солонцы около Жовинских хуторов.

Между Святиловкой и Туртуновкой сохранилась, по левому берегу Кривой Руды, довольно высокая часть плато, с которого надо спуститься, чтобы попасть, с одной стороны, в область развития солонцовых супесчаных почв (между Кривой Рудой и Сулой), а с другой, – в область мощных солонцов окрестностей Святиловки.

Почвы здесь черноземные, иногда лежащие на солонцовой подпочве. Около Святиловки, на берегу Лиманца, наблюдаем мы чернозем, довольно глинистый, шипящий с HC_1 , мощностью 1'75; переходный горизонт имеет толщину равную 2'02, ниже лежит солонцеватый бело-желтый мергель, – здесь очень лессовидный. Другой образчик на скате дороги из Святиловки в Туртуновку дал иное строение. Область солонцов по направлению к Туртуновке (границе уезда) принимает несколько другой характер и суживается. Здесь на очень пологом скате строение почвы следующее:

Чернозем	1'9
Черный, сильно мергелистый горизонт	1'9

Песчанистая лессовидная порода.

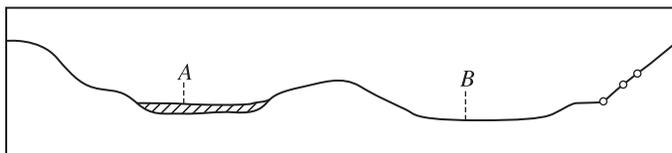
Тот же характер сохраняет почва и по другую сторону солонцеватой ложбины, в Туртуновке и ее окрестностях. Здесь слабо шипящий от соляной кислоты чернозем, мощностью (А) 2'4, лежит на песчанистом лессе, а переходный горизонт В мощностью 1'15, состоит из более глинистой породы.

В рассматриваемом участке чернозем, уже с вполне типичным характером, развит между Гриньками и хут. Шамраевым, где он примыкает к нормальному чернозему плато, сохранившемуся всюду по левую сторону р. Вырвихвиста. Эти черноземные почвы удобнее рассмотреть одновременно с изучением пространства между Вырвихвистом и Омельником. Отсюда наблюдается спуск в область солонцов, занимающую несколько квадратных верст в окрестностях Слюзовки, Столбовах, Сергеевки и Святиловки. В этой низине наблюдается целый ряд озеровидных, очень неглубоких, впадин, сплошь занятых солонцами. Между ними на более высоких местах находится песчаная, очень плохая почва. Все эти озеровидные впадинки в настоящее время являются безводными; одна из них, однако, заполнена водой. Этот, так называемый, Лиманец около Святиловки – мелкое пологое озеро, которое во время большого разлива Сулы, 4–5 лет тому назад, наполнилось водой и с тех пор не пересыхало. Раньше, по рассказам местных жителей, оно было совсем почти сухое, а на дне его был такой же самый солонец, как тот, какой теперь наблюдается в окружающих низинах. Оно несомненно существовало раньше, как озеро. О нем упоминает Борисяк в 1860 годах⁴. Строение его берегов указывает на то же самое; дно его составлено из белого солонцеватого мергеля, того же, который является подпочвой солонцов. Берега низки, но определяют

⁴ Борисяк. Мат. для геол. России. X. 1866.

форму озера вполне ясно и несомненно: обрываются круто к озеру; дорога, как проходила по берегу этой, прежде солонцеватой впадины, так проходит и теперь, – разлив ее совершенно не коснулся. Берега на высотах, как мы видели раньше, покрыты обычной черноземной почвой. Вода этого озера солонцеватая, по словам местных жителей, она раньше была еще соленее, чем теперь; по пробе г. Безпалого⁵, она содержит хлор и серную кислоту. Несмотря на это, в озере много рыбы: караси, карпы и др. В обычную весеннюю воду оно не выходит из своих берегов. По словам крестьян, в этом озере наблюдаются пресные роднички. Сообщение с Сулою возможно лишь в сильные весенние разливы в одном месте, близ уроч. Рудки, около Сергеевки, где и в обычное время находится довольно большое количество стоячей воды, слабо соленой. Эта вода также содержит хлористые и серноокислые соли.

Форма этого полукруглого, занимающего большое пространство, – свыше 300 десятин. Лиманца, вырисовывает нам самую характерную сторону рельефа всей этой местности; последняя вся состоит из подобных, очень мелких тарелкообразных низин, которые отделяются между собой более высокими частями и соединяются более или менее узкими протоками. Одни из таких тарелкообразных углублений лежат выше, другие ниже и, соответственно этому, являются то заполненными водой или обезвоженными. Чем ближе к древней 3-й террасе, тем выше дно этих блюдцев, а чем ближе к Суле (Кривой Гудке), тем ниже. Дно Лиманца выше дна озера Рудки. В свою очередь, озеровидное углубление (больших размеров, чем Лиманец), простирающееся между Столбовами и Слюзовкой, и занятое ныне сплошным солонцом, выше, чем Лиманец. (Оно называется уроч. Солонцами). Рельеф местности от Святиловки в Слюзовке может быть выражен следующей схемой:



A – лиманец, заполненный водой; *B* – дно озеровидного углубления около Слюзовки (ур. Солонцы)

Самыми большими такими водоемами являются озера между Столбовами, Слюзовкой и Лиманец; но, сверх того, здесь рассеяно целое множество более мелких тарелкообразных озер. Довольно большое наблюдается около хутора Бутовского; целый ряд более мелких за Лиманцем по направлению к Туртуновке. По-видимому, несомненно все эти озеровидные углубления были заполнены водой, а теперь лишь весной они содержат большее или меньшее количество воды, теряя ее менее быстро, чем окружающая степь и представляя из себя естественную систему запруд. Сюда направляется сток вод из окружающей местности, причем вода более или менее долго застаивается в гладких озеровидных углублениях. Дольше всего она держится в наиболее низко лежащих, более близких к Суле озерах, куда происходит наибольший

⁵ *Безпалый*. Предварит. отчет о солонцах. Тр. в Экон. Общест. 1891. № 4, стр. 98–99.

сток. Осенью они нередко также содержат воду. Дно таких озер чрезвычайно ровное; они прорыты в солонцеватой глине и покрыты слабой, бедной растительностью, главным образом различными хеноподиевыми.

Строение солонцов всюду однообразное: наверху лежит тонкая корка, состоящая из белого кварцевого песка, иногда слабо сцементированного углекислыми солями. Около Стасовки строение солонца выражается следующим образом (ур. Соленицы):

А. Белый поверхностный слой (из кварцевого песка) 0',5.

В. Черная плотная масса, соленого вкуса; сухая раскалывается с большим трудом, жидкая, очень вязка. В чистой холодной воде отдает в раствор значительную часть органических веществ; в тот же раствор переходят значительные количества Cl , SO_3 и N_2O_5 1',5.

С. Желтый мергель. Книзу содержит значительное количество обычных болотных и пойменных моллюсков; многочисленные раковины прудовиков, *Paludino* и т.п. пронизывают его сплошь.

В иных разрезах между В и С лежит слой мергеля, содержащего довольно значительное количество сернокислых солей, белого цвета.

Слой С обыкновенно вскоре начинает заключать прослой песка, бурой глины и представляет довольно характерное строение аллювиального отложения.

Разрез другого места солонца, здесь же, дал то же строение, только оказалось возможным констатировать, что глубже сажени пошел чистый грубый песок (D), содержащий воду.

Окраска слоя В довольно сильно меняется и он после высыхания принимает иной цвет, чем во влажном состоянии. Кверху он иногда соленый⁶. Грунтовые воды, по Безпалому⁷, содержат следы SO_3 и Са, – следы хлористых соединений сомнительны.

На более высоких местах развиты здесь супесчаные почвы, представляющие полную аналогию с находящимися около солонцов, рассмотренных в 1-м участке. Такая почва развита на высотах между Лиманцом и ур. Соленицей, где ее мощность достигает 2', 3, а толщина переходного горизонта 1', 3; около Стасовки, где эта перемычка между солонцевыми сухими озерами меньше, почва более песчаниста и мощность ее всего 1', 15, – подпочва – чистый песок.

2. Слюзовка – Сергеевка – Шушваловка – Броварки

Приближаясь к днепровским берегам, мы наблюдаем частное возвышение местности: при существовании склона всей местности к Днепру – данная солонцеватая область находится ниже и к ней имеется, в свою очередь, скат от Днепра; она является как бы находящейся внутри степи второй террасой. Следовательно, направляясь к Днепру, нам приходится подыматься. Мы встречаем здесь: 1) черноземные почвы и 2) солонцовые. Первые из них принимают все более нормальный характер по мере повышения, а солонцы исчезают. Вся эта местность является чрезвычайно разъединенной, с очень неправильной орографией. Около Броварок наблюдается низина – остаток течи. Чернозем

⁶ Г. Безпалый. (I. с.) различает здесь 2 слоя В.

⁷ Г. Безпалый. I. с.

здесь небогат органическими веществами, но, по мере его большего «солонцоватого» характера, количество органических веществ в нем увеличивается. Так, около Стасевки, на высотах, развиты глинистые черноземные почвы, отчасти с солонцеватым или пойменным характером; мощность их 2',6; по анализу г. Отоцкого, заключается 4,72% органических веществ и 8,3% потери от прокаливания. Мощность почвы здесь, в связи с размытым очертанием местности, очень сильно колеблется; так, около Солодовки (чернозем), она достигает 2',9 и т.п.; подпочвой начинает являться лесс, иногда песчанистый.

3. Шушваловка – Броварки – Лебиховка – Николаевка

Местность и здесь имеет совершенно тот же характер – чрезвычайной размытости; солонцовые почвы, однако, исчезают. Чернозем имеет ясный супесчаный характер и может быть назван песчаным черноземом; он не богат органическими веществами. По анализу г. Выдрина, супесчаный чернозем около Шушваловки заключает 3,13% органических веществ и теряет 6,41% от прокаливания. Мощность его здесь 2',2.

Около Николаевки, недалеко от большой дороги, мощность его была всего 1,6', переходный горизонт 1,3; подпочва – лесс.

Существенно иной характер имеет другая часть этого участка от Вырвихвиста до описанной раньше низины: здесь мы имеем дело с настоящей степью. Она всюду покрыта однообразной почвой, – горovým черноземом; только кое-где этот последний сменяется небольшими клочками других почв. Чернозем представляет бóльшую постепенность и бóльшую правильность в изменении свойств, в связи с рельефом местности и другими условиями.

Гриньки – Слюзовка – Броварки – Кинашев – Горбы

Этот участок лежит выше начала течи Вырвихвиста, которая может быть прослежена лишь от Кинашева.

Мы встречаем здесь всюду горовой чернозем. Такой чернозем развит уже около Гриньков. Образчик из урочища Куцеваловки около Гриньков, взятый с ровной степи, имел мощность – гориз[онты]: $A = 0',8$, $B = 2,6$.

Подпочва лесс. Частный анализ этого чернозема, сделанный К.Д. Глинкой, дал следующие цифры [%]:

Нераствор[имый] в 10% HCl [остаток]	81,971
SiO ₂ ⁸	8,99
Al ₂ O ₃ ⁹	4,114
Fe ₂ O ₃	2,767
K ₂ O	0,229
Na ₂ O	0,121
P ₂ O ₅	0,143
Гумус	5,37
Потери при прокаливании	11,6
Кварцевого песку	20,453.

⁸ Выщел[очена] содой.

⁹ Из H₂SO₄.

Мощность черноземов, при сохранении неизменного в общем их характера, сильно меняется; так, около хут. Бутовского (Тимашевка) мы имеем мощность 3',5, переходный слой – 2'. Такие мощные черноземы тянутся без перерыва вплоть до низины с солонцами, постепенно утоньшаясь, причем и богатство их органическими веществами уменьшается. Так, около хутора Шамраева (Тицковка), мы наблюдаем:

Почва	2',3}	4',6
Переходн[ый] гориз[онт]	2,3.	

По анализу г. [И.] Выдрина, этот чернозем заключает 4,07% органических веществ и теряет 8,26% от прокаливания. Другой образец, взятый около Петрашевки, по дороге из Пелеховщины, заключает, по анализу г. Отоцкого, 4,59% органических веществ и теряет при прокаливании 8,81% летучих веществ.

Мощность этого чернозема заметно больше, глубина почвенного гориз[онта] достигает 3', мощность переходного 1',2. Такое увеличение количества гумуса и мощности почвы находится в связи с удалением от мест размывания – области солонцов Святиловки, Слюзовки и т.п.

Около Горбов и Сидор наблюдаются пологие скаты всей местности к низменной области течей Кагамлыка. Эти скаты выражены здесь довольно сильно и влияние течи проявилось на довольно большое расстояние – оно ясно около хутора Кинашева и начинает приблизительно сказываться повсюду от линии хуторов Волошин–Кинашев. Соответственно и черноземы меняют свой характер, становясь менее богатыми органическими веществами и более песчанистыми.

Кинашев – Броварки – Мазолеевка – Борисы

Вся местность имеет ясный скат к Днепру и Суле; причем наклон к Суле выражен гораздо яснее, чем к Днепру. В этом можно убедиться и из сравнения высот, нанесенных на трехверстную карту; так, высота около Мазалеевки 46,19, а дальше от Сулы, около Борисов, 47,28. Около хут. Кинашева можно заметить начало течения р. Вырвихвиста, выраженного в виде ряда низин, покрытых несколько илистой, слабо солонцеватой почвой. Уже около Борисов (хут. Захарченковы на карте) берега Вырвихвиста становятся более крутыми, и в виде балки отгораживают течью. Здесь всюду ютятся селения, что обуславливается не столько течением реки, сколько возможностью запрудами задержать воду, более близким к поверхности уровнем почвенных вод и

Место взятия образца	Мощность		Всего
	Почв[венный] гор[изонт]	Переходный гор[изонт]	
Около хут. Неходина	3,5'	2,33	5',8; не шипит с HCl
Около Кирьяковки, по дороге к хут. Пос- мятному	3'	1,75	4',8 »
Около Броварок	3,5	0,8	4,3; шипит с HCl
Около Николаевки (по дороге из Броварок в Мазалеевку)	2,3	1,1	3,4 »

их обилием. По-видимому, направление всех этих течей связано тесно с формой гидрографии подземных вод. В некоторых из балок около Кирьяковки и Борисов (боковые овраги Вырвихвиста) виднеется один лесс. Чернозем, по мере приближения к солонцоватой низине, около Броварок, содержит больше углекислой извести, мощность его также уменьшается.

Последние два образчика лежат на более пологом скате и указывают на явления, происходящие в почвах, в связи с процессами денудации. Склон к Днепру, по направлению Броварки – Мазалеевка, выражен слабее, чем дальше, между Мазалеевкой и хут. Радуцким. Строение чернозема обычное.

Мазалеевка – Борисы – хут. Радуцкие

Вся эта местность представляет ясный скат к Днепру. По мере удаления от Сулы местность все более и более вдается в Днепровскую долину. Чернозем здесь приобретает довольно сильный песчаный характер. Лессовая подпочва нередко на большую глубину слабо окрашена гумусом. Около р. Вырвихвиста лесс обнажен в разрезах на довольно большом расстоянии. Скат к реке Вырвихвисту выражен довольно сильно.

Образчик, взятый недалеко от Горбаневки на высоком покатом плато, как и вся местность, к Днепру, по анализу г. Отоцкого, содержит 3,41% гумуса и теряет 6,72% летучих веществ. Мощность его 2',8, переходный гор. 1',4. По мере приближения к скату к Вырвихвисту различать эти горизонты является довольно затруднительным, так как лесс сильно окрашен гумусом. С этим явлением нам придется встретиться позже; характерно, что лесс, – несмотря на жаркое лето и на значительную сухость верхнего слоя почвы, является очень влажным. Искусственный разрез около хуторов Радуцких дал нам следующее строение:

А. Чернозем, несколько песчанистый	2',3
В. Переходный гор[изонт], совершенно постепенно переходящий в лесс, окрашенный гумусом до глубины	1'

Проба буром показала и ниже присутствие лесса, окрашенного органическими веществами; лесс песчанистый; чернозем не шипит с соляной кислотой.

В. От Вырвихвиста до р. Кагамлыка

На всем этом участке черноземные почвы приобретают ясный, определенный характер, лишь к нижнему течению р. Кагамлыка постепенно изменяясь в супесчаный чернозем, и около Песчаной, Кременчуга и впадения р. Кагамлыка они переходят в развитые там пески и супеси. В этом месте нет резкой границы 3-й террасы, и она довольно постепенно переходит во 2-ю, неясно здесь развитую. Разнообразие почв на всем остальном пространстве данного района обусловлено понижениями и течениями. Кроме р. Кагамлыка, мы встречаем здесь еще небольшие овраги около Недогарок, вызывающие самое незначительное понижение – и соответственно – изменение характера чернозема. Самую характерную черту рельефа, – кроме указанного раньше понижения к Днепру и устью Кагамлыка, – составляет возвышенность около Градижска и низина на границе уезда между двумя рукавами Кагамлыка. О возвышенности около Градижска и Максимовки не раз упоминалось

раньше; раздвоение же Кагамлыка выше Опришек вызывает сильное изменение почв в этом участке, особенно в пограничной с Хорольским уездом его части; в последней нередко развиты солонцы и солонцеватые черноземные почвы, так называемые окосты. Один из рукавов низменности, около Опришек, сливающихся в одну течю Кагамлык, выходит из Хорольского уезда у Чернечина, находясь, по-видимому, в связи с областью солонцов около Святиловки. Он проходит через Гриньки, Горбы, Сидоры, хутора Руды, Бугайцы, Курковские, Опришки. Другой также выходит из Хорольского уезда и, через Павловку, Коломийцевку и Жуки, проходит в Опришки. Своеобразное развитие почв совершенно отделяет этот участок от всей остальной части рассматриваемого пространства.

Участок между 2-мя рукавами течения Кагамлыка

Местность постепенно понижается по направлению к границе уезда. На всем этом пространстве на трехверстной карте имеются всего два измерения, – около хут. Павловки – 51,03 и около хут. Питлевки – 47,11, – которые указывают на тот же самый характер понижения к границам уезда. Согласно с этим изменяется и характер почв. Участок, лежащий между границами уезда и хут. Гриньками, Гормашевым и Питлевкой, занят сильно измененной черноземной почвой, так называемым окостом; только в некоторых местах, в низинах, развиты солонцы (около Гриньков, Захаровки и т.п.). Места, занятые последними, опять-таки имеют вид дна тарелкообразных озеровидных углублений.

Эти окосты в сухом виде отличаются от обычного чернозема лишь своей более интенсивной окраской и большею плотностью и весом. Однако смешивать их не следует уже потому, что значительная часть окрашивающих окосты органических веществ, в свежей почве, выщелачивается простой водой, и настоем дистиллированной воды окрашивается в бурый цвет; после выпаривания получается плотная аморфная масса, легко снова растворяющаяся в воде. По составу своих минеральных частей, – окост ничем не отличается от обычных черноземов: он также состоит из глины, кварца, изредка полевого шпата и т.п. Во влажном состоянии очень вязок, долго держит воду; в сухом становится тверд, как камень, дает массу трещин. Только в редкие годы он может давать хорошие урожаи. Образчик окоста около Гриньков оказался содержащим 6,07% органических веществ и терял 10,5% от прокаливания. Количество органических веществ ненормально велико для Кременчугского уезда и встречается здесь лишь в солонцеватых почвах. Строение такой почвы уже довольно сильно отличается от обычных черноземов: переходного горизонта нет; довольно интенсивно окрашенный почвенный гор[изонт] очень глубок и отделяется резко от нижележащего подпочвенного слоя. Подпочву составляет обычный мергель, как подпочва солонцев, представляющий, по-видимому, в данном случае, продукт изменения лесса, в который он и переходит. Мощност таких окостов может быть видна из следующих чисел:

Гриньки	5',25
Дорога из Гриньков в Горбы	4',4

При более продолжительном изучении подпочвенного слоя можно убедиться, что он на некоторой глубине переходит в лесс, составляющий обычную

подпочву черноземов; в одном из разрезов буром он мог быть наблюдаем приблизительно на глубине сажени. Окосты содержат значительное количество углекислой извести. Они дают нередко хорошие сенокосы. Почва на некоторой глубине является влажной, даже в сухое лето. Эти окосты отличаются еще массой остатков ходов дождевых червей и других низших животных. Мне ни разу, впрочем, не удалось наблюдать здесь живых червей. Верхние части этих почв нередко вполне переработаны животными. По словам крестьян, дождевые черви появляются массами после дождей. Норы их идут глубоко в подпочву. В распределении окостов и солонцов здесь наблюдается резкая связь: в низинах находятся солонцы (солонец у Захаровки, по дороге в Гриньки, 1',2 мощностью, ниже – обычный для солонцов мергель), на более высоких местах окосты, а на самых высоких черноземы. По-видимому, мы здесь имеем дело с изменениями, вносимыми почвенными водами в свойства черноземов. Это, однако, совсем не чисто механические изменения путем приноса разнообразных соединений и постепенного обогащения ими низин при отсутствии выноса. Изменение, какое происходит с органическими веществами чернозема, очень характерно. Не менее характерно и изменение лесса, состоящее в значительной мере в обогащении его углекислой известью. Медленными химическими процессами изменяется в своих свойствах чернозем таких низин, под влиянием почвенных вод и долгого весеннего стояния воды. К сожалению, органические вещества наших почв являются для нас до сих пор вполне не исследованными. На рассматриваемом участке солонцы тянутся узкой полосой по всему ложу Кагамлыка, от хут. Павловки до конца хут. Жуков, со всех сторон окруженные типичным горвым черноземом. Разрезы таких солонцов (степных) очень скоро приводят нас к обычному лессу. Так, яма, выкопанная в солонце, около Павловки, дала нам:

В. Черный блестящий очень твердый в сухом состоянии, слой	1',2
С. Серовато-белый мергель, обычного для солонцов вида	4'

Ниже следует лесс – очень влажный; тут показывается вода. Переход в лесс вообще очень постепенен. Такие же солонцы в значительно меньшем развитии появляются около Опришек, где сходятся обе ветви, составляющие Кагамлык и образующие здесь озеровидное расширение. В очень многих местах на низинах мы имеем возможность наблюдать переход нормальных черноземов в окосты. Вода в колодцах в Горбах солонцоватая. Изменение черноземов идет, по большей части, снизу – почвенными водами. На это указывает «солонцоватый» характер некоторых черноземов, обнаруживающийся при глубокой вспашке. На то же самое указывает и постоянное изменение лесса при изменении чернозема¹⁰.

На всем плато в треугольнике между рукавами Кагамлыка мощность чернозема колеблется в незначительных размерах, между 2',9 и 3',2. Переходный гориз[онт] выражен относительно слабо. Черноземы содержат значительное количество углекислой извести. По пробе г. Выдрина, чернозем около хуторов Курковских содержит в себе 4,93% органических веществ и теряет 8,95% от прокаливания.

¹⁰ Это, конечно, взгляд автора. – *Ред.* [первого издания].

хут. Кинашев – Опришки – хут. Радуцкие – Устимовка

Эта область представляет из себя однообразную гладкую степь, покрытую обычной черноземной почвой. Несколько покатая к Днепру, она начинает понижаться ближе к р. Кагамлыку, где представляет вторичный котловинообразный спуск. Чернозем везде обладает теми же свойствами, как и в ранее изученных участках. Около Борисов область Вырвихвиста сближается с областью Кагамлыка (Яроши, Пирогои), что обуславливает ряд неправильностей в рельефе и некоторую изменчивость почв. Но в общем прежний характер почв всюду здесь выдерживается. Мощность чернозема колеблется для гор[изонта] *A* от 2',2 до 2',7, мощность переходного слоя около 1',2. По мере приближения к границе высокой третьей террасы, количество углекислой извести в почве увеличивается. Под почвой всюду лесс, все более и более песчаный, по мере приближения к концу высокой террасы.

Вся остальная часть участка представляет местность резко ограниченную, с одной стороны, р. Кагамлыком, а с другой – обрывом высокого плато к пойме Днепра.

Устимовка – Погребы – Максимовка – хут. Радуцкие

Колебания в почвах обусловлены колебаниями в рельефе, из которых в этом участке наиболее важными являются неровности около Градижска и Максимовки. Как общее явление, наблюдаем уменьшение количества гумуса в черноземах, по мере приближения к Днепру.

Нигде в рассматриваемом участке количество органических веществ не превышает 4,1, а спускается ниже 4%. Чернозем сохраняет свой горовой характер, являясь песчаным лишь по окраинам плато. Песчаный характер выражен неясно.

В этом участке был сделан К.Д. Глинкой частный анализ чернозема около хут. Тупалова. Мощность горизонтов *A + B* = 2,4. Ниже идет лесс, несколько песчаный; почва слабо шипит с соляной кислотой.

По анализу К.Д. Глинки, в ней заключается [%]:

Остаток, нераствор[имый] в 10% HCl	85,772
SiO ₂	3,926
Al ₂ O ₃	3,230
Fe ₂ O ₃	2,034
P ₂ O ₅	0,148
K ₂ O	0,176
Na ₂ O	0,148
Гумуса	3,65
Потеря от прокаливания	6,90
Почва заключает 33,431% кварцевого песка.	

Уже по этому анализу видно значительное уменьшение в количестве органических веществ в этой, так сказать прибрежной, полосе. То же самое дают и пробы двух других почв, взятых отсюда. В более далекой от края степи – чернозем около Лозков, по анализу г. Нагорова, находится 4,18% гумуса, а потеря от прокаливания достигает 7,76%. Эта почва весьма замечательна, потому что здесь мы опять встречаемся с явлением, описанным раньше: подпочвенный слой глубоко окрашен гумусом. Ясные следы окраски исчезают

лишь на глубине сажени с лишком. Разрез этой почвы дает нам: почвенный гор[изонт] ок. 6'.

Переходный гор[изонт] до 7', если считать переходным слоем лесс, окращенный гумусом. Во всех таких черноземах граница между переходным гор[изонтом] и настоящей почвой очень произвольна и переход вполне постепенен.

Другой образчик взят по дороге из Градижска на хутор Тупаливку. По анализу г. Нагорова, в нем 3,82% органических веществ, и он теряет 6,64% от прокаливания. И здесь общая мощность довольно интенсивно окрашенного гумусом слоя тянется глубоко, до 3', причем переход между почвенным горизонтом и переходным вполне постепенен.

Во всей этой местности нам приходится не раз наблюдать целый ряд неровностей – увалистых углублений, которые около почтовой дороги и дальше, в глубь древнего берега, наблюдаются в большом числе; они тянутся и дальше в степь, например, встречаются по дороге между Градижском и Средипольном. В таких углублениях (например, около Средипольного) встречаются небольшие пространства илистой, отчасти солонцеватой почвы. Благодаря присутствию, может быть, таких низменностей и общей покатости рельефа частью к Днепру, частью от Днепра, почвы более влажны. Присматриваясь к строению черноземов вообще на данном плато, а в этой местности в особенности, поражаешься тому количеству остатков животной жизни и ее влиянию на физическое строение почвы, какое приходится наблюдать. Весь чернозем пронизан ходами самых разнообразных мелких животных – жуков, червей и т.п. Сами эти животные встречаются редко; гораздо чаще попадаются их остатки и экскременты. Черноземы рассматриваемого участка особенно богаты подобной переработкой; особенно ходы и экскременты дождевых червей их переполняют. Около Лозков в высокой степи дождевые черви были встречены в достаточном количестве. По словам местных жителей, весной их гораздо больше. Значение всех этих животных, как почвообразователей в степях, заслуживает серьезного изучения; но оно должно основываться на биологических наблюдениях жизни в разные времена года и не может быть результатом обычного почвенного исследования. Мощность почв однообразная и колеблется в небольших размерах, обычная мощность слоя *A* около 2'6, а переходный горизонт около 1'1.

Погребы – Рублевка – Максимовка – Недогарки

Местность начинает принимать все более и более изрытый характер и сильно понижаться к Днепру. Долина Кагамлыка становится более широкой; небольшие овраги около Недогарок вызывают вторичные неровности рельефа. Почва всюду чернозем, заметно более песчанистый, особенно за Недогарками. Течение Кагамлыка приближается к концу 3-й террасы, которая все более понижается и с несомненностью может быть прослежена лишь на недалеком от Недогарок расстоянии. Количество гумуса здесь значительно уменьшается. Образчик около Недогарок, по дороге в Песчаную, по анализу г. Выдрина, заключал всего 3,45% гумуса и терял 6,89% от прокаливания. Мощность почвы 2'4. Толщина всего окрашенного гумусом слоя здесь вообще не достигает 3', а настоящий почвенный горизонт можно принять лишь до 2,2–2'4. Весь чернозем пронизан целой массой ходов и нор мелких животных; остатки зем-

ляных червей весьма многочисленны. Далеко в глубь лесса, иногда на глубину больше сажени, идут норы, заполненные черноземом. Почвы содержат больше углекислой извести и шипят с кислотой по мере приближения к краю обрыва. Наиболее характерной чертой здешнего чернозема, кроме его большей бедности органическими веществами, является более песчаный характер и исчезновение резкой границы между отдельными горизонтами почвы.

Недогарки – Рублевка – Кагамлык (Кахновка)

К Недогаркам тесно примыкают высокие песчаные бугры, заросшие лесом (Недогарская Шелюга), с которыми мы познакомимся при изучении почв долины Днепра; по мере же приближения к Песчаной, эти дюны, лежащие на 2-й террасе Днепра, совершенно сливаются с древним берегом, граница которого здесь исчезает, и иногда, как около Песчаной, дюнные холмы, по-видимому, проникают на пониженную и сильно размытую 3-ю террасу. Границу 3-й террасы дальше можно проводить лишь весьма произвольно; местность сильно понижается по направлению к Днепру и как бы постепенно сливается с дюнными песками, идущими из поймы Днепра. В иных местах она пронизывается целым рядом боковых неровностей, особенно в области, занятой тянущимися, по направлению течи Кагамлыка, на протяжении нескольких верст, селениями Новоселицей, Богомолвкой, Кахновкой. Речка Кагамлык приобретает здесь характер настоящей реки. В ней нередко заключается вода, берега ее покаты и по обе стороны к ней на далекое расстояние тянутся пологие склоны. Дюнные пески развиты иной раз вдоль течи.

Характер почв тот же, но уже ясно супесчаный. Ближе к области распространения дюн, эти супесчаные черноземы переходят в супеси и наконец в пески дюн. Переход в супеси совершенно постепенный. Наконец, в низинах и около течей развиты болотистые, реже солонцовые почвы.

Песчаные черноземы заключают значительно меньше гумуса. По анализу г. Нагорова, чернозем около Песчаной содержит всего 3,04% гумуса и теряет от прокаливания 5,99%. Подпочвой служит весьма песчаный лесс; мощность почвы 2,9; переходный слой (переход в почву и лесс очень постепенен) равен 2',1. Эти супесчаные черноземы содержат ясные следы углекислой извести.

С. От р. Кагамлыка до р. Омельника

Омельник начинается очень недалеко от той же самой низины, которая определяет собой течение Кагамлыка. Местность, на которой расположены хутора Коломийцевка и т.п., около Жуков, составляет перемышку между течением обеих низин. Омельник может быть прослежен и далее в Хорольском уезде, где, по-видимому, эти обе низины сливаются. Отсюда Омельник отходит от Кагамлыка и лишь в нижней части своего течения является параллельным направлением Кагамлыка.

Данная местность прорезана еще одной неправильной течею, представляющей из себя как бы приток Кагамлыка, соединяющийся с ним около Твердохлебов. Он может быть прослежен в некотором расстоянии от Глубина, около хутора Череванева, и оттуда тянется через Шепелевку к Кагамлыку. Местность представляет ясный скат к Днепру и в нижнем течении Омельника, между его устьем и Кагамлыком, где одновременно сказалась размывающая деятельность Псла и Днепра, представляет чрезвычайно неправильно

размытую покатуую равнину. Здесь граница 3-й террасы может быть прослежена с трудом. Она немного возвышается над областью развития солонцов.

Внутри очерченного пространства наблюдаются местные понижения, иногда глубоко врезающиеся в степь (как, например, около хут. Ананьевки и т.п.).

Вся местность занята густым сплошным покровом горového чернозема. Количество гумуса в нем убывает с большой правильностью по направлению к Днепру, Пслу и ко всем окраинам. Этот чернозем лишь на краях, близких к течению Кагамлыка и долине Псла, сменяется супесчаным черноземом. Как исключение, развиты солонцы в некоторых частных углублениях.

Вербки (Хорольский у.) – Опришки – Глубино

Местность значительно изрыта, особенно в ближней к границе части; здесь наблюдается скат в обе стороны – и к Кагамлыку, и к Омельнику. На значительном протяжении почвы принимают характер чернозема пологих склонов. Около хутора Череванева снова начинается большая сложность в рельефе, вследствие начала нового размывания притоком Кагамлыка, о котором было упомянуто раньше. Все это обуславливает, что рельеф во всем участке не имеет характера ровной, гладкой степи, а представляется в виде очень пологих увалов. Всюду чернозем; на низинах развиты мелкими лысинками солонцы. Чернозем довольно богат органическими веществами. По анализу г. Нагорова, чернозем около хут. Коломийцевки заключает 4,82% гумуса и теряет от прокаливания 9,7%. Мощность почвы 2',7, переходный гориз[онт] 1',2. Подпочва–лесс. Ту же самую мощность около 2',2–2',8 сохраняет он и на всем участке.

Глубино – Пирог – Твердохлебы – Пустовойтово

Местность между притоком Кагамлыка и Омельником сохраняет характер более высокой ровной степи. Ближе к Кагамлыку она гораздо более разьедена; скаты к Кагамлыку, 2 ската к его притоку и к Омельнику делают всю местность довольно неровной. Всюду чернозем, в низинах же притока и пр. слабо развитые солонцы. Несколько отдельных впадин (около хутора Шепелева и пр.) мало влияют на общий рельеф. Чернозем всюду содержит выше 4% гумуса. По анализу г. Нагорова, чернозем с ровного плато, взятый недалеко от Пирог, по дороге на хутор Чаплынського, имеет гумуса 4,25%, потери от прокаливания 9,02%. Чернозем шипит от кислоты. Мощность гориз[онта] А – 2',2; переходный слой 1',15; подпочва – лесс. Другой образчик недалеко от хут. Купьеватого (недалеко от Шепелевки), по анализу г. Нагорова, содержит 4,40% гумуса, теряет от прокаливания 8,83%. Мощность 4',2; переходный слой 1',1; подпочва–лесс. Образчик взят на очень пологом скате. Вскипает с кислотой. С ними совершенно схожи все черноземы, развитые в этой местности; они обладают теми же колебаниями в мощности. Впрочем, эти колебания являются отчасти результатом произвольности в определении почвенных горизонтов А и В, хотя здесь они выражены довольно резко. По-видимому, в конце пологих скатов, к низине, мощность горизонта А увеличивается. Всюду чернозем содержит массу следов деятельности низших животных, а норы, заполненные черноземом, идут глубоко в лесс. Все черноземы шипят с кислотой.

Пустовойтово – Твердохлебы – Терешковка – Демидовка

Перед нами ровная степь, сперва понижающаяся к Кагамлыку, и затем представляющая некоторый скат к Омельнику, где иногда заканчивается небольшими задернованными оврагами. Около хутора Майбородина, извиваясь, через Майбородин, Писарщину, Ананьевку, тянется низина (течея), которая ниже, вне этого участка, около хутора Самойлина, впадает в область при-Псельских солонцов. Всюду однообразный чернозем, обыкновенно с меньшим количеством гумуса, чем в ранее описанном участке. Количество гумуса уменьшается по направлению к Кагамлыку, где скат идет наиболее далеко в степь. В низине около Ананьевки заметно развитие солонцов.

К.Д. Глинка произвел частный анализ образца чернозема на ровной высокой степи, по дороге к хутору Безродному. Переход между почвой и подпочвой постепенен. Горизонт *A* – 1',6; *B* – 4',0.

Подпочва лесс. И подпочва и почва пронизаны ходами и следами дождевых червей.

Анализ г. Глинка дал следующие числа [%]:

Вытяжка H_2SO_4 :	Al_2O_3	4,428
	Fe_2O_3	2,637
Вытяжка 10% HCl :	Нераствор[имый остаток]	82,408
	SiO_2^{11}	9,015
	K_2O	0,205
	Na_2O	0,132
	P_2O_5	0,138
	Гумус	4,46

Потеря от прокаливания

Почва содержит 39,099% кварцевого песка.

Количество гумуса в других изученных образчиках было значительно меньше. Так, чернозем по дороге из Обозновки на железнодорожную станцию Рублевку, из под ячменя, дал г. Нагорову следующие числа: гумуса 4,02%, потеря от прокаливания 8,6%. Мощность чернозема (гориз[онт] *A*) 2',2, переходный слой 1',15; подпочва – лесс. Переход различных горизонтов чернозема очень постепенен. Еще меньше гумуса находится в черноземах, лежащих на пологом склоне, обращенном к Кагамлыку. Образчик из Рублевки, по анализу г. Выдрина, содержит 3,78% гумуса и теряет от прокаливания 7,47%.

Черноземы в этом участке все имеют мощность горизонта *A* около 2', 2–2,4, каковая цифра значительно увеличивается, если принимать во внимание переходный слой. Подпочва всюду лесс. Около Ананьевки и хутора Огнивенки, в низине, виднеются выходы лесса.

По сравнению с 3-верстной картой, овраги около хут. Наливахи и Обозновки сильно изменились и занимают значительно большее пространство.

Демидовка – Терешковка – Кагамлык (Кахновка) – Омельник

Местность сильно понижена и поката. Небольшая низина, о которой говорилось раньше, начиная от хут. Огнивенки и Воробцев, впадает в область мощных солонцов около хут. Самойленков. Она является несколько более

¹¹ Выщелоч[ен] Na_2CO_3 .

широкой, чем показано на карте. Ею делится весь участок на две части – на более близкую к Кагамлыку, и более близкую к Омельнику. Обе дают два ската – к Кагамлыку и Омельнику и к указанной низине. Местность [ската] к Кагамлыку является более разъеденной и характеризуется более мощным развитием супесчаного чернозема, переходящего местами в супесь. По левую сторону от низины размывание шло не так энергично, и супесчаный чернозем нигде не переходит в супесь. Несколько боковых пологих, задернованных оврагов, впадающих здесь в Псел, вызывают ряд вторичных неправильностей в рельефе. Ближе к Омельнику 3-я терраса принимает уже свой обычный вид и стеною возвышается над долиною Псла.

Чернозем везде носит ясный супесчаный характер. В части, близкой к Омельнику, этот характер менее резок; почва гораздо более богата гумусом. Образчик около Омельника, на горе, по исследованию г. Нагорова, заключает 3,29% перегноя и теряет 7,70% при прокаливании. Мощность горизонта *A* около 3',2: мощность переходного слоя 2'. Переход очень постепенен. Почва является и на вид гораздо менее интенсивно окрашенной, чем обычный горовой чернозем. Во всей этой части участка сохраняется тот же характер почв. Ближе к Омельнику и к Сулиме имеется небольшой спуск к супесчаным почвам 2-й террасы, о которых ниже.

Вторая, более близкая к Кагамлыку, часть плато представляет совершенно правильный пологий склон, в котором чернозем все более и более приобретает свой обычный характер, переходя от очень песчанистого чернозема (супеси), около Кагамлыка, к обычному чернозему. Низина около хуторов Сулимы и Самойленки, не изменяет правильности перехода. По исследованию г. Нагорова, в супесчаном черноземе, очень близком к Кахновке, содержится всего 2,22% органических веществ, и он теряет 3,82% от прокалывания. Вся эта почва лежит на очень супесчаном лессовидном мергеле, хотя сама не вскипает с соляной кислотой. Мощность сильно окрашенного слоя достигает 2',6, хотя окрашенный гумусом гориз[онт] тянется на глубину 6' слишком. Переход совершенно постепенный.

Непрерывный переход от сильно песчанистых черноземов к песчанистым и, наконец, горовым черноземам, существующий на всем этом пологом склоне, может быть легко прослежен на взгляд. Количество гумуса, следовательно, здесь подымается от 2,2 до 3,2%.

В низине от Огнивенки до Самойленков попадают солонцовые почвы, которые соединяются около хут. Самойленков с почвами 2-й террасы Псла.

Д. Участок высокой степи от р. Омельника до Манжалии

Эта часть представляет из себя самое высокое плато в кременчугском уезде и покрыта типичным, наиболее богатым гумусом горовым черноземом; она круто обрывается к Пслу. В недалеком расстоянии от края плато, у Псла, даны на 3-верстной карте точки 55,09 и 52,0 саж[ен] высотой.

Местность понижается к Днепру. Пологие склоны к течению Манжалии и Омельника вдаются недалеко в степь. Несколько очень пологих балок и низин встречаются кое-где и в степи, например, за Глубиным, около хут. Пузикова (впадает в реку Омельник) и проч. Характерную сторону рельефа местности представляют широкие, многоветвистые провалы, впадающие в Псел, Омельник и Манжалию. На них приходилось останавливаться в геологической части отчета.

Всюду развит чернозем плато с содержанием гумуса выше 5%; как исключение, в очень размытых низинах (у Пустовойтова) попадаются солонцы.

Местность представляет наибольший степной характер из всех других участков кременчугского уезда, – соответственно, она и наименее населенная.

Вербки – хутор Чигринцев – Веселая Долина – Глубино

Этот участок является самой высокой и самой полной ровною степью в Кременчугском уезде. Здесь еще сохранились части степи, мало тронутые культурой. На этой целине нередки степные зайцы (*Dipus*) и встречаются довольно многочисленные норы других степных грызунов, жаб и т.п.

Местность довольно сильно понижается к Днепру и прорезана целым рядом балок и низин; иные из них, как около Семимогил, заключают воду.

Образчик около Семимогил, взятый с поля (целины), которое несколько лет не пахалось, содержит, по анализу г. Нагорова, 5,22% гумуса и теряет 10,76% от прокаливания. Чернозем имеет типичное строение; он очень мало песчаный, черного цвета; верхний гориз[онт] его A^{12} довольно постепенно переходит в нижний горизонт, хотя граница может быть проведена с несомненностью. Мощность слоев $A + B = 6',93$, горизонта $A = 3',1$. На всем этом пространстве почвы сохраняют приблизительно ту же мощность.

Глубино – Веселая Долина – Николаевка – Пустовойтово

Рельеф сохраняет прежний характер. Влияние Омельника и Манжалии на пологость скатов увеличивается по мере удаления от их истоков. Около Пустовойтова размывание р. Омельником достигло достаточно большого развития, по-видимому, вследствие впадения в него боковых оврагов. Вода в колодцах у Пустовойтова солонцоватая и в низине развиты солонцы. Около Пузиковой начинается низина притока Омельника. Несколько вторичных балок с очень пологими стенками встречаются кое-где в степи.

Почва всюду, исключая небольшого участка в низине у Пустовойтова, где развит солонец, состоит из типичного чернозема плато, очень мощного и очень богатого гумусом.

Здесь встречается еще «целина». Образчик с такой «целины», не пахавшейся по крайней мере лет 15, – теперь пастбище в экономии Варшавского – был подвергнут полному анализу. Почва сильно затвердевая.

Мощность:

Гориз[онт] A	1',6
» B	3,6

Подпочва – лесс.

Числа, полученные Я. А. Макаровым при анализе различных вытяжек этой почвы, следующие:

Составные части	Вытяжка			Грандо
	33% HF1	H_2SO_4	10% HCl	
Гигроскоп[ичный] H_2O	3,44	–	–	–
K_2O	2,113	–	0,342	–
Na_2O	2,031	–	0,280	–

¹² Кверху он очень тверд и трава образует подобие войлока.

Составные части	Вытяжка			Грандо
	33% HF1	H ₂ SO ₄	10% HCl	
MgO	0,98	–	0,78	–
CaO	1,57	–	1,070	–
Fe ₂ O ₃	3,36	3,25	2,25	0,112
Al ₂ O ₃	10,00	5,56	4,15	
P ₂ O ₅	0,2816	–	–	0,270
SiO ₂ , выщелоч[енный] содою	69,04	10,13	8,903	0,837
Потеря при прокаливании	12,02	–	–	–
Гумус	5,161	–	–	–
Сумма минер[альных] веществ, извлек[аемых] H ₃ N	–	–	–	1,404
Нерастворимый остаток	14,308	65,91	67,71	–
Растворим[ые] органо-минеральные вещества	–	–	–	3,540

Количество органических веществ в черноземах рассматриваемого участка колеблется в некоторых пределах. Образчик около Глубина, взятый с очень пологого ската, по направлению к р. Омельнику заключает, по анализу г. Выдрина, 5,93% гумуса и теряет 11% от прокаливания. Это самый богатый органическими веществами чернозем, какой был встречен в Кременчугском уезде.

Николаевка – Пустовойтово – Манжалия – Демидовка

Характер местности сохраняется тот же, но лишь с существованием, кроме общего склона всей площади к Днепру, большого усиления размыва, по направлению к впадению Омельника в долину Псла. Отличие этого участка составляет многочисленность провалей, вызывающих местные понижения рельефа. Так как эти провалы направлены в три разные стороны (к Пслу, Манжалии и Омельнику), то размытость обращенных в разные стороны пологих склонов очень характерна для строения участка.

Почвой является всюду чернозем, ничем не отличный от чернозема раньше рассмотренного участка; мощность его колеблется в прежних пределах.

Е. Высокая степь между р. Манжалией и долиною р. Хорола

На этом плато находятся самые высокие места Кременчугского уезда. При сохранении общего ската к Днепру, местность является очень сильно разъеденной, благодаря существованию целого ряда очень пологих балок, а иногда глубоких и широких низин (течей). Одна из таких низин, начинающаяся около Малых Крынок, может быть прослежена почти через весь участок. Начинаясь отсюда, она своими отрогами тянется до глубокой, очень разветвленной и широкой балки, так называемой Корнеевой, которая представляет как бы приток р. Хорола. Эта Корнеева балка появляется сперва в виде очень малозаметных низин около Могилы Лысой и тянется через весь участок к Хоролу. Еще ближе, чем показано на карте, к ней подходит начало другой балочки, которая своей вершиной впадает в Манжалию против хуторов Кармазиновки. Таким образом, эти 2 балки, почти сходясь своими вершинами, делят весь участок на 2 части, параллельно Пслу. Около Хорола Корнеева балка дает многочисленные отроги, которые вдаются глубоко в степь. Пологие скаты

степи чрезвычайно резко очерчены около Корнеевой балки и ее отрогов. Все это обуславливает общую неровность степи, еще более усиливаемую системой оврагов и провалов, впадающих в изрядном количестве в Псел, Хорол и Манжалию и вызывающих вторичные мелкие скаты.

Почва всюду черноземная, но, может быть, вследствие большей неровности местности, менее богатая гумусом, чем почвы предыдущего района высокой степи. Количество гумуса превышает 4,5%.

Яновщина – Катериновка – Веселая Долина – Лукаши – Андриановка

Неровности этой местности вызваны большой западиной у Крынок и Боковым понижением к Андриановке, которое впадает в Хорол уже в Хорольском уезде. Около Веселой Долины на рельеф местности оказывают влияние и истоки течей Манжалии, здесь находящиеся.

Образчик чернозема около Лукашей, по дороге из Кринок в Копьеватый хутор, содержит, по пробе г. Нагорова, 5,02% гумуса и теряет 9,97% от прокаливания. Мощность гориз[онта] $A = 1',75$, мощность переходного слоя = $1',4$; подпочва – лесс. Мощность почвы колеблется, оставаясь, приблизительно, для горизонта A около $1',7 - 2',2$, а для B – немного больше.

Николаевка – хут. Рыбинцевой – Трубаи – Андриановка – Лукаши – Веселая Долина

Местность неровная, вследствие размыва, вызванного Корнеевой балкой и боковыми балками, впадающими в Хорол и Манжалию. Целый ряд мелких, низких балочек пронизывает степь по разным направлениям. Черноземные почвы того же характера, что и на предыдущем участке.

Частный анализ чернозема, недалеко от Корнеевой балки (не доезжая хутора Корнеева по дороге из Крынок), сделанный К.Д. Глинкою, дал следующие числа [%]:

Вытяжка в H_2SO_4 :		
	Al_2O_3	5,180
	Fe_2O_3	3,620
Вытяжка в 10% HCl:		
	Нераств[оримый] остаток	79,174
	K_2O	0,227
	Na_2O	0,192
	P_2O_5	0,187
	Убыль от прокаливания	9,7
	Гумус	4,78
	SiO_2 , выщелоченная содой	9,028

Чернозем заключает 21,118% кварцевого песка. Мощность $1', 6$, переход в гор[изонт] B достаточно резок. Гумусом окрашенная масса тянется до глубины $4', 8$.

Количество гумуса остается приблизительно неизменным на всей этой части участка. Образчик около хутора Рыбинцевой, недалеко от конца края плато к Хоролу, заключает, по анализу г. Выдрина, 4,72% гумуса и теряет от прокаливания 8,86%. Мощность горизонта $A = 2', 1$, переходного горизонта $B = 3'$. Подпочва – лесс.

Общая мощность почв здесь 1',6–2,2, а переходный, окрашенный гумусом, гориз[онт] тянется до глубины 3',8–4',4.

В черноземах среди высокой степи, не говоря уже о покатых стенках и дне балок, мы находим значительное количество дождевых червей. Черви (накунуе дождя) встречались мною на глубине 0',9–1'3; но норы их шли гораздо глубже, в лессе.

Николаевка – хут. Рыбинцевой – Поповка – Броварки – Манжалия

В общем, этот край высокого плато повторяет до однообразия прежнюю картину. Только рельеф местности несколько изменился, благодаря большому обилию глубоких провалов и меньшему количеству пониженных балкообразных углублений. Почва вполне повторяет прежний характер. Всюду на лессе находится горовой чернозем. Количество гумуса в нем остается прежнее. Образчик, взятый на ровной степи, по дороге из Манжалеи в Николаевку, недалеко от хутора Гордиенки, по анализу г. Нагорова, содержит 4,69% гумуса и теряет от прокаливания 9,65% летучих веществ. Мощность горизонта $A = 1',5$, $B = 2',2$. Почва всюду содержит заметное количество CaCO_3 и вскипает с кислотой; переход слоя A в B часто довольно ясный; переход в лесс совершенно постепенный. Можно и здесь заметить сильную деятельность мелких животных: при рытье ямы на ровной степи, около Броварок, при толщине окрашенного гумусом слоя, равной 2',2, на глубине 1',75 мною были встречены в почве жуки-навозники, а несколько глубже – дождевые черви. Вся почва является сильно переработанною всеми этими животными.

III. ЗАЛИВНАЯ ДОЛИНА И ВТОРАЯ ТЕРРАСА ДНЕПРА, ДО ВПАДЕНИЯ р. ПСЛА

Всю заливную долину Днепра и его же вторую террасу в Кременчугском уезде удобнее разбить на 2 части, и вторую часть, за Пслем, изучить одновременно с описанием почв левобережной части Псла, так как все Запсиолье является довольно цельным по своему строению.

Не может быть отделен от изучения Днепровской долины и довольно большой кусок правобережной части Псла, где Псел отходит от высокой террасы древнего берега и течет вдоль низких берегов своей аллювиальной и второй террасы. Они сливаются здесь с соответственными образованиями Днепра, которые здесь как бы внедряются в глубь страны. Эти образования будут рассмотрены вместе с почвами долины Днепра. Данный кусок припсельской низины тянется от впадения Омельника вплоть до впадения Псла в Днепр.

Широкая аллювиальная долина Днепра состоит из целой массы низких, песчаных, большей частью покрытых кустарником и лесом островков, которые окружаются многочисленными рукавами и разветвлениями Днепра. Дальше от Днепра лес и кустарники сменяются заливными лугами, а рукава заменяются продолговатыми озерцами – полувысохшими, когда-то соединенными с рекою, старицами, и т.п. Вся местность является чрезвычайно неровною, изрезанною. Дно отдельных рукавов и озерков превращено в луга, а более высокие берега являются холмистыми возвышениями среди поймы. Эти возвышения резко различного типа. Одни образуются из нанесенного

самой рекой материала, подобно берегам современных боковых рукавов, или из переработанного ветром песчаного наноса реки; другие являются остатками от размывания современной рекой своего ложа. Эти последние образования представляют из себя остатки второй террасы реки, никогда или только в самых исключительных случаях заливаемые во время половодья. Эта вторая терраса развита, в виде слабых следов, около впадения Сулы в Днепр, в виде холмистых мест в пойме, которым можно придать подобное происхождение. Она почти вполне отсутствует на всем протяжении от Великого Узвоза до Недогарок, где снова появляется и, по мере приближения к Пслу, и по самому Пслу, достигает ясного и определенного развития.

Почвы всей долины отличаются большой правильностью в своем расположении. На аллювиальной, первой террасе реки господствуют болотистые, пойменные почвы, состоящие из ила, который несетя рекою и сносится в нее притоками, после дождей и спада весенних вод, и кое-каких химических отложений (органические вещества, CaCO_3 и т.п.). В иных местах они заменяются песками, изредка супесями, солонцами. На второй террасе господствуют супеси и солонцы. Болотистые почвы являются чрезвычайно редкими; пески распространены лишь в области господства дюн.

Пойма от Чигирин-Дубровы до Недогарок

Однообразие этой типической области Днепровской поймы и сходство ее с подобными же образованиями во всех других точках течения Днепра делает лишним ее более детальное описание. Она всюду покрыта старицами, озерами и их пустыми ложбинками, всякими мелкими углублениями и низинами, между которыми развиты частью содержащие углекислую известь болотистые образования, частью супеси и песчаные почвы. Переход постоянен. И вся пойма составлена чередованием подобных почв, содержащих нередко значительное количество остатков мелких речных и болотистых моллюсков.

Лишь небольшой клочек поймы, подходящий к Мазалеевке, имеет иное строение. Между Чигирин-Дубровой, Мазалеевкой и Великим Узвозом находится сильно размытая вторая терраса, ближе к Чигирин-Дуброве сменяющаяся дюнными песками. Кое-где здесь попадаются солонцы, не сильно развитые. Эти остатки второй террасы являются лишь холмиками большего или меньшего протяжения, в низинах между которыми развиты пойменные земли. Подпочву составляет иногда слоистый песок. Мощность таких супесей достигает 2',3.

Недогарки – Власовка – Кременчуг – Кагамлык (Кахновка)

Заливная долина Днепра около хуторов Буканевки и Власовки отесняется сохранившеюся второю террасою. Сплошная пойма Днепра здесь сильно суживается – она рядом отдельных рукавов внедряется во 2-ю террасу и образует внутри ее большие пространства, частью занятые болотцами и старицами и отчасти заливаемые лишь весной и обыкновенно представляющие луга, занятые пойменной почвою. Простота отношений первой и второй террасы сильно маскируется мощно развитыми дюнными песками, которые, перерабатываясь весенними водами и при обильном орошении, могут покрываться растительностью. Они довольно сильно меняют рельеф местности. Размыв, вероятно, продолжается и до сих пор; однако и в самые большие разливы

не вся Власовка затопляется, остаются места, свободные от воды. Власовка, старинное поселение, упоминается еще в XVII столетии, так что, вероятно, с тех пор размывание мало подвинулось. С таким характером продолжается 2-я терраса все время; лишь около Песчаной и около Кременчуга она сливается с пониженной третьей террасой и прикрывается высокими, сильно развитыми дюнами.

В этой местности в низинах развиты пойменные, слабо солонцеватые земли; но преобладают супеси и пески. Область песков увеличивается благодаря деятельности дюн, постоянно около Песчаной и Кременчуга заносающих не только супеси второй террасы, но и супесчаные черноземы 3-й.

Области дюн развиты в рассматриваемом участке между Недогарками и Власовкой, около Кривушей и около Песчаной, – между Песчаной и Кременчугом. Дюнные холмы между Недогарками и Власовкой покрыты лесом (так называемой Недогарской Шелюгой), который, говорят, лет 15 назад был очень густ; теперь он сильно поредел. Песок, составляющий почву леса, слабо окрашен гумусом на глубину приблизительно около 0',8. Супеси выходят здесь на всех почти более высоких местах; вот их мощность:

Криуши	5',3
Между Власовкой и Криушами	2',8
По дороге из Кременчуга в Кагамлык	7',6

Подпочвой всюду является слоистый песок. Около Песчаной глубокий разрез позволяет нам больше ориентироваться в строении этих почв, а именно мы находим здесь:

1. Супесь	2',3 (книзу светлее)
2. Прослой сероватого песка	0',5
3. Белый слоистый песок	0',4
4. Лессовидный мергель, очень песчанистый.	

Таким образом, породу, на которой лежат эти супеси, является очень супесчаный лессовидный мергель, обнажающийся и в основаниях дюн около Кременчуга. Местность около Песчаной представляет 2-ю террасу, уже совершенно не заливаемую водами реки.

Пойменные земли в близкой к дюнам области постоянно заносятся песком, снесенным с дюн, который нередко лежит целым слоем на пойменных почвах.

Кременчуг – Кагамлык (Кахновка) – Потоки – Хутора – Радутские

В общем, этот участок является повторением того, что мы имгли в раньше рассмотренной Днепровской низине. Значительная часть его занята мощно развитыми, между Кременчугом, Кахновкой, хут. Алексеевкой, Потоками, дюнными песками; небольшой отдельный островок, ими занятый, мы находим около Ивков. С одной стороны, они отграничиваются неширокой областью супесей от поймы Днепра, а с другой – к ним тесно примыкает полувысохшее, занятое болотистой пойменной почвою русло Кагамлыка. Вторая терраса здесь почти сплошь занята этими дюнами. Обычного типа Днепровская пойма тянется от Кременчуга до хут. Ивков и Радутских. По Пслу, около хуторов Золотаревского и Поток, появляются солонцы, развитые здесь в области сильно размытой 2-й террасы. Они являются как бы крайними преде-

лами солонцов, мощно развитых в области долины Псла между Потоками и Омельником.

Пойма Днепра имеет ясно песчаный характер и выражена главным образом супесями. Образчик такой супеси около хутора Ивков и Безборознянских, взятый из-под дубового леса (Марьяна Роша), по анализу Нагорова, содержит 2,04% гумуса и теряет от прокаливания 3,50%. Эта супесчаная почва имеет довольно характерное и обычное для пойменных супесей строение:

- А. Очень твердая супесь, содержащая CaCO_3 1',3
- В. Белый болотистый пресноводный мергель 0',8
- С. Глинистый мергель, содержащий раковины мелких моллюсков.

По дороге от Поток до хуторов Безборознянских, в значительной части, вторая терраса подходит к самому Пслу, около которого она круто обрывается. Всюду здесь под супесчаной почвою (мощность около 3',2) обнажается довольно супесчаный, желтый лессовидный мергель; иногда между ними залегает небольшой прослой слоистого белого песка.

В значительной части всего этого пространства и супеси и пойменные земли засыпаны и засыпаются песком, нагоняемым ветром. В этом сказывается нивелирующее действие дюн во всех этих местностях; они являются источником, откуда далеко разносятся ветром песчанистые части. Около Хорожевки и Кахновки можно легко убедиться в подобном явлении. В большом размере оно наблюдается в ранее рассмотренном участке около Песчаной, где заносятся песками поля и дорога. В малом размере подобные песчаные наносы не имеют вредного влияния, но в большом делают бесплодными участки плодородных почв.

Около хуторов Безборознянских и, затем, около Поток, в низинах 2-й террасы, мы наблюдаем мощное развитие солонцеватых почв. Вязкие в дождливое время, они являются очень твердыми и покрываются массой трещин, в засушливую часть года. Сверху они прикрыты тонким налетом кварцевого песка. Ниже мы наблюдаем следующее строение солонца, около Поток:

- А. Черный солонец с белыми вкраплинами гипса, 1',1
- В. Мергель, очень богатый известью.

Кагамлык (Кахновка) – Потоки – Демидовка – хут. Гуньки (за Омельником)

Эта область лежит, в значительной части, на 2-й террасе реки Псла. Собственно заливная долина Псла здесь не достигает большого развития. В иных местах она довольно резко внедряется в глубь второй террасы, вообще сильно разьеденной; в таком случае все эти низины заняты солонцовыми образованиями. Вообще, на второй террасе все впадины и низины постоянно в этих местах вызывают развитие солонцовых почв. Более высокие места заняты обычными супесями. Среди впадин некоторые имеют характер течей, например, проникающая довольно глубоко внутрь третьей террасы солонцевая область около хутора Сулимы и Самойленки. Таких солонцеватых низин, имеющих форму течей, здесь целый ряд; их стенки довольно крутообрывистые и заняты супесями. Больше всего эти низины имеют сходство с озеровидными расширениями, описанными в области присульских солонцов. Ближе к Омельнику 2-я терраса постепенно отходит назад и относительно мало

разрыта, а за Омельником она совсем сходит на нет. Соответственно такому рельефу, мы имеем в данном участке, во 1) ряд солонцов в области, где 2-я терраса наиболее изрыта, а именно около Поток, хут. Сошны, Щербаков, Пидуст, Любарского, Литвиненки и т. п.; во 2) той же области, но более высокие места заняты супесями, как близ – хут. Камыши, Дмитренки, Омельник и пр.; в 3) здесь же находятся пойменные супеси вдоль Псла, особенно между Омельником и Гуньками.

Солонцы имеют совершенно то же строение, как и раньше описанные присульские солонцы; сверху нередко тонкий слой кварцевого песка, иногда слабосоленый и содержащий CaCO_3 , который иногда слегка цементирован (*A*). Ниже идет иногда соленый, иногда содержащий выделения гипса в виде белых пятен, черный вязкий слой – настоящий солонец. Он книзу нередко буреет и становится рассыпчатым; содержит значительное количество углекислой извести; граница его от нижележащего мергеля обыкновенно очень резкая (слой *B*). Еще ниже лежит белый мергель, который кверху чрезвычайно иногда рыхлый и как бы «ржавый» и включает мелкие включения CaCO_3 (слой *C*). Дальше идет мергель желтого цвета, менее богатый известью и довольно песчаный (слой *D*). Слой *C* иногда принимает белый цвет, лишь полежав на воздухе, когда, теряя воду, покрывается и пропитывается углекислой известью. Можно заметить еще «налет», действительно состоящий из соли и заменяющий собою массу *A*. Все эти отделы солонца могут быть изучаемы лишь в сухое время, когда солонцы дают глубокие трещины, нередко идущие на глубину 2',3. Следовательно, солонцеватая почва представляет из себя после высыхания массу, чрезвычайно быстро и глубоко впитывающую воду. Это обуславливает сильное и быстрое размягчение солонцов в дождливое время. Мощность солонцов сильно колеблется в различных местах, в зависимости от положения места более низкого или более высокого. Эти колебания могут быть видны из следующих разрезов солонцеватых почв:

	Горизонты:	
	<i>A</i>	<i>B</i>
Хут. Литвиненки		2',0
Около хут. Щербаков		1,4
Хут. Федоренки	0',5	0,8.

Супеси здесь развиты – обычного типа; лежат на сильно песчаном лессе, составляющем и подпочву солонцов (слой *D*).

На то же строение этих почв указывает и строение берегов Псла, видное из разрывов и обвалов.

IV. ПОЧВЫ ОКРЕСТНОСТЕЙ КРЮКОВА, НА ПРАВОМ БЕРЕГУ ДНЕПРА

Этот небольшой участок, единственный на правом берегу Днепра во всей Полтавской губ., отличается чрезвычайно простотой своего строения. Здесь мы имеем, как то было указано в орографическом и геологическом очерке, ясно выраженные три террасы. На нижней развиты обычные пойменные земли, причем преобладают пески и сильно развитые супеси, лежащие нередко на гранитном основании. Вторая терраса развита очень слабо, а третья принадлежит к Кременчугскому уезду лишь небольшой своей частью и покрыта

супесчаным черноземом, весьма ясно выраженным. Этот супесчаный чернозем был подвергнут давно уже пробе на содержание органических веществ, которых, по анализу г. Балкова¹³, в нем находится 2,677%. Он содержит еще 3,594% H₂O и 0,229% CO₂. Большую часть участка занимают, однако, пески и супеси пойменного частью (около Садовой) дюнного характера.

V. ЗАПСИОЛЬЕ, ОТ р. ПСЛА ДО ГРАНИЦ КОБЕЛЯКСКОГО УЕЗДА

Уже из орографического очерка должно было быть ясно, что вся эта область представляет из себя, несмотря на все разнообразие своей орографии, единое целое. Здесь мы имеем пойму Псла и Днепра – 2-ю террасу и 3-ю террасу Днепра. Но эти террасы являются чрезвычайно разрушенными, подвергнутыми интенсивной денудации. Благодаря последней и первая терраса Днепра и первая терраса Псла сильно и неправильно вдаются в глубь рассматриваемой области; благодаря тому же обстоятельству и граница между 2-й и 3-й террасой часто стирается и исчезает. Как видно из орографического очерка, наименее подверглась денудации пограничная с Кобелякским уездом часть области – она сохранила неизменным характер края 3-й террасы. Денудации подвергалась неровная, хотя бы и спускающаяся к Днепру степь, часть же ее уже ранее была лишена своей правильности типичными понижениями – течениями. Одна из них – течение Кобылячек, лежащая вне сферы сильной денудации, – осталась с характером течей, другая превратилась в ряды солонцов и солонцоватых низин, которые мы можем проследить в известной правильности их взаимного расположения, – вследствие когда-то общей принадлежности к одной тече. Целый ряд других боковых или меньших течей, попав в область сильной денудации, дали начало тому же самому явлению. Едва ли возможно с достаточной точностью обозначить взаимные границы различных почв, заполняющих это пространство. Они находятся, однако, в сильной связи с орографией и достаточно подробная орографическая карта местности легко дала бы нам возможность различить все эти почвы. Является практически удобным рассмотреть все эти почвы в произвольно выбранных границах, не приравнивая их к существующим естественным орографическим единицам: иначе пришлось бы слишком дробить их на мелкие и крайне запутанные участки.

Мы имеем здесь следующие типы почв:

1. Супесчаный чернозем, делающийся к границам кобелякского уезда (за теч[еей] Кобылячком) более схожим с черноземом плато. Можно заметить две области распространения этого чернозема, почти совершенно отделенные друг от друга полосой солонцов. Первая, меньшая, где супесчаный чернозем переходит в супесь, развита около Книшевки, х. Расточили и тянется к границам уезда и к Верхней Мануйловке. Всюду здешний чернозем, в сильной степени, стеснен и прорезан развитием солонцов. Вторая область тянется от Галещины к хуторам Шматкам, Сукам, Емцам, Пришибу, Роботовке, Мотрину и, как говорилось, за р. Кобылячком почти достигает строения и состава чернозема плато.

¹³ Балков. Свод анализов. Физико-химическое исслед. почв. II. СПб. 1881, стр. 26.

2. Солонцы развиты во всех низинах – во всех остатках балок и течей, подвергшихся размыванию. Из таких солонцовых областей мощное развитие имеют: 1) солонцы от хут. Хорченки к Кармазиновке и Василевке; 2) около хут. Маньков; 3) около Солиницы, Мишенок, Чемерес, Гноевого; 4) небольшой солонец около хут. Рыла; 5) около Пришиба, хут. Роботье, хут. Ребухов; 6) близ хут. Ординского; 7) около хут. Святодухова, Селецкого, Кицов, Паньков, Лихов и пр.; 8) около Большой Червивки, Лавриковки и пр.; 9) около хут. Лихоходеев; 10) около Дмитровки; 11) близ хут. Шульги и хуторов Натягайловских, Уже из этого неполного перечисления видно, какую широкую роль солонцы играют среди почв этой местности. Почти все области солонцов соединяются между собою непосредственно или через ряд мелких низин и солонцов.

3. Супеси развиты, как на 2-й террасе, так и на 1-й. Они обыкновенно чередуются с солонцами, в области их широкого развития. Из более сплошных областей супесей заметим: 1) Пески, 2) Эристовка и Лавриковка и 3) местность, прилегающая к Пслу и Днепру.

4. Пески – дюнные, мощно развитые, около Келеберды, Махновки и пр.

Броварки – Пески – хут. Чиноколевка

На этом участке особенно широкого развития достигает заливная долина Псла, который извивается здесь среди низких песчаных берегов своей нижней террасы. Около Песок развиты дюны и достигают большего развития дюнные пески, дальше переходящие в супеси, покрывающие 2-ю террасу. Местность поката к Пслу и изрыта целым рядом вторичных углублений, из которых одни представляют из себя, по-видимому, низины боковых притоков Псла. Около хут. Яревского и Верхней Мануйловки местность повышается, но развиты очень супесчаные черноземы, имеющие характер супесей.

По анализу такого супесчаного чернозема с высокого плато, недалеко от Верхней Мануйловки, сделанному I. Выдриным почва заключает 2,93% гумуса и теряет 6,22% от прокаливания; мощность 2',2. Окрашенный гумусом слой тянется до 3',7. Подпочва – довольно песчаный лесс, который ближе к Пслу незаметно сменяется супесью, имеющей иное строение; например, супесь (2-й террасы) около Мануйловки, по дороге к Пескам, имела мощность в 3',6; ниже ее следовал сперва желто-белый песок 0,4' толщиной, а потом очень песчаный лессовидный мергель.

В низинах, а также кое-где в пойме Псла, наблюдаются лысинки солонцов; тут же является возможность наблюдать строение пойменной почвы, очень схожее со строением поймы Днепра, а именно:

A. Супесь	от 0,3 до 2',0
B. Болотистая мергелистая глина	2',0
C. Мергель (болотистый)	0,8
D. Слоистый песок.	

Чиноколевка – Манжалия – Ламанное – Василенки

Местность является чрезвычайно изрытой; над неширокой долиной Псла возвышается длинный холм, представляющий подходящий к Пслу берег 3-й террасы. Однако в этой третьей террасе, начиная от границ уезда, около Чиноколевки, наблюдается глубокое озеровидное углубление, тянущееся около хут. Налесного, Хорченки, Шепелевки, Попенок, Кармазиновки и кончаю-

щесся за Василенками. В этой, теперь уже высохшей котловине, развиты мощные солонцы. По обе стороны наблюдается сильно выраженный скат к упомянутому озеровидному углублению. Этот скат идет не вполне правильно, вызывает целый ряд местных понижений (около рассеянных здесь хуторов Ковдышева, Троцкого и т.п.), которые служат как бы продолжением большого озеровидного расширения около Кармазиновки и Василенки и соединяют его с областью солонцов близ Серовки. Во всех этих котловинках развиты опять солонцы. Вследствие этого, скат 3-й террасы, обращенный от Пела к озеровидному расширению, пронизан углублениями, занятыми солонцами. По другую сторону от Кармазиновки, к границам Кобелякского уезда, также наблюдается скат к озеру солонцов. Сообразно такому характеру рельефа следует и распределение почв.

Около самого Пела тянутся неширокой полосой обыкновенные пойменные земли, а близ Песков развиты дюнные пески, засыпающие иной раз песчанистые черноземы третьей террасы. Эти песчанистые черноземы выходят на поверхность и развиты на возвышенностях около Книшевки. От Книшевки и Песков к границам уезда наблюдается пологий скат, где развиты очень песчанистые черноземы, а среди них в низинах солонцы. Наконец к Хорченкам, Кармазиновке, Василевке на низине господствуют солонцы, а пограничные места уезда опять заняты песчаным черноземом.

Там, где чернозем лежит не на ясном скате к солонцам, он содержит значительное количество гумуса. По анализу образчика чернозема, взятого недалеко от Книшевки, против хут. Гнедышей, сделанному г. Нагоровым, оказалось, что в нем содержится 4,07% гумуса, и он теряет 7,81% от прокаливания. Мощность почвенного горизонта *A* – 2,2, переходного горизонта 0,8; подпочвой служит лессовидный песчанистый суглинок.

На скате наблюдаются черноземы значительно более песчанистые; те же почвы встречаются и среди низин в солонцоватых местах, имея тогда все свойства окостов. Они отличаются той же способностью переводить свои окрашивающие органические вещества в раствор и – своим строением. По анализу г. Выдрина образчика такого чернозема около Василевки, он содержит 6,50% гумуса и теряет 11,45% от прокаливания. Мощность окрашенного гумусом гориз[онта] простирается до 3',5, книзу он постепенно становится все более глинистым и переходит в «глей»; подпочвой ему служит беловато-желтый мергель – обычная подпочва солонцов.

Солонец содержит значительно меньше гумуса, сколько можно судить по анализу г. Выдрина образчика солонца, взятого за Попенками. Он заключает 3,49% органических веществ и теряет в весе от прокаливания 8,15%. Мощность темно-мергелистого верхнего слоя достигает 1',3; ниже следует обычного типа беловато-желтый мергель.

Книшевка – Василевка – хут. Гноевый – хут. Гусаны (ниже хут. Суков)

В общем, местность представляет большую аналогию с рассмотренным раньше участком. Здесь наблюдается еще большая разъеденность 3-й террасы, и одновременно низины образуют ряд больших вытянутых озеровидных расширений, параллельных, в общих чертах, течению Псла. Около самого берега хорошо развита первая терраса, вторая (около Запсиолья) едва заметна

и вскоре сменяется высотами 3-й террасы, отделяясь от нее большой котловиной, занимающей всю длину участка. Эта котловина начинается от хутора Гнедышей, тянется через места, занятые Натягайловскими хуторами, а около хутора Шульги достигает озеровидного расширения, заключающего полузаросшие остатки солонцеватой воды. Очевидно, мы имеем здесь дело с обычной низиной кременчугских течей. Она вся покрыта солонцеватыми почвами.

Около хутора Троцкого начинается второе озеровидное расширение, которое через ряд низин соединяется с ранее рассмотренным, а равно и с солонцами Василевки и Кармазиновки. Наконец на границе уезда, около хут. Маньков, мы имеем еще небольшую низину, занятую солонцами, прилежащую к балке Кривой Руде.

Промежуточные места являются, по большей части, довольно ровными, иногда пологими скатами к той или иной из низин. Местность между хуторами Натягайловскими и Галещиной занята целым рядом разнообразных углублений и котловин, покрытых солонцами.

Преобладающей почвой в этом участке являются, следовательно, солонцы и супесчаные черноземы. Лишь узкой лентой тянутся вдоль реки пойменные земли, да на остатках 2-й террасы расположились супеси. На берегу Псла, около Запсиолья, развиты дюны с таковыми же песчаными почвами.

Солонцы занимают здесь все те же определенные места, как и в ранее описанных случаях: ими заняты все низины, дно широких озеровидных балок и т.п.

Разрезы солонцов дают то же самое строение: *A* – верхний кварцевый гориз[онт], иногда отсутствующий, *B* – черный маргелистый слой (солонец), *C* – белый рассыпчатый мергель, *D* – желтовато-белый, иногда песчаный мергель.

	<i>B</i>
Запсиолье	1,75
Городжи	1,75
Между Городжами и хут. Натягайловскими	1,6
Серовка	1,8
<i>C</i> – слабо варьирует.	

В общем, мощность этих солонцов не меняется на значительном протяжении.

В местах, более низменных, мы имеем нередко черноземы, обладающие свойствами, схожими с солонцами, и до известной степени их строением (окосты и проч.). В верхних горизонтах они имеют полное сходство с черноземами и изменяются снизу, постепенно переходя в солонцеватую почву. Однако одновременно и их органическое вещество меняет свои свойства, переходя в свежем состоянии чрезвычайно легко в раствор в воде. Всегда одновременно и происходит сильное изменение лессовидной подпочвы черноземов. Такие черноземы довольно обыкновенны на более низких местах в рассматриваемом участке. Так, они встречаются около Суков, Шульги, Нестеренки; разрез такой почвы около Нестеренки дает нам следующую картину:

A. Чернозем – 1',75.

B. Черный «солонцоватый» мергель, обычного для солонцов строения, 0,9 (окост).

C. Беловато-желтый мергель (слой *C* солонцов).

Гораздо более сильно развиты здесь, однако, обыкновенные супесчаные черноземы, подпочвою которых являются отчасти супесчаные лессы. Количество органических веществ в них колеблется, в зависимости от силы размывания и близости к Пслу. Для данного участка мы имеем следующие определения органических и летучих веществ в супесчаных черноземах:

[Место взятия образца]	% гумуса	Потеря от прокаливания
Около Соврановки	4,37	8,51*
Около хут. Липок	4,07	8,05**

Эти определения были сделаны на черноземах, имевших следующую мощность: Соврановка – 2',2, Липки 2,5.

Подпочва – супесчаный лесс, в Липках более глинистый, чем в Соврановке; общая мощность всего окрашенного слоя (*A + B*) достигает в Липках 4',8. Подпочвой всюду служит лесс, довольно песчаный, в отличие от лесса черноземов плато, развитых между Сулою и Пслом. Черноземы заключают некоторое количество углекислой извести и ясно шипят с кислотой. Мощность их колеблется и достигает 2,1–2,3, а глубина окрашенного гумусом слоя часто значительно больше.

Супесь, иногда достигающая довольно большой мощности (до 1',1), около Запсиолья резко отделяется от своей подпочвы – очень супесчаной лессовидной породы; иногда между ними лежит небольшой прослой белого или слабо окрашенного слоистого песка.

хут. Гусаны – Дмитровка – Еристовка – Александровка (Кобелякского уезда) – хут. Гноевый

Около Псла начинается слабо развитая 2-я терраса, очень скоро переходящая в сильно покатую к Пслу 3-ю террасу. Низин и углублений здесь значительно меньше, и они сильно приближены к Пслу и сосредоточены у границы 2-й и 3-й террасы, где около Лиходеев, Базавлука наблюдается ясное ложе течей, идущей от х. Натягайловских и раньше. Другая низина наблюдается около Соклинц. Она впадает в первую низину около Емцов. Ко всем этим котловинам, а равно и к Пслу, наблюдается совершенно постепенный скат местности.

Этот скат особенно интересно и легко проследить, изучая строение рельефа 3-й террасы. Она представляет из себя высокое плато, во все стороны правильно понижающееся пологими склонами. Прежде всего, она падает к низменности, занятой солонцами у Солениц, к солонцеватой низине у Емцов и Еристовки (края плато), к р. Кобылячку, охватывающему ее со всех сторон, в виде мелких низин, наблюдаемых около хуторов Троцких. Ниже другого хутора Троцкого (Дыбина) она достигает самого высокого пункта; на ней расположено старое городище (место это называется горой Троцкой). С этого места – водораздела – открывается далекий горизонт, так как данный пункт (57,09 на карте) является самой высокой точкой по правую сторону р. Кобылячка в Кременчугском Уезде].

* Анализ сделан г. Нагоровым.

** Анализ сделан г. Выдриным.

Встречаются и блюдцеобразные углубления. В низинах развиты солонцы; на второй террасе – супеси; около Псла и в немногих местах низин поемные луга. Выше, на 3-й террасе развиты черноземные супесчаные почвы. Можно проследить здесь границу 3-й террасы, возвышающейся довольно правильно над течеей (хут. Дебелого, Базавлука, Лиходеев, Карабаши, Емцы, Еристовка).

Солонцы обладают обычным строением. Полный анализ солонца около хут. Василенки и Солениц, сделанный Я.А. Макеровым, дал следующие числа [%]:

Составные части	Вытяжка			
	33% HF	H ₂ SO ₄	10% HCl	Грандо
Гигроскоп. H ₂ O	2,50	–	–	–
K ₂ O	1,686	–	0,131	–
Na ₂ O	6,468	–	2,010	–
MgO	1,36	–	1,186	–
CaO	4,44	–	4,135	–
Fe ₂ O ₃	3,14	3,00	2,06	0,254
Al ₂ O ₃	9,09	4,27	3,33	
P ₂ O ₅	0,2944	–	–	0,184
SiO ₂ , выщелочен[ная] содой	68,34	9,27	8,00	0,496
Потеря при прокаливании	10,19	–	–	–
Гумус	4,015	–	–	–
Нерастворимый остаток	11,262	65,18	–	–
Раствор минерально-органических веществ	–	–	–	2,377
Сумма минеральных веществ, извлекаемые NH ₃	–	–	–	1,342

Строение этого солонца – обычное. Мощность гори[зонты] *B* достигает 1',75. Образчик другого солонца около Дмитровки, по анализу г. Нагорова, содержит 4,42% органических веществ и теряет 8,64% от прокаливании.

Мощность здешних солонцов может быть видна, например, из следующих чисел:

	<i>B</i>
Дмитровка	1,6
Соленицы	2,6
Василенки	1,75

Солонец около Дмитровки лежит уже на несомненно второй террасе, в небольшом возвышении над поймой.

Строение всех горизонтов *A*, *B*, *C*, *D* повторяется до однообразия прежнее, лишь слой *B* имеет здесь менее черный, более серый вид. Количество углекислой извести в данных солонцах весьма значительное. Они дают ясную качественную реакцию на азотную кислоту. Горизонт *A*, мощностью в несколько дюймов, очень слоист и состоит большею частью из тонкого кварцевого налета; иногда он замещается налетом (например, приходилось наблюдать около Василенок), состоящим исключительно из растворимых в воде солей, – NaCl и MgSO₄ · 7 H₂O – последние нередко в мелких призматических кристалликах, блестящих на солнце. В солонцеватых низинах, в наиболее

глубоких частях нередко вода держится все лето. Вода колодцев всюду солоноватая. По словам местных жителей, вода появляется ниже желтой очень песчанистой глины (слой *D* солонцов).

Супесчаный чернозем имеет обычное строение. Он в частях, более близких к краю плато, не богат органическими веществами. По анализу Нагорова, чернозем около Емцов содержит 3,49% органических веществ и теряет 6,96% от прокаливания. Строение его обычного типа. Подпочва – супесчаный лесс. Мощность (гор. *A + B*) понижается, по мере приближения к краю плато, и колеблется от 4,4 до 5',7. Цвет всех этих почв буроватый. На больших скачках книзу они становятся все более и более песчаными.

Подпочвой супесей (например, около Дмитровки, хут. Романюхов) является слоистый песок, переходящий книзу в очень песчанистую лессовидную глину. Мощность таких почв достигает 2',1.

Еристовка – Лавриковка – хут. Гурин – Махновка – Колеберда – хут. Радутские – Дмитровка

Рассматриваемый участок занимает первую и вторую террасы Днепра и Псла вплоть до третьей – коренной степи, отходящей здесь под влиянием двойного размывания далеко вглубь. Граница 3-й террасы довольно правильно выражается от Еристовки перечисленными селениями, вплоть до Махновки, которая расположена на несомненной второй террасе. От х. Турина третья терраса тянется дальше вдоль Днепра.

Явления, здесь наблюдаемые, напоминают нам вполне те, какие господствуют в таких же областях, в местах широкого развития 1-й и 2-й террасы, например, на правом берегу Псла от устья до местечка Омельника.

Пойма Псла тянется узкой полосой вдоль реки, и к ней довольно близко подходят невысокие возвышенности второй террасы. Ближе к устью пойма расширяется и у самого берега (хут. Радутские) выступают дюнные пески. В русле Псла, на некотором расстоянии от устья, виднеются гранитные камни. Не особенно широкая полоса днепровской поймы каймой мощно развитых дюн и дюнных песков отделяется от второй террасы. Эта полоса тянется вдоль всего течения Днепра, достигая значительной ширины. Около Келеберды дюнные пески навеваются далеко в глубь страны, переходя (как, напр., около Махновки) на вторую террасу. Целый ряд низин на второй террасе понижают ее почти до уровня первой террасы и заняты солонцами. Они отделяются нередко от первой террасы лишь полосой дюн, которые к ним вообще тесно подходят. Эти солонцеватые места то впадают в низины Псла, как, например, солонец, тянущийся от хут. Маньков и Лавриковки вплоть до Дмитровки, то представляют из себя части, принадлежащие к течению Днепра, как, например, мощные солонцы, развитые около хут. Святодухова, Голиков, Селецких, Лихих, Кицов и пр. В этих низинах нередко небольшие болотца и озерца солонцеватой воды. Вода в колодцах всегда сильно солонцеватая. Всюду мы видим здесь, следовательно, следующие почвы: 1) поемные земли; 2) солонцы; 3) дюнные и пойменные пески и 4) супеси, занимающие вторую террасу и значительную часть первой.

Солонцы развиты здесь на очень большом пространстве и их развитие придает совершенно особенный оттенок всей местности, где на хуторах, разбросанных среди солончаковых мест, приходится вести совершенно особое

хозяйство, обрабатывая кое-какие более высокие супесчаные места; эти последние нередко покрыты красноватыми *Salsolaeae* и *Chenopodiae*. Строение их обычного для солонцов всего уезда типа. В области солонцов Большой Червивки (между Дмитровкой и Лавриковкой) слой *B* всегда ясно горько-соленый и очень маломощен.

	<i>A</i>	<i>B</i>			
Большая Червивка		0,15			0,5
[Там же]		0,15			1,75*
Голики	<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃	<i>C</i>
	0,1	0,4	1,0	2,0	1,2
Паньки	0,1		1,2		
Святодухов	—		1,2		2,6

Солонцы, здесь развитые, представляют лишь то отличие, что слой *A* нередко состоит из хлористого натрия и эпсомита; даже в тех случаях, когда он составлен тонким слоистым кварцевым песком, он нередко горько-соленый на вкус; содержит иногда небольшие количества гипса. Кристаллики эпсомита содержатся иногда в слое серовато-белого мергеля *C*, ближе к границе его с *B* (например, в солонце Паньков). Наиболее отличным, по строению, является солонец около Голиков, разрез которого показал следующее строение:

A. Верхний, очень тонкий, кварцевый, соленый налет.

*B*₁. Серый, сильнопесчаный слой.

*B*₂. Черный.

*B*₃. Черный, мало песчаный мергель, соленый, обычного для солонцов типа.

C. Желто-белый мергель, богатый отдельными белыми вкраплениями углекислой извести.

D. Желто-белый песок и вода.

Отличие этого солонца от других составляет появление серого и черного песчаного слоя между обычными *A* и *B*.

Иногда и здесь встречаются почвы, типа окостоз, сверху более песчаные, а книзу переходящие в солонец. Такая почва наблюдается, например, около тех же Голиков, лишь на более высоких местах. Очень может быть, что этот солонец представляет нам лишь полнее изменившуюся подобную же почву.

Супеси являются господствующими почвами участка, нередко чередуясь так тесно с солонцами в связи с рельефом местности, что их смена может быть нанесена лишь на карту очень большого масштаба. Общее строение таких почв следующее:

A. Супесь.

B. Белый, иногда слабо окрашенный слоистый песок.

C. Сильно песчанистая лессовидная порода.

Слой *B* иной раз отсутствует (супеси, прилегающие к Дмитровке); мощность гориз[онта] *A* колеблется от 2,2 до 4',4. По определению г. Нагорова, такая супесь около хутора Федры содержит 2% органических веществ и теряет 4,40% от прокаливания.

* Место более высокое.

Иного характера супеси, находящиеся в пойме Псла и Днепра. Здесь часто пойменные земли (особенно в долине Днепра) отходят на второй план, а господствуют супеси, которые содержат заметное количество углекислой извести; нередки раковинки современных пресноводных моллюсков. Подпочва супесей состоит из черной, вязкой, илистой, болотной глины (мергелистой), которая ниже переслаивается с песками и переходит в обычного типа аллювий. Средняя мощность таких супесей 2',2–2',0. По мере приближения к Келеберде супеси на пойме Днепра становятся все более песчанистыми; между ними и черной, вязкой, илистой подпочвой появляется прослой белого песка, и, наконец, около Келеберды черная вязкая глина исчезает. Здесь дюны развиты уже на 1-й террасе.

Дюнный песок состоит из тонких кварцевых зерен с многочисленными черными крупинками другого минерала – очень обычный состав дюнного песка по всему побережью Днепра в Кременчугском уезде.

Александрова (Кобелякского уезда) – Кристовка – хут. Гурин – Колеберда и до границ Кобелякского уезда

Значительная часть этого участка занята 3-й террасой, спускающейся к Днепру; граница ее от хутора Турина идет к хут. Бабцам, Карпенкам, Шматовской, хут. Ординскому и около Мазепина Яра оканчивается близ Кобелякского уезда¹⁴. Все пространство между этой границей и Днепром занято 1-й и 2-й террасами реки и мощными дюнными образованиями, скрывающими значительную часть 2-й террасы. Пространства, свободные от дюн, заняты супесями. В двух местах мы имеем в этой области низины, занятые солонцеватыми почвами; на границе 1-й и 2-й террасы у хут. Кублицкого и – довольно большую область солонцов около хут. Рубана, на границе 3-й террасы, которую она и вдаётся глубоко у Пришиба. Здесь низина течей Кобелячка входит во вторую террасу и может быть, в виде неправильных углублений, прослежена вплоть до впадения своего в пойму Днепра.

На третьей террасе развиты супесчаные черноземы, принимающие на левом берегу р. Кобылячка характер чернозема плато. Течья Кобелячек составляет основную черту рельефа местности; к ней наблюдается скат по обе стороны на далекое протяжение. В некоторых местах в низине Кобылячка развиваются солонцы (около хутора Рыла и особенно от Пришиба вниз к 2-й террасе). Отдельные овраги, очень покатые, наблюдаются вдоль берега 3-й террасы.

Очень важную черту в рельефе и почвах этой местности составляют дюнные холмы, которые заходят иногда и на низкую 3-ю террасу (около х. Карпенки и Проценки). Почвы 3-й террасы, близ подходящих к ним дюн, сидящих на 2-й террасе, превращаются в супеси: таковы почвы, развитые от Еристовки почти до хут. Турина по краю террасы, – сюда подходят дюны, мощно развитые около Махновки. Супесчаные черноземы имеют обычное строение. Мощность их в местах, близких к краю плато, равна 2',2, а далее (за Мотриным) увеличивается и достигает 4,8. Количество гумуса колеблется и на краях достигает 3,5%, тогда как на участке наиболее типичного горового чернозема – 4,5%. Анализированы следующие образцы:

¹⁴ Окрестности Колеберды нанесены на 3-верстной карте неверно.

[Место взятия образца]	% гумуса	Потеря от прокаливания
Около хут. Мальковского ¹⁵	3,58	6,45
» Мотрина ¹⁶	3,53	7,35
» Кобылячка ¹⁶	4,45	8,32
(по левую сторону реки)		

В немногих случаях (около Пришиба) мы наблюдаем как бы черноземы, в низших частях своих переходящих в солонцы. Такие почвы наблюдаются исключительно лишь в областях, близких к солонцам, но лежащими несколько выше их (окосты).

Солонцы построены большей частью по обычному типу; однако близ Пришиба мы имеем в некоторых из них заметные особенности. Так, солонец около Роботовки представил следующее строение:

<i>A'</i> Белый верхний слой	0',4
<i>B</i> . Черный мергел. слой с синим отливом	0',4
<i>B'</i> . Коричневый чрезвычайно рыхлый слой	2',0
<i>D</i> . Желтый мергелистый слой.	

Отличием этого солонца является относительная мощность гориз[онта] *A*, богатого углекислою известью, и отсутствие *C* обычного типа.

Супеси, лежащие между Еристовкой и хут. Гуриным, несколько иного типа по сравнению с раньше рассмотренными. Они довольно мощны, имеют под почвой белый песок и очень быстро переходят в настоящие супесчаные черноземы. Обычный разрез такой супеси у Еристовки дает нам: почва – 3',6; подпочва – беловато-желтый песок.

Дальше, по дороге в Пришиб и Махновку, при несколько большей глубине почвы, до 4',8, подпочвой служит очень песчаная лессовидная глина (мергель). Это, должно быть, чисто местное изменение супесчаного чернозема – на более низких местах.

Супеси долины Днепра имеют здесь такой же характер, как и раньше; лежат на черной, вязкой, илистой глине; нередко между ними прослой песка. Здесь мы наблюдаем все переходы от почвы с мощностью до 1',3 (подпочва – глина) около хутора Шматкова до почвы около хутора Боцуловского:

Супесь	0',3
Белый песок	2',2
Черная глина, ниже черный песок.	

В местах сильного развития дюн, конечно, залегают чистые дюнные почвы – пески.

Супесь около Шматкова, по анализу Нагорова, содержит 1,69% гумуса и теряет 3,29% от прокаливания.

Наконец, что касается небольшого кусочка Прихорольской местности, лежащей – около Поповки и Фидровки, то большую часть его занимают пойменные почвы; за Фидровкой – супесчаный чернозем; между Фидровкой и Поповкой – супеси 2-й террасы.

¹⁵ Анализ сделан г. Выдриным.

¹⁶ Анализ сделан г. Нагоровым.

ОБЩИЙ ОЧЕРК ПОЧВ

Таким образом, в Кременчугском уезде встречаются следующие почвы: 1) суглинистый¹ чернозем, или чернозем плато; 2) супесчаный, или долинный, чернозем; 3) солонцеватый чернозем, или окост; 4) супесь; 5) солонцы; 6) песок и 7) пойменные почвы.

В распределении всех этих почв наблюдается большая зависимость 1) от основного рельефа страны и 2) от местных понижений и повышений. С точки зрения генезиса почв мы можем разбить их на коренные почвы и на почвы вторичные. Эти вторичные почвы постоянно образуются и теперь в связи с динамическими процессами, разрушающими древний рельеф страны. Основной почвой является так называемый горовой чернозем. Всякое разрушение коренной высокой степи вызывает разрушение этой почвы и частью переход ее, частью преобразование в иную почву. Вся геологическая деятельность, происходящая ныне в степи, носит такой характер: образуются провалья, к ним постепенно растут пологие скаты; идет медленное образование низин в связи с явлениями размывания; осыпается и сползает древняя степь на своих краях. Процессы эти идут медленно, но постоянно, постоянно в одном и том же направлении.

Благодаря таким процессам, чернозем плато на своих краях отчасти становится супесчанее и переходит совершенно постепенно в песчаный чернозем; в других случаях, на местах перехода в солонцы, он превращается в окосты.

Далее, в очень многих случаях можно наблюдать переход супесчаного чернозема в супесь, которая, однако, вместе с солонцами, приноровлена в значительной степени ко вторым террасам.

Солонцы находятся и на 2-й и на 3-й террасе. Они приноровлены к местам размывания этих террас, следовательно, занимают места вторичного происхождения. По нашему мнению, их образование связано с ходом и направлением подземных, почвенных вод.

Наконец, пойменные земли, супеси пойм и пески дюн представляют почвы, постоянно образующиеся деятельностью реки и ветра.

Все геологические процессы, как более медленные, так и более быстрые, ведут, следовательно, к уменьшению площади, занятой горовым черноземом и увеличению всех остальных почв, которые являются как бы прямыми или побочными продуктами изменения и уничтожения чернозема.

Горовой чернозем занимает большую часть третьей террасы между Сулой и Пслом; в меньшей степени он развит в Запсиольской части уезда, где в ясном развитии он встречается между р. Кобылячком и границей Кобелякского уезда. Всюду по краям он переходит в супесчаный чернозем совершенно постепенно. Граница между ними проводимая, конечно, искусственная, по крайней мере, в весьма многих случаях. Супесчаный чернозем развит на краях высокого плато, обращенных к Суле и к Днепру, — от Песчаной до Омельника. Значительная часть высокого плато, находящегося в Запсиольской части

¹ Относительно, конечно.

уезда, состоит из супесчаного чернозема; он же покрывает и высоты, принадлежащие к Кременчугскому уезду в правобережной части Приднепровья.

Солонцеватый чернозем, или окост, не занимает значительного пространства. Он развит обыкновенно там, где солонцы глубоко врезаются в область горового или иногда и супесчаного чернозема. Наибольшее пространство, занятое этой характерной почвой, находится в части плато, примыкающей к области солонцов, развитых около Святиловки, Гриньков, Горбов и т.п. В меньшем развитии (например, около Василевки, Пришиба и пр.) та же почва встречена в Запсиольской части третьей террасы.

Супеси могут быть разделены на супеси 2-й террасы, и, во-вторых, на супеси поймы. Первые представляют самую обычную и важную часть 2-й террасы. В очень немногих и совершенно исключительных случаях (например, у Еристовки) они встречены в слабом развитии, постепенно переходя в супесчаные черноземы; обыкновенно же эти почвы представляют в таком случае переход от дюнных песков к супесчаным черноземам.

Супеси пойм приурочены к поймам Днепра, Псла и Сулы, где они чрезвычайно перепутаны с чистыми поемными почвами и – не редки совершенно постепенные переходы в настоящие поемные (болотные почвы) земли, а равно и в чистые пески.

Солонцы развиты во всех низинах и достигают наибольшего развития на второй террасе, иногда врезаваясь в 3-ю и редко появляясь на первой. Из больших площадей заметим область, связанную с течением Кривой Руды, другую, связанную с течением подобной же низины на границе 2-й и 3-й террасы в Запсиолье (хутора Натягайловские), и, наконец, 3-ю, на границе 2-й и 3-й террас, на правом берегу Псла (Потоки и пр.). Все остальные солонцы более или менее связаны с этими течениями и представляют их отроги, за исключением отдельных небольших, местных солонцовых пятен (Пустовойтово и пр.).

Пойменные земли приурочены к Суле, Пслу и Днепру; к ним же подходят и дюнные пески, развитые обыкновенно на 2-й и 1-й террасе, изредка подходя к 3-й (Кременчуг, Махновка) террасе.

1. Суглинистый, или горовой, чернозем и супесчаный чернозем

Чернозем плато и супесчаный, или долинный, чернозем являются господствующею почвою в Кременчугском уезде, покрывая большую часть его поверхности; переход между ними является вполне постепенным.

Чернозем плато обладает обычным строением². Горизонты *A* и *B* выражены не всегда резко, особенно в черноземах пологих склонов, и вообще в супесчаном черноземе переход в гумусом окрашенный лесс совершается совершенно постепенно. В связи с большим или меньшим содержанием глины и песка, [появляется большая или меньшая резкость в разделении горизонтов *A* и *B*. Мощность *A + B* достигает иногда очень больших размеров, доходя в исключительных случаях до 7' (например, около Градижской возвышенности); обык-

² См. Докучаев. Русский чернозем. СПб., 1884: *Ферхмин*. Материалы для оценки земель Полтавской губ. Вып. VIII. СПб., 1891, стр. 143 и сл.

новенно же она равна 1',8–3,5, а для обоих горизонтов достигает до 3,5–5. Песчанистый чернозем появляется почти на всех пологих склонах, развитых около балок и балочек в уезде. Большое обилие пологих склонов на третьей террасе за Пслон вызывает превращение почти всего чернозема этой части плато в супесчаный чернозем. Подпочва данного чернозема также очень сильно отличается от подпочвы горового чернозема; это лесс, очень песчанистый и содержащий мало углекислой извести. Переход подпочвы, бедной CaCO_3 , и – сильно песчанистого лесса, лежащего под супесчаными черноземами, в лесс, менее песчанистый и более богатый CaCO_3 , составляющий подпочву горовых черноземов, совершенно постепенен. Надо заметить, что вообще и черноземы и подстилающий их лесс в Кременчугском уезде являются относительно сильно песчанистыми.

Количество гумуса в черноземах Кременчугского уезда колеблется и достигает лишь в крайне редких случаях выше 5%. В распределении почв, богатых или бедных перегноем, наблюдается правиотерсит, находящийся в некоторой зависимости от высоты местности. Самые богатые гумусом черноземы сосредоточены в участке между Манжалией и Омельником. Почвы здесь имеют всюду содержание гумуса свыше 5%, достигая около Глубина максимальной величины около 6%; впрочем, до 6% не доходит содержание гумуса ни в одном изученном образчике. Местность между Манжалией и Омельником является высокой частью плато, хотя и не представляет из себя наивысших точек. Высота местности между Манжалией и Хоролом в некоторых пунктах больше, но количество гумуса здесь несколько меньше. Отсюда количество перегноя всюду понижается, почти нигде не спускаясь ниже 4% для черноземов плато. В смене количества гумуса наблюдается большая правильность: в связи с понижением рельефа и, в общих чертах, по мере понижения плато, количество гумуса соответственно уменьшается.

Для супесчаных черноземов почти нигде количество органических веществ не превышает 4, колеблясь между 3 и 4 [%], реже спускаясь ниже.

Все определения количества органических веществ в черноземах сведены в нижеприведенной табл. 1. Так как в природе не наблюдается резкого перехода между горовым и супесчаным черноземом, и мы можем отличить лишь наиболее крайние члены, то сведены вместе как черноземы горовые, так и супесчаные, насколько они могут быть отличаемы на месте. Постепенный переход и соответственное изменение всех свойств указывает на известную искусственность нашего деления. Частные анализы, как увидим ниже, указывают нам на такую же постепенность и в количестве кварца в этих черноземах.

Исключение из правильного убывания представляет лишь почва около Кахновки, которая может быть рассматриваема как супесь, являющаяся переходной между черноземом и развитыми здесь дюнными песками.

Супесчаные черноземы представляют лишь видоизменение, обусловленное изменением данного чернозема под влиянием господствующих агентов³. Если бы это изменение шло в данном направлении до конца, – сгорание органических веществ (или уменьшение жизни низших организмов, принимающих участие в образовании перегноя) и вынос глинистых частиц

³ Это, конечно, мнение автора отчета. – *Ред.* [первого издания].

Таблица 1

Местности	% гумуса	Потеря от про- каливания	[Содержание орг. вещества,%]		[Автор анализа]
			A + B	B	
Глубино	5,93	11	–	–	Выдрин
Гриньки	5,37	11,6	3,4	0,8	Глинка
Семимогилы	5,22	10,76	6,93	3,1	Отоцкий
Пустовойтово	5,161	12,02	3,6	1,6	Макиеров
Крынки	5,02	9,97	3,15	1,75	Отоцкий
хут. Курковские	4,98	8,95	–	–	Выдрин
Коломийцевка	4,82	9,7	3,9	2,7	Отоцкий
Корнеева Балка	4,78	12,101	5,7	2,1	Глинка
хут. Рыбинцевой	4,72	8,86	5,1	2,1	Выдрин
хут. Гордиенка	4,69	9,65	3,6	1,4	Отоцкий
Петрашевка	4,59	8,81	4,2	2,3	»
хут. Безродный	4,46	9,60	4,0	1,6	Глинка
Кобылячек	4,45	8,32	–	–	Выдрин
хут. Купьеватый	4,40	8,83	5,3	4,2	Нагоров
Соврановка	4,37	8,51	2,2	–	»
Пироги	4,25	9,02	3,35	2,2	Отоцкий
Лозки	4,18	7,76	7	–	Нагоров
хут. Шамраев	4,07	8,26	4,6	3	Выдрин
Книшевка	4,07	7,81	3,0	2,2	»
Липки	4,07	8,05	4,8	–	»
Обозновка	4,02	8,6	3,35	2,2	Отоцкий
Градижск	3,82	6,64	3,0	–	»
Рублевка	3,78	7,47	–	–	Выдрин
хут. Тупалив	3,65	6,90	3,0	0,6	Глинка
хут. Малыковский	3,58	6,45	–	–	Выдрин
Мотрино	3,53	7,35	2,6	–	Нагоров
Емцы	3,49	6,96	3,8	2,2	»
Недогарки	3,45	6,89	2,4	–	Выдрин
Горбаневка	3,41	6,72	4,2	–	Отоцкий
Омельник	3,29	7,70	5,2	–	Нагоров
Галагановка	3,2	6,58	6,8	–	Отоцкий
Шушваловка	3,13	6,41	2,2	–	Выдрин
Песчаная	3,04	5,99	5,0	–	Отоцкий
Верхняя Мануйловка	2,93	6,22	3,7	–	Выдрин
Крюков	2,67	6,5	–	–	Балков
Кахновка	2,22	3,82	6	–	Нагоров

продолжились бы до своего предела, мы получили бы супесь, подобную тем супесям, какие развиты на второй террасе.

Частные и полный анализы черноземов сведены нами в прилагаемой при сем табл. 2, где образчики расположены по количеству гумуса и могут, до известной степени, послужить нам руководящей нитью в суждении об изменениях, связанных с различием в гумусе, приведенных в табл. 1.

Таблица 2

Составные части	Гриньки*	Корнеева Балка*	Безродный*	Тупалив*	Пустовойтов**
Нераствор[енный] в 10% HCl	81,971	79,174	82,408	85,772	67,71
SiO ₂ ***	7,014	9,028	8,215	3,926	8,903
Al ₂ O ₃ ****	4,114	5,180	4,428	3,230	5,56
Fe ₂ O ₃ ****	2,767	3,620	2,637	2,034	3,25
K ₂ O	0,229	0,227	0,205	0,176	0,342
Na ₂ O	0,121	0,192	0,132	0,148	0,280
P ₂ O ₅	0,143	0,187	0,138	0,148	0,281
Гумус	5,37	4,78	4,46	3,65	5,161
Потеря при прокаливании	11,6	9,7	9,60	6,090	12,02
Кварцевый песок	20,453	21,118	39,039	33,431	14,308

* Анализ сделан К.Д. Глинкою. ** Анализ сделан Я.А. Макеровым. *** Выщелоченная Na₂CO₃; **** Из H₂SO₄.

Полный анализ горючего чернозема (Пустовойтово) приведен на стр. 66.

2. Солонцеватый чернозем, или окост

Малораспространенный в Кременчугском уезде солонцеватый чернозем является очень определенным и резким самостоятельным типом почв, здесь находящихся. Он встречается исключительно лишь в местах, где солонцеватые низины находятся в области горючего или супесчаного чернозема. Его свойства и внешние признаки описаны нами ранее. Главную площадь, им занятую, являются область между двумя рукавами Омельника, сходящимися у Опришек и область солонцев около Василенки и Кармазиновки и проч.

Самое основное его отличие от нормальных черноземов состоит в изменении свойств органического вещества, приобретающего в свежем состоянии способность к растворению в воде. Соответственно с такою способностью, и количество перегноя, в нем находящегося, всегда превышает количество гумуса в окружающей его степи. Определено количество гумуса в следующих образчиках окоста:

[Место взятия образца]	% перегноя	Потеря от прокаливании	Мощность	[Автор анализа]
Василевка	6,50	11,45	3',5	Выдрин
Гриньки	6,07	10,5	5,25	Отоцкий
Стасевка	4,72	8,3	2,6	»

Первые образчики находятся в области, где нормальные черноземы имеют более 4% органических веществ, а 3-й – где нормальные черноземы имеют менее 4%. Следовательно, количество органических веществ в таких черноземах как бы накапливается.

Изучение рельефа местности указывает нам, что окосты встречаются обыкновенно на местах, более пониженных, чем обычные черноземы. Они как бы являются изменением, претерпеваемым черноземом при понижении его положения, по отношению к уровню почвенных вод. Их органические

вещества имеют, по-видимому, сходство с органическим веществом некоторых солонцов (слой *B*) (ср. например, анализ солонца из Засулья).

Изменение чернозема в окост всегда происходит снизу – под влиянием почвенных вод. На это указывает: 1) неизбежное и постоянное изменение при этом верхней части лесса, подпочвы чернозема, и 2) нахождение целого ряда черноземов, вверху сохранивших свои свойства, внизу превратившихся в окост. На первое указывает весьма частое наблюдение, что подпочва окоста совершенно постепенно переходит в лесс обычного типа. Второе видно очень часто, например, на следующих разрезах:

	Тургуновка	Галагановка
Обычный супесчаный чернозем	1',9	1',5
Окост	1',9	2',6
Белый мергелистый слой; ниже идет лесс.		

Слой *B* черноземов исчезает. Граница окрашенного органическим веществом слоя очень резкая. Обычное строение окоста следующее:

- a.* Окост.
- b.* Белый мергель, очень богатый CaCO_3 .
- c.* Лесс.

Отсюда наблюдаются все переходы к чернозему, который окончательно не изменился.

Нельзя не заметить и здесь, как то мы имели и в гумусовом лессе, связи выделений углекислой извести со свойствами и выделением органического вещества⁴.

Окост всегда очень богат CaCO_3 .

3. Супеси

Супеси распространены на всех вторых террасах. Наиболее компактные области их распространения в уезде суть: 1) область ниже Недогарок и Кагамлыка; 2) терраса Псла между Потеками и Омельником; 3) терраса Псла в Запсиолье. Изредка, как говорилось, они выходят на 3-й террасе и очень распространены на 1-й террасе.

Это – предельные почвы, куда переходит чернозем плато при современных геологических процессах, неуклонно идущих в степи; мощность их не велика, реже больше 2',7–2',8; обыкновенно около 2'.

Состав таких почв виден из следующих частных определений:

[Место взятия образца]	Гумус	% от прокалывания	Мощность	[Автор анализа]
Липовое	2,32	5,06	1',75	Отоцкий
Марьяна Роща ⁵	2,04	3,50	1',3	Нагоров
Федры	2,00	4,40	5,4	»
Шматково ⁵	1,69	3,29	4',4	»

⁴ Ср. наблюдения проф. Леваковского (некоторые данные к исследованию о черноземе. Тр. X. Об. иссл. пр. 1888, т. 22, стр. 128).

Супеси, по их геологическому строению, можно разделить на три рода:

1. Супеси второй террасы; их строение таково:
 - А. Супесь
 - В. Белый слоистый песок, иногда отсутствует.
 - С. Лесс, очень песчанистый.
2. Супеси пойм; богаты CaCO_3 ; их строение:
 - А. Супесь
 - В. Аллювиальная глина (мергель).
3. Супеси дюн; их строение:
 - А. Супесь
 - В. Песок дюн. Они очень бедны органическими веществами.

Супесь из Шматкова является типом подобных супесей.

О пойменных землях повторять в общем очерке нечего, ввиду их однообразия всюду в губернии⁵.

4. Пески

Дюнные пески играют довольно большую роль в Кременчугском уезде. Они развиты около больших рек Днепра, Псла и Сулы. Главные их области: 1) окрестности Липового; 2) Чигарин-Дубровы; 3) Кременчуга; 4) берег Днепра между Кременчугом и Келебердой и 5) между Кременчугом и Потоками (по Псле), и т.п.

Иногда они заходят и на 3-ю террасу, но обыкновенно распространены на границе между 1-й и 2-й террасой и на 2-й террасе.

Нередко образуют высокие холмы; особенно интересно их передвижение и влияние на окружающую почву.

В окрестностях Кременчуга, Песчаной и т.п. мы имеем многочисленные доказательства их изменения в течение времени. Около Кременчуга находится окрашенный гумусом, содержащий обгорелые кусочки угля, чешуи рыб и проч., культурный слой, покрытый дюнным песком; в иных случаях можно заметить два таких слоя, разделенных той же породой песка и прикрытых дюнным песком. Около Песчаной мы имеем возможность наблюдать то же явление. Все это указывает нам на то, что область распространения дюн и их положение не является неизменным, а подвержено колебаниям. Еще в относительно недавнюю эпоху дюны не подходили близко к Кременчугу, и там сменялись два слоя супесчаной почвы, содержащей остатки [материальной культуры] живших здесь людей. С тех пор места эти скрылись под сыпучими песками. И в историческое время можно найти случаи распространения дюн – дорога из Кременчуга в Песчаную засыпана совсем недавно, и дюны, медленно, но двигаются внутрь страны в окрестностях Кременчуга.

Очень важно влияние этих песков на окружающие почвы. Всюду в окрестностях дюн всякие почвы, в расстоянии нескольких верст от них, частью

⁵ Супеси 1-й террасы.

покрыты тонким слоем снесенного с дюн кварцевого песка, а отчасти более богаты песком. Мы наблюдаем это безразлично со всякими почвами, которые расположены на близком от дюн расстоянии, – как с супесчаным черноземом, так и с пойменной землей или супесью. Супесчаный чернозем переходит при этом в супесь; такова же почва у Кахновки или супеси 3-й террасы у Еристовки. Этим путем увеличивается мощность почвы и сильно меняются ее свойства. Дюны являются как бы источниками кварцевого песка на расстоянии нескольких верст от их месторасположения. Дожди, ветер всюду разносят этот песок. Процессами, происходящими в почвах, частицы песка, попавшие сверху, перемешиваются и почва приобретает нормальное строение.

Дюны происходят: 1) из наносного песка, перемываемого и привносимого рекой в своей долине, и 2) из древних песков, смытых или обнаженных во время разрушения окружающей местности. На последнее указывает минералогический состав дюнного песка, вполне аналогичный с составом древних песков (например, Кобылячек, Градижск), состоящих из кварца и черных крупинок, по-видимому, роговой обманки. Таково происхождение дюн на высотах между Градижском и Максимовкой, а также, по-видимому, значительной части дюн, развитых у 3-й террасы около Махновки и вообще по Днепру, между Пслем и границей Кобеляцкого уезда.

5. Солонцы

Область распространения солонцов была указана выше. Можно различать солонцы: 1) находящиеся в области размывания 3-й террасы, «степные» солонцы, окруженные кольцом окостов; 2) солонцы, развитые на 2-й террасе и окруженные со всех сторон супесями и 3) солонцы, находящиеся среди пойменных почв и супесей заливной долины. Последнего рода почвы встречаются очень редко в Кременчугском уезде; но степные солонцы и 2-й террасы мощно развиты и нередко достигают сильного распространения.

Различие между этими солонцами довольно внешнее, – они, в сущности, представляют очень однообразные образования, лишь подпочвы их заведомо не одинаковы.

В общем, строение солонцов уезда следующее:

Замещают друг друга	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 - \text{белый слой, состоящий из тонкого кварцевого песка, слабо сцементированного } \text{CaCO}_3, \text{ NaCl. Нередко пузыристый и тонкослоист; мощность } 0,5, \text{ часто едва заметный налет.} \\ A_2 - \text{налет эпсомита и NaCl.} \end{array} \right.$
---------------------	---

B – черный, синеватый слой настоящего солонца. Органические вещества переходят в раствор в дистиллированной воде; заключает нередко MgSO_4 , NaCl ; всегда содержит значительное количество CaCO_3 ; нередко включения гипса в виде маленьких шарообразных белых кусочков; высыхая, становится серым. Такой серый, сверху высохший слой нередко наблюдается в разрезах солонцов, но не представляет из себя определенного, отличного по составу, горизонта, а есть лишь следствие высыхания. Мощность этого слоя следующая:

Стасовка	1',5	Серовка	1,8
Потоки	2,1	Дмитровка	1,6
Литвиненки	2,0	Солениды	1,6
Щербачи	1,4	Василенки	1,75
Федоренки	0,8	Большая Червивка	0,5
Запсиолье	1,75	»	»
Городжи	1,75	Паньки	1,2
Натягайловские	1,6		

Следовательно, мощность этого слоя колеблется от 0,5 до 2',0.

С. Белая мергелистая глинистая порода. Углекислая известь нередко выделяется в белых крапинах; изредка вкрапления гипса; затвердевая, становится белой, а во влажном состоянии желтоватая.

Слой С всегда присутствует в степных солонцах и иногда отсутствует в солонцах 2-й террасы. Мощность около 1'2–1'5. Очень рыхлая во влажном состоянии масса, как бы «ржавая».

D_1 – аллювиальный мергель, переслаивающийся со слоями песка; водоносный горизонт.	} Замещают друг друга. D_1 – в солонцах 2-й террасы. D_2 – в степных солонцах.
D_2 – лесс, обычного типа; водоносный горизонт.	

Такое строение солонцов, обычное для огромного большинства их, далеко не всегда выдерживается. Таковы, например, солонцы у Голиков и Роботовки. В солонце у Голиков выше слоя В появляются еще два: горизонты B_1 – серый песчаный слой и B_2 – черный песчаный слой. В солонце из Роботовки вместо С находится очень окрашенный коричневый «ржавый» горизонт, а слой В достигает минимальной мощности.

Солонцы приурочены к низинам размывания, преимущественно там, где есть возможность большого стояния весенних вод и, особенно, где сохраняется долго один уровень почвенной воды. Об оригинальных системах, связанных с различным уровнем стоков вод, см. описание солонцов у Святиловки. Воды в колодцах и проч. всюду содержат Cl, SO_3 и несут ясные количества NaCl, $MgSO_4$ и т.п. Путем влияния таких растворов образуется из подпочвы горизонт С, а затем и горизонт В. При этом химические свойства соединений, входящих в состав почвы, меняются (ср. окосты).

Первичный источник растворимых солей неясен. Наблюдения в Кременчугском уезде позволяют лишь указать, что 1) аллювиальные глины богаты этими солями; в них нередко выпцветы эпсомита (Псел, Кременчуг), гипса и проч.; 2) в исключительных случаях то же можно наблюдать и в верхних частях лесовидных пород и проч., например, около Омельника. Воды рек (например, Псел) иногда содержат значительное количество минеральных солей.

Все солонцы содержат ясное количество селитр, азотнокислых солей. Некоторые солонцы Закаспийской области служат даже, как селитрянники⁶. К сожалению, богатство органическими веществами делает определение и выделение селитр очень трудным.

⁶ См. Новаковский. О селитровом месторождении Закаспийского края // Горн. ж., 1889. IV. стр. 40.

ТРУДЫ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИИ

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ*

ВВЕДЕНИЕ

В этом втором выпуске (Основ кристаллографии), касающемся области физической кристаллографии, необходимо было ввести некоторые новые понятия, которых не приходилось касаться в первой части основ кристаллографии.

За семь лет, прошедших после издания 1-й части, накопилась огромная масса нового материала. Но не столько новые открытые в этой области явления, не столько даже работа в области кристаллографии, сколько развитие физической химии и та революция, которая совершается на наших глазах в области физических знаний, заставляет коренным образом переработать материал физической кристаллографии. Не будет ошибочным сказать, что новое в нашей области введено в нее работами физикохимиков – работы Бакхёйс-Розебома, Таммана, Вант-Гоффа, Шребермакерса, Дюгема, Ле Шателье и их учеников вдохнули жизнь в застывшие рамки кристаллофизических исследований. По их путям пошли кристаллографы, и этот материал с каждым днем приобретает все большее и большее значение в кристаллографии. Едва ли будет ошибочным сказать, что за эти семь лет в области старых путей кристаллофизического исследования только работы Ж. Фриделя затронули глубокие живые явления, вся же остальная работа в области геометрической кристаллографии или касалась частных случаев, или связана была с увеличением необходимого эмпирического материала, или ушла в бесконечную область геометрических правильностей, не имеющих насущного интереса при современном состоянии научного знания. Про них можно сказать то же, на что было указано в 1-й части этого труда, – неизвестно, где кончаются здесь реальные законности и начинаются неизбежные, чисто математические свойства линий, чисел, геометрических поверхностей**.

За эти семь лет геометрические теории кристаллического строения не получили никаких новых подтверждений и стоят также далеко – если не дальше – от соотношения с фактами, как стояли семь лет назад². Совершенно спокойно в области конкретных явлений действительности можно обойтись без

* Написаны в 1908–1909 гг. Публикуются по книге: *Вернадский В.И.* Избр. тр.: Кристаллография / Отв. ред. В.С. Урусов. М.: Наука, 1988.

** Несомненно, после работ Лоренца и особенно Минковского¹ вопрос о взаимном соотношении развития математики и физики должен быть вновь поставлен как задача теоретико-познавательного исследования. Может быть, они действительно связаны «предустановленной гармонией», но пока она полезна нам в области геометрической кристаллографии и не появился еще гений, ее нашедший.

них и исходить из любого представления о структуре кристалла, приводящего нас к 32 классам кристаллического вещества.

Совсем иначе дело обстоит в области физических явлений. Здесь за эти семь лет совершился огромный процесс в понимании явлений *кристаллизации*.

Благодаря работам физикохимиков особенно одна область – область кристаллизации и свойств изоморфных и изополиморфных веществ – получила значение и развитие, которых нельзя было ожидать по ходу работ чистых кристаллографов. С энергетической точки зрения, положенной в основу данного труда, эта область явлений служит проявлением *кристаллической энергии*, обычно не играющей роли в тех случаях кристаллизации, когда кристаллизуется химически чистое тело. Широкое развитие изучения этих явлений заставляет рассматривать их отдельно. В настоящем выпуске я не буду касаться этой области и остановлюсь только на свойствах химически чистого кристаллического тела, т.е. на явлениях кристаллизации одного химического соединения в отсутствие одновременно выкристаллизовывающихся других веществ, и на тех свойствах, подчиненных закону многогранников, в которых не имеет значения кристаллическая энергия.

Область явлений, подчиненных закону многогранников, но связанная с вхождением в процесс кристаллической энергии, составит 3-й выпуск 1-й части.

Обратимся теперь к изучению физических свойств кристаллического вещества, химически чистого.

Если обратить внимание на физические свойства кристаллов, то можно легко убедиться, что кристаллы резко распадаются на отдельные группы в зависимости: 1) частью от характера физических явлений, 2) частью от свойств кристаллического вещества.

И в том, и в другом случае, как мы знаем, для однородного кристаллического тела все физические явления могут быть сведены к явлениям *векториальности*. Различная векториальность кристаллического вещества приводит в конце концов к различным кристаллическим классам, позволяет различать в твердом кристаллическом веществе по крайней мере 32 группы.

Однако в зависимости от характера физических свойств далеко не всегда можно различать все 32 класса. Чувствительность физических свойств весьма различна, и есть физические явления, которые не позволяют различать различные молекулярные структуры, как есть физические явления, которые не позволяют различать различные химические соединения. Законы идеальных газов, как мы знаем, не дают возможности различать газы разного состава. Явления тяготения одинаковы для тел разного химического состава. Точно так же явления всемирного тяготения оказываются совершенно не подчиняющимися векториальности кристалла. Кристаллическое вещество притягивает другое тело по всем направлениям совершенно одинаковым образом. В последнее время прямые опыты, сделанные с весами Бойса, дали числа, которые показали, что в пределах точности наших измерений, до $1/2000$, притяжение кристаллического вещества по всем направлениям одинаково. Не будет ошибочным высказать, что по отношению к этим явлениям кристалл не обладает векториальностью³.

Кажется, всемирное тяготение есть *единственное нам известное явление, которое не дает возможности видеть векториальную структуру твердого*

вещества. Объяснить и даже понять значение этого вывода мы не умеем и должны принимать его как факт.

Наряду с всемирным тяготением должны быть поставлены другие физические явления, самый характер исследования которых исключает или маскирует векториальность. Таковы, например, изучения правильности удельных весов или удельных объемов твердых тел. Здесь берутся средние явления, сводимые искусственно к изотропной шаровой поверхности.

Во всех остальных случаях мы всегда можем различать векториальность кристаллического вещества, изучая те или иные его свойства. Однако и здесь физические свойства оказываются различного характера, более или менее грубыми по сравнению с мелкой структурой кристаллического вещества. Одни свойства не в состоянии отличить кристаллические структуры, различающиеся друг от друга только характером векторов, а не их числом или качеством. Полярные или обычные векторы сливаются для этих свойств друг с другом. Огромная область явления физики эфира, изучаемой в кристаллическом веществе, принадлежит как раз к этим явлениям. Движения эфира идут одинаково, когда мы их изучали по разным направлениям одной и той же линии. Волнообразные движения, исходящие из какой-нибудь точки в кристалле не могут отличаться по своей скорости распространения, если мы их будем изучать центростремительно или центробежно. Есть целый ряд и явлений материи, сводимых к тем же типам гармонических движений, которые в этом отношении будут неотличимы от явлений мирового эфира. Явления тепловые или звуковые, сводимые к волнообразным движениям материальных частиц, точно так же не могут дать возможности различить полярность векторов и не могут разделить все 32 класса кристаллического вещества. Мы увидим, что все физические законы, отвечающие этим явлениям, имеют совершенно особый характер, представляют совершенно особый отдел физики кристаллов.

Если мы исключим из нашего рассмотрения все эти физические явления – всемирное тяготение, явления оптические, электрические, магнитные, тепловые, звуковые, то у нас останется только та часть физических явлений, которая прежде входила в состав физики частичных сил, или молекулярной физики. Только эти явления дают нам возможность получить в руки то тонкое орудие, которое позволит различить 32 класса кристаллического вещества. Однако хотя в общих чертах такое различие физических свойств совпадает с указанным выше делением, совпадение это не полное. Ибо мы имеем некоторые электрические, магнитные и световые свойства, в которых очень ясно можно видеть полярность векторов, различать те классы кристаллического вещества, которые вообще с помощью этих свойств неотличимы.

К числу таких свойств мы должны относить теперь и явления кристаллизации, т.е. получения твердого вещества в форме многогранников. Явления эти, уже много столетий привлекавшие к себе внимание натуралистов, долгое время стояли в стороне от других явлений молекулярной физики. В XVII и XVIII веках пытались долгое время свести явления кристаллизации на известные раньше физические силы, так в XVII веке⁴ Кирхер и Борелла видели в явлениях кристаллизации известную форму проявлений молекулярных явлений, Кабю – особую *vitusformations** и т.д. Их относили и к всемирному

* Жизненная сила (лат.).

притяжению, и к давлению на молекулы вещества особой тонкой материи в духе картезианских идей⁵.

После неудачи попыток свести явления кристаллизации к известным областям физики постепенно стали говорить об особой *силе*, свойственной кристаллическим веществам. Эту силу, с одной стороны, параллелизировали *силам сцепления*, или силам молекулярного притяжения, отличным от всемирного тяготения, с другой – ее сближали с жизненной силой. И в том и в другом случае явления кристаллизации становились отдельно от других физических явлений кристаллического вещества, получали какое-то особое, им исключительно свойственное значение. На явления кристаллизации стали смотреть, как на что-то не имеющее ничего общего с другими физическими явлениями, а на кристаллический многогранник – как на *главное* свойство кристаллического вещества. И до сих пор приходится говорить о силах сцепления или притяжения, и до сих пор есть теории кристаллизации, на них основанные⁶.

Гораздо более неустойчива была судьба тех воззрений, которые сравнивали явления кристаллизации с явлениями живого вещества, а явления роста кристаллов с размножением организмов.

Уже ученые XVII столетия прикладывали к явлениям кристаллизации те же объяснения, какие они придавали организмам особенно легко потому, что под влиянием картезианства в это время животные отделялись от человека как неодушевленные механизмы. В XVIII столетии эти воззрения получили оригинальную обработку в идеях Мопертюи, которым нельзя отказать в своеобразной глубине и оригинальности⁷.

В XIX веке эти идеи получили два разветвления. С одной стороны, в том мощном брожении, которое выразилось в первой четверти или половине столетия в развитии натурфилософии, представление Мопертюи о кристаллизации как об одной из форм организации получило дальнейшее развитие: организмы стали рассматривать как известные формы кристаллов и силе кристаллизации придавали значение, далеко заходящее за пределы изучаемых явлений. Казалось, что с помощью *кристаллизации* можно получить то, что природа дает *организацией*:

«Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
Das wagen wir verständig in probiren,
Und was sie sonst organisiren liess,
Das lassen wir krystallisiren»⁸

[Что тайною природы почиталось,
Пытаемся мы познавать в пробирках,
А то, что прежде ею создавалось,
Мы создаем, кристаллизуя], –

говорит фамулу^{**} Вагнер в «Фаусте» Гёте, получая *Nomunculus'a*, выражая очень ярко мысль, бродившую не у него одного среди ученых первой половины прошлого века. В это самое время его однофамилец выражал ту же мысль в ученом трактате⁹. Как бы ни относиться к этим исканиям, нельзя им отказать в грандиозности общей картины – существования единой *vis formatera*^{***}

^{**} Служитель ученого.

^{***} Образующей силы (лат.).

философов XVII века, могущей дать при одних условиях кристалл, при других – человека.

Странным образом эти натурфилософские мечты не заглохли окончательно и дошли до XX века – в работах ярких противников виталистов. Не говоря уже о современных натурфилософах вроде Герреры, мы находим отголоски этих идей у монистов – у Э. Геккеля и его последователей.

Однако все эти представления об особых силах сцепления, об организующих силах и т.д. могут быть нами оставлены совсем в стороне. Можно целиком ввести все явления кристаллизации в общую схему физических свойств вещества, обладающих периодичным характером, и охватить их одной и той же энергетической точкой зрения. Это и сделано различным образом¹⁰. Одна из попыток такого рассмотрения изложена в этой книге.

Как мы увидим ниже, явления кристаллизации тесно связаны с *неполной однородностью* кристаллического вещества. Эта неоднородность связана с характером поверхности кристаллического тела. Но неоднородность может быть и другого рода.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См.: *H. Minkowski. Zeit und Raum. В. u. L., 1909.*

² *В. Вернадский. Основы кристаллографии. I. М., 1903.*

³ Это отсутствие притяжения в связи с векториальностью кристалла проникало в научное сознание очень медленно. Под влиянием успехов ньютоновского толкования явлений всемирного притяжения думали очень долго видеть *действие на расстоянии*, т.е. притяжение – при явлениях роста кристаллов. Уже Лавуазье делал опыты для опровержения этих взглядов. Позже, в первой половине XIX столетия, вопрос о притяжении кристаллов (различном по разным направлениям) очень занимал ученых. См. указания у: *O. Lehmann. Molecularphysik. I. L., 1888, p. 386.* Любопытный перенос ньютоновской системы к явлениям кристаллизации давал уже Мопертюи. См.: *Mauvertuis. Venus physik, 1744.*

⁴ См. любопытный обзор теоретических представлений о кристаллизации XVII века у: *E. Bertolinius. De figura nivis. Приложение к работе: E. Bertholinius. De nivis. Н., 1661, p. 9.*

⁵ Руэль в 1744 г. очень ярко изложил господствующие воззрения: «...ces molécules salines s'unissent aussi suivant les differents sentiments ou avec Descartes pas l'impulsion d'une matière subtile, ou, suivant Newton par ce que ces parties saline ont la propriété de s'attirer en raison de leurs masses, ou que suivant Beccher et Stahl elles s'attirent et s'unissent en raison de la nature de lsurs faces» [...эти молекулы соли соединяются также, согласно различным суждениям, или по Декарту под действием легкого вещества, или по Ньютону благодаря тому, что эти частицы солей обладают свойством притягивать друг друга в соответствии с их массой, или по Беккеру и Сталою они притягивают друг друга и соединяются в зависимости от их внешней структуры]. – *Rouelle. Histoire ee l'Acad. R. pour 1744. P., 1748, p. 356.*

⁶ См., например: *Viola. Zeitschrift für kristallographie. XXXVI. L., 1902. V. Goldschmidt.*

⁷ О теории Мопертюи см.: *Pillon. Annuaire philosoph. XI. P., 1892, p. 164.*

⁸ *W. Goethe. Faust. II. Laboratorium. Berlin, 1871, s. 277–278.*

⁹ *У.Я. Вагнер (1775–1841): «Es müsse d. organischen Chemie mit Zeit und Weile gelingen, organishe Körper zu erzeugen und durch Krystallisation Menschen zu gestalten» [Со временем органической химии удастся, должно быть, производить органическое вещество и посредством кристаллизации формировать человека]. – Wagner. Theodicee (?). См.: Düntrel. Erläuterungen zu d. deutschen Klassikern. L. ... 64–65, p. 2177.*

¹⁰ Первые попытки: *Gibbs. Le Chatelier. Vant Hoff. Pavlov. Zeitschrift f. Krystall. XI. L., 1905, p. 555 и сл.*

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕКТОРОВ

Классификация векторов. Мы будем называть *вектором кристалла* направление, взятое в кристаллическом теле, обладающее некоторыми физическими свойствами. Вектор отличается от направления тем, что он есть понятие физическое, а не геометрическое. Он всегда является носителем физических свойств. Векторы отличаются по величине в зависимости от величины того физического явления, которое ему соответствует; векторы отличаются по направлению в зависимости от того, по какому направлению изучаются свойства им физические явления. Если мы возьмем два вектора AB и AC , то величина этих векторов (рис. 1) будет различна, если данное физическое явление различно по двум направлениям AB и AC , по которым взяты данные векторы. Стрелки обозначают направление, по которому изучается физическое явление. Если по разным направлениям данное физическое явление имеет одинаковую величину, мы будем обозначать это свойство одинаковой величиной данных векторов, например, OA и OB (рис. 2). Если по двум направлениям одной и той же линии величина физического явления различна, то мы будем выражать это

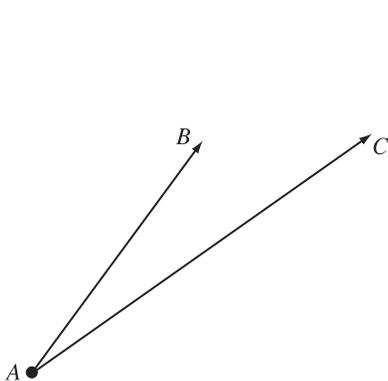


Рис. 1

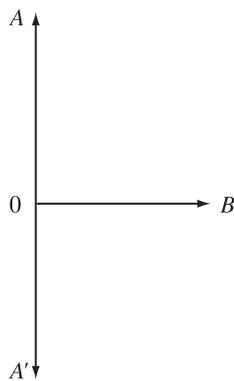


Рис. 2

свойство разной величиной соответственных векторов, например, OA' и OA . Очевидно, из однородности кристаллического вещества неизбежно следует, что *по параллельным направлениям векторы идентичны*. Поэтому достаточно изучить распределение векторов вокруг одной точки кристаллического вещества для того, чтобы знать это распределение во всех точках кристалла. Кристалл можно представить себе состоящим из гомологических точек, центров пучков векторов. Параллельные векторы у каждой гомологичной точки идентичны, по разным направлениям векторы могут быть различны.

Очевидно, мы можем иметь два разных пучка векторов вокруг каждой точки (рис. 3). Во-первых, пучок векторов, исходящих от точки (центробежных), и, во-вторых, пучок векторов, направленных к точке (центростремительных). Для одного и того же тела два этих пучка могут быть различны, и мы в некоторых случаях можем построить для данного вещества две системы гомологических точек с различными пучками векторов.

Так как вектор есть понятие физическое, но не геометрическое, то можно различить несколько векторов различного характера и можно и нужно дать этим векторам различные названия.

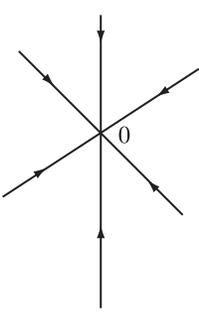


Рис. 3

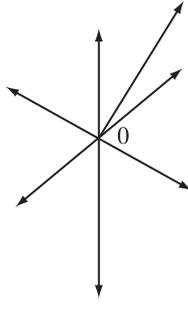


Рис. 5

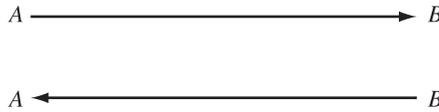
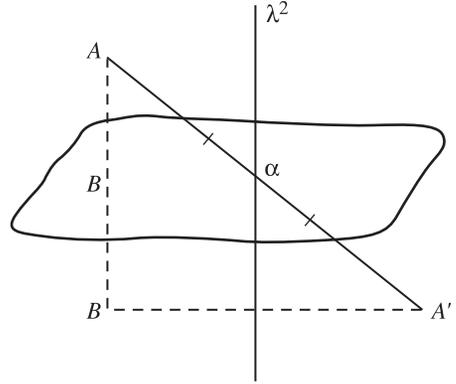


Рис. 4

В кристаллах можно различить три рода векторов в зависимости от характера физических явлений, изучаемых по какой-нибудь *линии*.

Во-первых, мы имеем тот случай, когда вектор совпадает с понятием линии, т.е. когда по обоим направлениям одной и той же линии, например AB (рис. 4), оба геометрически возможных для нее вектора идентичны, т.е. одинаковы по величине. Это тот случай, когда $AB = BA$. Такие векторы мы будем называть *обычными векторами*. К числу их относятся, например, векторы показателей преломления, очевидно, не зависящие от направления, по которому идет луч света по одной и той же линии. Совершенно ясно, что в кристаллических классах, обладающих центром симметрии, векторы внутри кристаллического вещества (проходящие через центр симметрии) будут обычными векторами. Это явление очень важно для уяснения физических свойств веществ, обладающих центром симметрии. Мы знаем, что центром симметрии c мы называем существование в теле зеркально-поворотной оси Λ^2 . Если в теле такого строения появится какая-нибудь гомологическая точка A (рис. 5), то при повороте на 180° вокруг Λ^2 ее зеркальное изображение B должно совпасть с гомологической точкой A' . Очевидно из построения, что $OA = OA'$, и, следовательно, оба вектора направления линии AA' идентичны, т.е. $AA' = A'A$.

Вторым случаем может быть тот случай, когда *по двум направлениям* одной и той же линии свойства будут различные, когда физические свойства *по AB* иные, чем те же самые свойства *по BA* . Векторы такого характера мы будем называть *полярными векторами*.

Очевидно, такие векторы не могут наблюдаться в тех кристаллических свойствах, в которых есть центр симметрии. Таких классов 11, следовательно, они могут наблюдаться только в 21-м классе кристаллических веществ.

Полярные векторы резко проявляются в характере тех многогранников, простых форм или комбинаций, какие могут наблюдаться в кристаллическом веществе, – на их концах будут появляться различные простые формы. Плоскости, к ним перпендикулярные, принадлежат к разным простым формам. Многогранники такого характера называются *гемиморфными многогранниками*, а наиболее резко выраженные полярные векторы многогранника носят название *гемиморфных осей*.

Очевидно, для каждого тела есть два разных пучка векторов, мы будем отличать эти пучки названием положительного или отрицательного пучка. Для каждой линии есть два разных – полярных вектора: 1) положительный полярный вектор и 2) отрицательный полярный вектор. Эти векторы мы будем обозначать знаками «+» и «-» – гемиморфные простые формы с одинаковыми характеристиками.

Однако на этом не заканчиваются возможные случаи векторов. При изучении различия физических явлений в связи с направлениями – а в этом заключается главная задача изучения кристаллического вещества – нам необходимо считаться с тем случаем, что многие физические явления, изучаемые по данному направлению, происходят не по данному направлению, а в окружающей данную линию среде. Мы изучаем в данном случае не ход явления по данному направлению, а передачу изменения среды, окружающей данное направление. Наиболее резкий пример представляет световой вектор, или световой луч. По направлению светового луча мы изучаем передачу световых колебаний, происходящих в плоскости, перпендикулярной к световому лучу, в световом эфире. Поэтому строение этого окружающего данный вектор пространства представляет первостепенное значение для познания кристаллов. Мы подходим здесь к чрезвычайно своеобразным и оригинальным явлениям, которые должны быть нами приняты во внимание при изучении физической кристаллографии.

В этой окружающей вектор среде явления по разным направлениям одной и той же линии могут быть одинаковы или различны. Так, например, если вектор AB будет перпендикулярен к плоскости бумаги (рис. 6) и выходить в точке A , то в этой перпендикулярной к нему плоскости ход явления по направлениям CD и DC может быть или различен или одинаков. Если он одинаков, то никаких особенностей в свойствах данного явления по вектору AB не будет наблюдаться. Вектор AB будет обычным *полярным вектором*. Но если CD не равно DC , то вектор AB будет обладать новыми свойствами. Мы должны различить в нем как бы две стороны – левую и правую. Для каждого *направления* возможны два вектора: один, в котором $CD > DC$ (*левый*), а другой, в котором $DC > CD$ (*правый*). Такие полярные векторы мы будем называть *энантиморфными векторами*.

Тождественность обоих направлений DC и CD можно обуславливать только симметрией кристаллического класса. Она может вызываться только нахождением определенных элементов симметрии. Чрезвычайно характерно, что элементы простой симметрии не могут вызывать тождественность направлений AB и BA . В самом деле, возьмем какую-нибудь ось простой симметрии, например, L^2 (рис. 7). AB наклонно к L^2 под углом φ . При повороте на 180° AB совпадает с $A'B'$ и вектор AB должен быть равен $B'A'$, но нет никаких данных, чтобы AB был равен BA или $A'B'$ был равен $B'A'$. Следовательно, в окружающей данный вектор

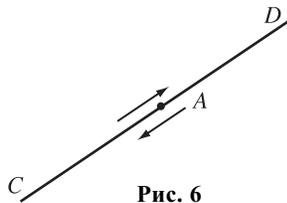


Рис. 6

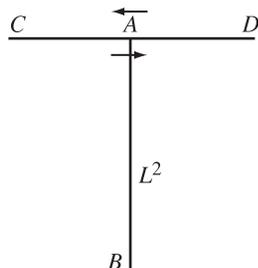


Рис. 8

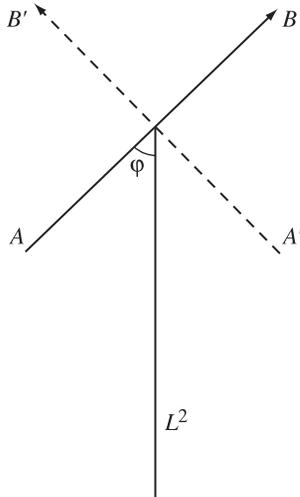


Рис. 7

среде свойства по косым направлениям (различающимся по углам ϕ) могут быть различные.

Несомненно, в то же самое время в определенных плоскостях может получаться тождественность отдельных направлений. Так, например (рис. 8), в плоскости, перпендикулярной к L^2 , мы получим тождество направлений $CD = DC$.

Эти явления проявляются чрезвычайно резко в наружной форме многогранников – простых форм и комбинаций.

Для тел, обладающих таким характером симметрии, мы имеем многогранники различного геометрического вида, правые и левые. Мы называем такие многогранники *энантиоморфными многогранниками*. Появление таких многогранников тесно связано с внутренним строением и проявляется, как увидим, не только в наружной геометрической форме многогранника, но во всех тех свойствах, которые зависят от характера окружающей данный вектор среды.

СВЯЗЬ ВЕКТОРОВ С СИММЕТРИЕЙ

Мы уже раньше видели, что те или иные векторы появляются в определенной зависимости от элементов симметрии. Можно проследить эту зависимость гораздо более точно.

Мы имеем следующие элементы симметрии*:

C ; L^2, L^4, L^6 ; L^3 ; π ; Λ^4 .

Рассмотрим отдельно их влияние.

C вызывает обычные векторы.

L^2, L^4 и L^6 , т.е. оси сложной симметрии, вызывают, вообще говоря, *энантиоморфные векторы*; в направлениях, перпендикулярных к этим осям, мы

* Использована современная символика элементов симметрии (см.: Вернадский В.И. Изб. тр.: Кристаллография / Под. ред. В.С. Урусова. М.: Наука, 1988).

имеем *обычные векторы*. Это ясно из рассмотрения какого-нибудь частного случая, например рис. 9, где $OA = OB$, т.е. $AB = BA$. Все же прочие векторы, например, EF , очевидно, будут *энантиоморфными*.

L^3 – явление для нечетной оси несколько иное. Здесь большинство векторов *энантиоморфные*, векторы, перпендикулярные к L^3 , *полярны*.

π – векторы, перпендикулярные к π , *обычны*, векторы, лежащие в π , *полярны*, векторы, наклонные к π , *энантиоморфны*.

Λ^4 – векторы, параллельные и наклонные к Λ^4 , *полярны*, векторы перпендикулярные *обычны*.

Очевидно, имея комбинацию элементов симметрии, мы можем вполне точно вывести характер и распределение этих векторов и можем ясно видеть, что для одного и того же класса могут наблюдаться векторы разного характера. Очевидно отсюда, что и физические свойства, отвечающие существованию этих векторов, будут для соответственных случаев различны.

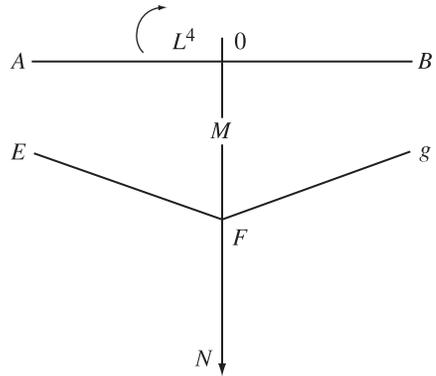


Рис. 9

СИММЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СИММЕТРИЯ ВНУТРЕННИХ СЛОЕВ КРИСТАЛЛА

Чрезвычайно важно обратить внимание еще на одно явление – на совершенно разный характер векторов на поверхности кристалла и в его внутренних слоях. Мы имеем ряд физических явлений, которые мы изучаем только на поверхности кристалла, физические явления, связанные с так называемыми явлениями капиллярности. С этой точки зрения мы должны обратить внимание на *симметрию кристаллических плоскостей*, или, что все равно (согласно закону Стенона), на симметрию сечений кристалла.

Эта симметрия определяется теми элементами симметрии, которые выходят на данной плоскости.

Для выяснения этого явления обратимся к кристаллическим многогранникам.

Для их плоскостей мы можем выставить следующие положения:

1. Плоскости, которые не перпендикулярны ни к каким элементам симметрии, элементами симметрии не обладают. На явления, в них происходящие, внутренняя симметрия данного класса может не оказывать никакого влияния. Векторы на таких плоскостях могут иметь *энантиоморфный характер*. И это действительно наблюдается для поверхностных цветов кристаллов, тесно связанных с эллиптической поляризацией отраженного света.

2. Плоскости, перпендикулярные к плоскости симметрии, обладают *линейной симметрией*. Векторы, параллельные этой линии, *полярны* (если есть одна плоскость симметрии), остальные векторы *обычны*.

3. Плоскости, перпендикулярные осям симметрии четного порядка и Λ^4 , обладают *обычными* векторами.

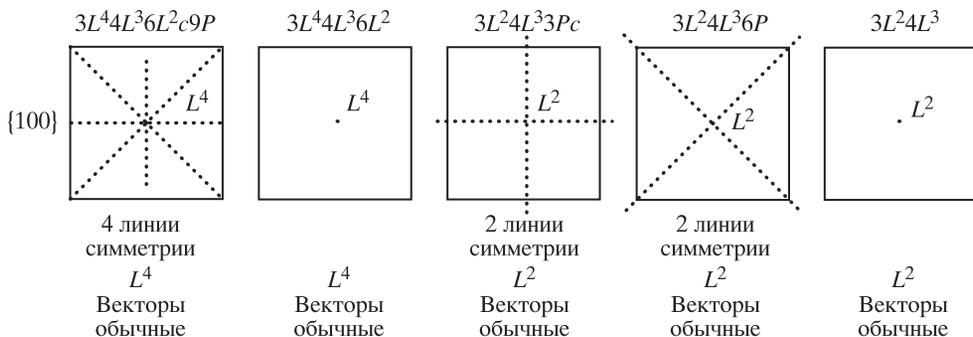


Рис. 10

4. Плоскости, перпендикулярные L^3 , обладают *полярными* векторами. Чрезвычайно характерно эти явления можно проследить на какой-нибудь простой форме, принадлежащей к разным классам одной и той же системы. Например, в правильной системе есть две простые формы, которые, не изменяясь геометрически, встречаются во всех 5 классах системы. Это $\{100\}$ и $\{110\}$.

Легко убедиться, что при геометрической тождественности этих многогранников их плоскости обладают различным характером (рис. 10). Из этого примера ясно, что даже при условиях полной тождественности в характере векторов мы в характере распределения наблюдаемых фигур, определяющих законности распределения свойств на данной плоскости в связи с направлением и в форме этих фигур, можем наблюдать многочисленные и различные особенности. Очень резко это проявляется в фигурах вытравления.

Надо иметь в виду, что, хотя симметрия плоскости определяется только теми элементами симметрии, какие наблюдаются на данной плоскости, симметрия класса резко сказывается в том, что плоскости одной и той же простой формы всегда обладают одинаковой симметрией.

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Мы можем теперь вернуться к тому вопросу, который мы поставили в начале наших лекций, – к вопросу о классификации физических явлений с точки зрения векториальности изменения их характера.

С этой точки зрения все физические явления в кристаллическом веществе резко распадаются на три группы:

1. Векториальность не проявляется. Физические законы, отвечающие кристаллическому веществу, ни в чем не отличаются от законностей, отвечающих изотропной материи. С несомненностью сюда должны быть отнесены только явления всемирного тяготения. Очевидно, все те физические явления, в которых по характеру точки зрения, с которой они рассматриваются, не может быть поставлен вопрос о влиянии направлений – например, законности об удельных объемах, удельных весах и т.п., точно так же не дают никаких проявлений векториальности. Как известно, и всемирное тяготение может быть сводимо к одной точке, в которой сосредоточена масса кристалла и из которой как бы исходит действие всемирного притяжения. Очень может быть, это и служит объяснением отсутствия векториальности в этом явлении. Законы

этих физических явлений неотличимы от законов изотопных средин, а потому и не будут подлежать нашему изучению.

2. Физические явления *непрерывно*, без скачков и перерывов меняющиеся в связи с направлением. Их законности представляют непрерывную функцию направления. Как мы увидим, это такого рода явления, в которых не принимает участия поверхность кристаллического тела. Это чистое выражение векториальных свойств кристалла. Сюда относятся световые, тепловые, электрические, магнитные свойства, некоторые свойства упругости (однородные деформации и напряжения) и химической динамики. Все эти явления выражаются *законом эллипсоида*.

3. Физические явления с резко выраженным периодическим изменением в величине явления в связи с направлением. Максимумы чередуются с минимумами по разным направлениям. Все явления, сюда относящиеся, тесно связаны с неполной однородностью кристаллического вещества и могут быть поняты, если принять во внимание свойства поверхностного слоя кристалла, его энергии. Так или иначе все эти свойства могут быть сведены к поверхностям более сложного характера, чем эллипсоид, – в том случае, когда мы имеем дело с преобладанием в процессе поверхности кристалла, они могут быть сведены к *закону многогранников*, а в том случае, когда явление одновременно зависит в одинаковой мере от поверхностных и внутренних слоев кристалла, – к *поверхностям более сложного характера*.

ЗАКОН ЭЛЛИпсоИДА И ЕГО СИММЕТРИЯ

Геометрическое выражение законностей, связанных с направлением, выражается законом эллипсоида в тех случаях, когда переход от максимальной к минимальной величине совершается без скачков и перерывов. Это неизбежно для тех явлений, величина которых меняется с направлением совершенно постепенно.

В самом деле, рассмотрим, какой характер должны иметь эти явления на какой-нибудь плоскости, которая, очевидно, будет сечением той пространственной фигуры, которая отвечает физическим явлениям такого характера. Пусть по AB (рис. 11) на данной плоскости величина вектора будет максимальная. Раз свойство меняется без скачков и перерывов, очевидно, в какую бы сторону от точек A и B мы ни двигались, мы совершенно постепенно и одинаковым образом будем подходить к минимальной величине CD , причем в промежуточных между A и C или B и C , или D и A и D и B , векторы получают *все* возможные значения между максимумом AB и минимумом CD . Если мы соединим кривой концы всех векторов, мы получим неизбежно *эллипс*, единственную кривую, удовлетворяющую условию постепенного и непрерывного перехода в связи с направлением от максимального вектора на данной плоскости к вектору минимальному.

Среди свойств эллипса необходимо отметить одно очень характерное. Назовем

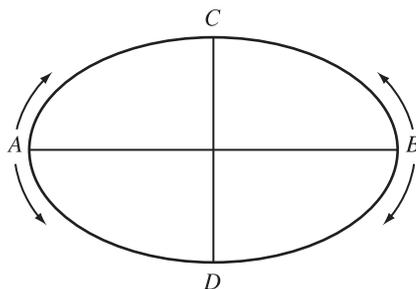


Рис. 11

сопряженными диаметрами эллипса любые два взаимно перпендикулярных вектора, проведенных из центра эллипса. Из свойств эллипса неизбежно следует, что сопряженные диаметры будут неравны друг другу, кроме, конечно, тех, которые делают 45° с векторами AB и CD . В каждом эллипсе может быть только два равных сопряженных диаметра. Поэтому, если мы придем к случаю, когда больше одной пары сопряженных диаметров будут равны друг другу, данная кривая не будет обладать свойствами эллипса – она будет представлять из себя круг.

Таким образом, всякое сечение геометрической поверхности, выражающей непрерывное и постепенное изменение свойства в связи с направлением, будет представлять из себя эллипс, если этому не противоречит симметрия кристаллического вещества, которую мы до сих пор не принимали во внимание.

Это свойство – эллиптического сечения – совершенно определяет ту геометрическую фигуру, которая обнимает собою физические явления такого характера в пространстве. Фигура эта будет называться *эллипсоидом о трех осях*.

Свойства этой фигуры совершенно определенные. Остановимся на тех из них, которые имеют значение для изучения физических явлений в кристаллах.

Мы будем принимать за три оси эллипсоида три взаимно перпендикулярных его диаметра, два из которых соответствуют максимальному и минимальному векторам кристалла, т.е. отвечают наибольшей и наименьшей величине данного свойства, для которого строится эллипсоид. Очевидно из ранее указанного, что эти векторы будут взаимно перпендикулярны. Мы будем называть их *биссектрисами*. Третья ось, к ним перпендикулярная, будет называться *медианой*, и, очевидно, по величине является промежуточной между биссектрисами. В зависимости от того свойства, которому соответствует эллипсоид, мы будем отличать оптические, электрические, магнитные, химические и т.д. биссектрисы и медианы.

Форма эллипсоида определяется величиной биссектрис и медианы или трех его осей. Но из такого его строения неизбежно следуют еще следующие его свойства, имеющие огромное значение в физической кристаллографии. Возьмем плоскость, проходящую через биссектрисы. Эту плоскость мы будем называть *плоскостью физических осей*, соответственно плоскостью оптических, электрических, магнитных и т.п. осей. В этой плоскости (рис. 12) векторы между биссектрисами AB и CD имеют все величины, возможные для данного свойства, для данного тела. Очевидно, всегда можно найти два вектора MN и EF , равные по величине медиане. Если мы проведем сечение через медиану и данный вектор MN или EF , в этом сечении будет больше двух сопряженных диаметров, равных друг другу. В самом деле, медиана должна быть одной из главных осей эллипса (так как она является осью эллипсоида), а потому под 45° к ней будет лежать сопряженный

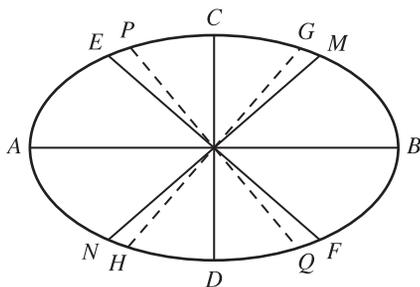


Рис. 12

данный вектор MN или EF , в этом сечении будет больше двух сопряженных диаметров, равных друг другу. В самом деле, медиана должна быть одной из главных осей эллипса (так как она является осью эллипсоида), а потому под 45° к ней будет лежать сопряженный

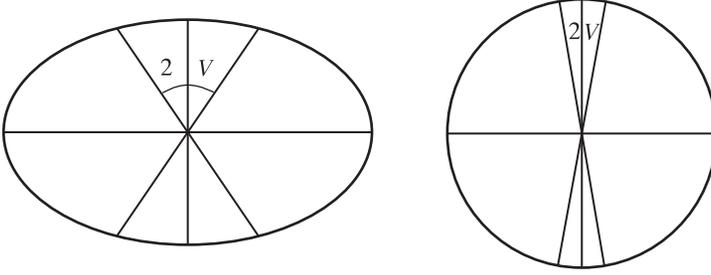


Рис. 13

диаметр той пары, которая всегда состоит в эллипсе из равных векторов. Очевидно поэтому, что это сечение будет не эллипсом, а *кругом*. Перпендикуляры в плоскости физических осей к круговым сечениям эллипсоида носят название физических осей кристалла – оптических, магнитных, тепловых и т.п.

Эти физические оси играют огромную роль при изучении физических свойств кристалла. Мы будем обращать внимание на *угол между физическими осями кристалла* и будем его называть $2V$.

Этот угол вполне определяет *форму эллипсоида*. Очевидно, чем меньше острый угол $2V$, тем эллипсоид ближе по форме к эллипсоиду вращения (рис. 13). Это зависит от того, что между осями эллипсоида и $2V$ есть прямая зависимость. Она выражается очень простой формулой:

$$\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}},$$

где a и b – биссектрисы; c – медиана.

Очевидно, достаточно дать величину V и одну из осей (принимая другую за 1) для того, чтобы точно знать форму эллипсоида.

СИММЕТРИЯ ЭЛЛИПСОИДА О ТРЕХ ОСЯХ

Мы видим, таким образом, что, исходя из свойства физических явлений, из своеобразного отношения к векториальной среде, мы получали неизбежное выражение этого отношения в виде определенной геометрической фигуры, которую назвали эллипсоидом о *трех осях*.

Эта фигура имеет определенную симметрию, и эта симметрия тесно и точно связана с данными кристаллическими явлениями. Легко убедиться, что симметрия эллипсоида о трех осях отвечает симметрии голоэдрии ромбической системы, т.е. может выражаться символом:

$$3L^2c3\pi,$$

где $3L^2$ отвечает биссектрисам и медиане, а 3π отвечают плоскости физических осей и двум главным сечениям эллипсоида, проходящим через медиану и одну из биссектрис.

Так как эта симметрия отвечает физическому явлению, то для познания его связи с кристаллической, структурой нам необходимо сравнить ее с симметрией кристалла. Этим путем мы получим удобное геометрическое средство

для познания связи между симметрией физического явления и симметрией кристаллического строения.

Как относится эта симметрия к тем 32 классам, на которые по симметрии распадается вещество? Какое изменение вносит симметрия кристаллических классов в законы данной группы физических свойств?

СРАВНЕНИЕ СИММЕТРИИ ЭЛЛИпсоИДА С СИММЕТРИЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАССОВ

Одним из основных и самых характерных свойств симметрии является то, что *элементы симметрии кристалла выдерживаются для всех без исключения свойств*. Это и доказывает для нас, что под симметрией кристаллического класса мы подразумеваем явление, связанное с внутренним молекулярным строением кристалла, зависящее от неизменных для данного кристаллического тела его внутренних свойств.

Следовательно, все элементы симметрии кристаллических классов должны сказаться и в тех физических явлениях, которые выражаются законом эллипсоида.

Сравним эти элементы симметрии. Мы легко видим, что они распадаются на две группы. Для 8 классов ромбической, моноклинической и триклинической систем симметрия кристалла *ниже или равна* симметрии физического явления, для остальных 24 классов симметрия кристалла *выше* симметрии физического явления.

В первом случае все элементы симметрии кристалла могут свободно проявляться в данном физическом явлении и неизбежно совпадают с ними. Другими словами, оси X , Y , Z кристалла, если они совпадают с осями симметрии, являются осями физического эллипсоида – в ромбической системе всегда, в моноклинической системе ось Y есть всегда медиана или одна из биссектрис и т.д. Таким образом, здесь влияние кристаллической материи сказывается в том, что физические эллипсоиды располагаются в кристаллическом веществе определенным образом в зависимости от его симметрии. Такого влияния нет в триклинической системе.

Совершенно другое будет наблюдаться для остальных 24 кристаллических классов – для них существуют элементы симметрии более высокого порядка. Это сказывается в том, что во всех этих классах в некоторых плоскостях может быть больше 2 идентичных векторов. В этом случае, очевидно, невозможно, чтобы эллипсоид о трех осях с его ограниченной симметрией мог выражать физические явления кристалла. Под влиянием кристаллической структуры он деформируется и превращается в поверхность того же класса, но более высокой симметрии.

В самом деле, обратим сперва внимание на те классы – квадратной и гексагональной систем, в которых только в одной плоскости, перпендикулярной к Z , находится больше 2 идентичных векторов. В этих классах всегда не больше одной оси симметрии порядка выше 2-го.

В этих классах перпендикулярно оси Z должны находиться три, четыре или шесть аналогичных векторов. Следовательно, и в эллипсисе сечения должно быть столько же идентичных векторов. Очевидно, что этот эллипсис сечения превратится в *круг*. Фигура, в которой все сечения, перпендикулярные одной из осей, будут круговые, будет представлять собой не эллипсоид о трех осях,

а *эллипсоид вращения*, причем Z будет осью вращения. В этой фигуре Z есть физическая ось, $2V = 0$, всякое сечение есть эллипс, кроме сечения, перпендикулярного Z , причем эллипс сечения наиболее отличается от круга, когда он параллелен Z . В этом случае его осями являются максимальная и минимальная величины данного свойства (т.е. Z и векторы, перпендикулярные к Z , отвечают биссектрисам). Из этого рассмотрения мы можем убедиться, что в телах квадратной и гексагональной систем максимальная или минимальная величина всякого свойства, выражаемого законом эллипсоида, может искаться по направлениям координатных осей кристалла.

Очень характерна *симметрия эллипсоида вращения*. Эта симметрия является обобщенной симметрией квадратной и гексагональной систем. Она выразится символом: $L^\infty \infty L^2 \text{ с } \pi \infty P$, где ось безразличной симметрии $L^\infty(Z)$ показывает, что всякое вращение вокруг нее на любой угол приводит векторы тела для данного свойства в совпадение с идентичными векторами; следовательно, L^∞ обладает одновременно свойствами осей L^2, L^4, L^3 и L^6 , наблюдаемыми для Z данных систем. Все перпендикуляры к ней равны L^2 , следовательно, и $6L^2$ голоэдри гексагональной системы, и $4L^2$ квадратной системы сохраняют в ней свое место и т.д. Простое сравнение формул симметрии показывает такое обобщенное значение симметрии эллипсоида вращения:

$$\begin{aligned} L^\infty \infty L^2 \text{ с } \pi \infty P, \\ L^6 6L^2 \text{ с } \pi 6P, \\ L^4 4L^2 \text{ с } \pi 4P, \\ L^3 3L^2 \text{ с } \pi 3P \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

Очевидно, эллипсоид вращения сохраняет основное свойство эллипсоида о трех осях. В нем при изменении свойства в связи с направлением нигде нет скачков и перерывов.

Нам остается рассмотреть последний случай 5 классов, где есть несколько элементов симметрии порядка выше 2-го, случай правильной симметрии, где есть всегда $4L^3$, а иногда $3L^4$. В этом случае эллипсоид превращается в *шар*. Ибо всякое сечение, перпендикулярное к L^3 или к L^4 есть круг и таких сечений в данной фигуре должно быть 4 или 7. Очевидно, это возможно только для шара, раз в каждой плоскости мы не имеем периодичности в изменении физических свойств, а они являются непрерывной функцией векториальности.

Симметрия шара является обобщенным выражением симметрии правильной системы. Ее выражение

$$\infty L^\infty \text{ с } \infty P$$

обнимает собой все случаи правильной системы. Это ясно из сопоставления ее с симметрией классов правильной системы:

$$\begin{aligned} 3L^4 4L^3 6L^2 \text{ с } 9P, \\ 3L^4 4L^3 6L^2 \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

Наиболее характерен и важен здесь тот вывод, что для тел правильной системы, для свойств, выражаемых эллипсоидом, никакого различия в связи с направлением заметить нельзя. Эти тела относятся к данным явлениям, как будто они никакого кристаллического сложения не имели.

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О ХАРАКТЕРЕ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ, ВЫРАЖАЕМЫХ ЗАКОНОМ ЭЛЛИПСОИДА

Итак, из рассмотрения симметрии эллипсоида и симметрии той среды, в которой проявляются данные физические явления, мы пришли к заключению, что твердое вещество распадается с этой точки зрения на *три* группы:

I. Двuosную – с двумя физическими осями, перпендикулярно которым явление в плоскости встречает одинаковое сопротивление. Эта плоскость по отношению к этим свойствам имеет то же строение, какое имеет плоскость, взятая в газе или в жидкости. Системы триклиническая, моноклиническая и ромбическая – 8 классов.

II. Одноосную – с одной физической осью и одной плоскостью такого строения. Системы квадратная и гексагональная.

III. Изотропную – с бесконечным количеством физических осей и бесконечным количеством изотропных плоскостей. Система правильная – 5 классов.

Эти физические явления не являются достаточно чувствительными, чтобы открыть нам те различия, которые путем изучения других физических свойств приводят нас к различению 32 классов. Здесь мы можем различить всего 3 группы.

Однако и здесь путем комбинирования различных физических свойств можно найти возможность дальнейшего различения некоторых классов в пределах каждой группы.

Эти различения основаны: 1) на изучении распределения эллипсоидов разных свойств в пространстве и 2) на изучении характера тех векторов, которые располагаются в виде эллипсоида о трех осях, эллипсоида вращения и шара.

Первое явление имеет место исключительно для двuosной группы и позволяет легко различить все три системы – триклиническую, моноклиническую и ромбическую. В самом деле, например, для триклинической системы строение кристалла совершенно не влияет на распределение этих эллипсоидов. Следовательно, эллипсоиды для различных длин световых волн или для коэффициентов расширения в разных интервалах температур будут располагаться совершенно беспорядочно. В моноклинической системе для них ось Y будет медианой или биссектрисой – они все на нее нанизаны и разно повернуты в плоскости XZ . Наконец, для ромбической системы наложение всех этих эллипсоидов неподвижное. Их оси совпадают с X , Y и Z , которые только и являются возможными биссектрисами и медианами для всех физических свойств. Эллипсоиды отличаются только положением медиан и биссектрис, в этих пределах и величиной $2V$. Следовательно, мы всегда можем, изучая одновременно для одного и того же кристалла различимые физические свойства, отличить эти три кристаллические системы.

Во втором случае мы можем на основании некоторых явлений отличить энантиоморфные (например, изучением вращения плоскости поляризации поляризованного света) или полярные (явления пиро- и пьезоэлектричества) векторы. Комбинируя эти случаи теоретически, мыслимо различить *все* 8 классов двuosной группы, 3 группы в изотропной группе, 3 группы в одноосной группе, т.е. только на основании данных свойств отличить 14 типов из 32 классов. Если же мы имеем какие-нибудь точки опоры в физичес-

ких свойствах, выраженных законом многогранника, этот анализ может идти дальше и повести к различению, может быть, и всех 32 классов [13].

Необходимо отметить еще одно явление, которое надо иметь в виду при указании, что данные фигуры выражаются законом эллипсоида. Поверхность, определяющая данное свойство, вовсе не будет всегда эллипсоидом. Это мы видим уже и для шара. Она будет, однако, принадлежать к тому же семейству поверхностей, но геометрически охватывать поверхности иногда очень сложные. Единственными нормирующими признаками будет для них симметрия.

Все самые разнообразные геометрические поверхности, отвечающие сим-
волам симметрии

$$\infty L^{\infty} \text{ с } \infty P,$$

$$L^{\infty} \text{ с } \pi \infty P,$$

$$3L^2 \text{ с } 3P \text{ и т.д.,}$$

могут быть встречены при изучении данных физических свойств в зависимости от бесконечно разнообразного характера нашей научной работы.

Так, например, для двусосных тел, изучая распространение световых или электрических колебаний внутри кристаллического вещества, мы получали световые поверхности 4-го порядка, состоящие из двух местами соприкасающихся оболочек, а для исследования различия между скоростями распространения двух световых колебаний, взаимно перпендикулярно поляризованных по одному и тому же вектору, мы получим новую фигуру – гиперboloид о двух осях и т.д. Но симметрия всех этих поверхностей одна и та же, как одна и та же симметрия различных кристаллических многогранников, принадлежащих к одному и тому же кристаллическому классу. По существу, это явление того же характера. И там и здесь мы имеем дело с законностями физического характера, выражающимися для нас в геометрии с Природой–Геометром Платона, или с особыми свойствами нашего разума для философа после Кантовского направления.

ВТОРОЙ КЛАСС ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Все физические явления, выражаемые законом эллипсоида, имеют одно общее – они всегда происходят в идеальной кристаллической среде, на них не отражается поверхность кристаллического вещества. Для всех этих явлений можно представить себе кристаллическое вещество идеально однородным, бесконечным. Они совершаются внутри кристалла и почти целиком охватывают собой тот класс явлений, который теперь относится некоторыми физиками к *физике эфира*. *Физика материи* этими явлениями почти не захватывается. Материя влияет только тем изменением, какое она вносит в симметрию физического закона, в его распределение в пространстве. Она как бы является возмущающей причиной идеального хода физического явления.

Как только мы сталкиваемся с явлениями, относящимися к *физике материи* в кристаллах, мы встречаемся: 1) с чрезвычайно характерным проявлением прерывчатости или периодичности в величине свойств в связи с направлением и 2) в резком проявлении неполной однородности твердого тела,

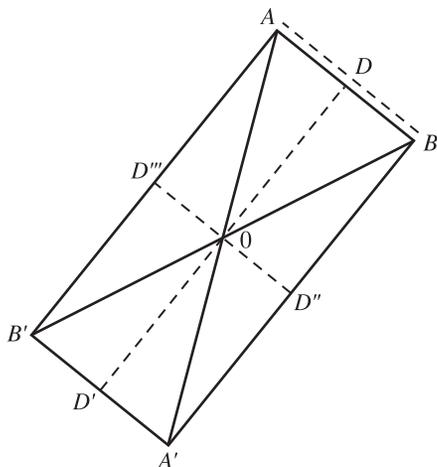


Рис. 14

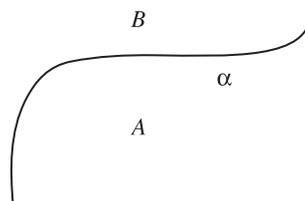


Рис. 15

различных свойств его поверхности по сравнению со свойствами внутренних его частей.

Так, если мы будем изучать образование твердых капель, или, другими словами, выпадение кристаллических многогранников при кристаллизации или законности при раскалывании кристалла при ударе, мы не можем объяснить наблюдаемых правильностей, если не допустим, что в одной и той же плоскости чередуются максимальные и минимальные векторы для данного физического явления. Остановимся на образовании многогранника. Это тело появляется из невидимого глазам зародыша и затем достигает заметных, иногда очень больших размеров. Оно может быть объяснено допущением, что по разным векторам твердое вещество притягивается различным образом, по одним в данном случае быстрее, по другим – медленнее (рис. 14). Если тело быстро растет (т.е. твердое вещество быстро притягивается кристаллизующей силой) по OB и медленно по OD , несколько быстрее по OA , OB' , медленнее по OD'' , OD''' и т.д., то при выпадении капли в точках, отвечающих максимальным векторам, появятся углы многогранника, а по минимальным – плоскости. Векторы по величине чередуются $OA > OD$, $OB > OD$, $OA' > OD'$ и т.д. Всякий многогранник с этой точки зрения представит нам реальное распределение кристаллизующих сил: перпендикулярно его граням идут векторы с минимальной кристаллизующей силой, а в его углах выходят векторы с максимальной кристаллообразующей силой. Изучая фигуру многогранника, мы можем получить до некоторой степени те новые отношения между этими векторами, если расположим центры всех плоскостей одной и той же простой формы на одинаковом расстоянии от центра кристалла и векторы, перпендикулярные к соответствующей форме, возьмем за минимальные возможные.

Очевидно, как это постоянно наблюдается в физике, мы то же самое явление можем рассмотреть другим способом. Вместо кристаллообразующих сил возьмем силы сцепления. Кристалл *разрывается* (при ударе или при кристаллизации) по направлениям наименьшего сцепления; перпендикулярно этим направлениям получаются грани. Мы, очевидно, и этим путем придем к тем же явлениям, к тому же основному выводу, что максимумы и минимумы

чередуются в данной плоскости, что в характере данного явления наблюдается периодичность.

То же самое, очевидно, будет, если мы придем из любого другого явления, не приводящего к форме многогранника. Например, возьмем коэффициенты растяжения какого-нибудь вещества. Здесь так же наблюдается периодичность свойств, минимумы и максимумы чередуются – получаются сложные поверхности четвертого (или более высокого) порядка деления от многогранников. Да и сами кристаллические многогранники не представляют идеальных тел геометрии: их плоскости вогнуты, ребра кривые – они лишь приближаются к идеальным созданиям нашего разума. Для всех этих поверхностей, в том числе для многогранников, характерно только одно, что их симметрии отвечают той симметрии кристаллического класса, какая отвечает распределению молекул. В этом смысле безразлично, будем ли мы исходить из многогранников кристаллизации, растворения, спайности, из поверхностей растяжения или скольжения и т.п.

ПОНЯТИЕ ОБ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВАХ ЖИДКОСТЕЙ

Разнородность или неполная однородность кристаллической среды, необходимая в таких физических явлениях, имеет себе полную аналогию в некоторых – аналогичных – свойствах жидкостей. Эти свойства гораздо лучше изучены, чем свойства кристалла, и могут быть нами положены в основу нашего изучения аналогичных свойств кристаллических веществ.

Необходимо отметить также, что эта разнородность тесно связана с изменением симметрии, о котором говорилось раньше. Симметрия поверхности и симметрия внутренних частей кристалла здесь может быть различна. Полярные и энантиоморфные векторы могут появляться на поверхности в веществах, обладающих центром симметрии и т.д. Ничего подобного невозможно наблюдать для фигур, связанных с эллипсоидом. Там симметрия поверхности совершенно одинакова с симметрией внутренних частей.

Обратимся теперь к главным свойствам жидкостей. Как мы знаем, явления, наблюдаемые в жидкостях, могут быть вполне поняты, если мы обратим внимание на различие характера поверхностного слоя жидкости и ее внутренних слоев. Этот тонкий поверхностный слой жидкости является местом проявления особых сил – сил *капиллярности*, или *волосности*. Эти силы способны производить работу, могут двигать значительные массы жидкости или других предметов. Значительную часть явлений капиллярности мы можем объяснить, допустив, что тонкий поверхностный слой жидкости как бы находится в состоянии некоторого натяжения, так называемого *поверхностного натяжения*, и *давит*, деформирует внутренний слой жидкости. Для разных жидкостей и для одной и той же жидкости мы можем измерить относительную величину этого давления, можем определить коэффициент *поверхностного натяжения жидкости*. Эта «константа капиллярности» зависит как от условий внешней среды, t , p и т.д., так и от свойств самой жидкости и той жидкости, с которой он соприкасается. Если (рис. 15) жидкость A будет соприкасаться с жидкостью B , то на границе их соприкосновения будет развиваться *поверхностное натяжение*, имеющее некоторую константу α . При изменении характера среды B (до тех пор,) пока лишь она остается жидкой или газообразной,

меняется и константа α . Для границ жидкости с твердой средой изменение α гораздо менее резкое и даже многими отрицается. Иногда думают объяснить это отсутствием полного соприкосновения жидкости и твердого тела, образованием между ними инертного слоя – воздуха или газа, – мешающего взаимодействию между жидкостью и твердым телом. Однако, как мы увидим, капиллярная константа жидкости меняется и при изменении твердого тела. В газах константа капиллярности точно так же очень мало меняется.

Измененный поверхностный слой жидкости имеет определенную толщину, очень небольшую, но которая может быть выражена в цифрах. Она является, например, по измерениям Квинке, для воды 0,00005 мм, около этого для ртути и т.д., но меняется в зависимости от того тела, с которым соприкасается. Этим цифрам, очевидно, нельзя придавать очень точного значения. Они дают лишь понятие о порядке соответствующих величин.

Измененная поверхностная пленка жидкости, имеющая особые свойства и особые константы, имеет совершенно реальное значение – это не есть логический вывод нашего ума – мы можем сделать ее видной. В пене, мыльных пузырях и т.п. мы имеем такие формы жидкости, в которых свойства этого поверхностного слоя выступают на первое место и, как мы видим, дают совершенно особые, своеобразные структуры материи.

Таким образом, для жидкостей мы имеем две ясно различные формы: 1) обычные жидкости, где преобладают свойства внутренних слоев жидкости, и 2) пленки или пенные массы, где преобладают свойства поверхностного слоя.

Каждая жидкость может быть рассматриваема как тело, являющееся в результате равновесия этих двух типов различных сил. Мы знаем, что пленки (мыльные пузыри) деформируются, т.е. изменяют форму и дают движения под влиянием поверхностных сил, и *капли* жидкости точно так же получают под влиянием равновесия поверхностных и внутренних сил жидкости.

Можно не делать никаких гипотез о характере сил, развивающихся на поверхности и внутри жидкости, но предположить, что внутренним частям жидкости свойственна некоторая энергия, которую мы назовем потенциальной энергией жидкости и будем обозначать этим именем комплекс внутренних сил жидкости, могущих проявляться при данных условиях. Назовем эту потенциальную энергию жидкости e_p . В то же время и на поверхности жидкости развивается энергия – поверхностные ее силы, которую мы назовем поверхностной, или капиллярной, энергией жидкости – e_k . Очевидно, форма жидкости будет обусловлена равновесием свойственных ей сил и жидкость будет находиться в равновесии, когда

$$e_p = e_k$$

Как мы знаем, эта фигура равновесия для жидкости будет шар – шаровая жидкая капля или полый пузырь, когда нет никаких посторонних сил, изменяющих фигуру равновесия жидкости. Очевидно, следовательно, в этих случаях поверхность жидкой фигуры, а следовательно, и развивающаяся на поверхности энергия e_k будут наименьшие, так как поверхность шара наименьшая из всех фигур данного объема. К огромному значению этого положения для всей теории кристаллизации я позже вернусь.

О ФОРМАХ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Для жидкости нет никаких других форм энергии, кроме потенциальной и капиллярной. Последняя пропорциональна поверхности жидкости, первая – массы. Капиллярная энергия меняется в зависимости от изменения той среды, с какой жидкость соприкасается.

Благодаря векториальности строения кристалла для кристаллического вещества возможны другие формы энергии, отсутствующие в изотропных телах.

Теоретически здесь мыслимы 4 случая разнородности, неизбежно проявляющихся в различных и своеобразных физических явлениях.

Для того чтобы это было ясно, необходимо обратить внимание на значение для всех явлений физики материи разнородности той среды, в которой происходит данное явление. Впервые Томсон обратил внимание на то, что с помощью идеи разнородности можно дать выражение явлениям так называемой физики частичных сил, или физики материи. На границе соприкосновения двух средин A и B разного состава или разного строения неизбежно развиваются особые силы, если только соприкосновение достаточно тесное. Это могут быть химические реакции, как в опытах Спринга над соприкасающимися кусками S и Pb , подвергнутыми давлению, электрические и гальванические явления на контакте металлов, капиллярные явления на границе жидкости и т.д.

Для кристалла мы имеем точно так же две формы энергии – две группы различных сил: во-первых, внутри кристалла и, во-вторых, на его поверхности.

Однако благодаря векториальности кристалла для каждой из этих форм энергии мы можем различить два случая, которые, очевидно, должны выражаться и, как увидим, выражаются в разных явлениях.

Обратимся сперва к потенциальной энергии. Может быть случай, когда векториальность тела не влияет на эту форму энергии, когда *внутри* тело вполне однородно, т.е. соответственные векторы его параллельны. С другой стороны, возможен случай разнородности потенциальной энергии, когда внутри кристалла появляется граница проявления особых сил. Это будет наблюдаться в том случае, когда (рис. 16) соответственные векторы в разных участках тела A не параллельны. Тогда на границе, отделяющей эти участки с непараллельными векторами может проявляться особая форма энергии, развиваться особые силы. Эту форму энергии я буду называть *векториальной энергией* e_1^2 . Соответственно потенциальную энергию я назову e_1^1 .

Векториальная энергия может наблюдаться исключительно среди кристаллических сил. Подобно поверхностной энергии жидкостей, она развивается на границе, на некоторой площади. Это есть энергия некоторой поверхности.

Точно так же и капиллярная, или поверхностная, энергия кристалла отличается

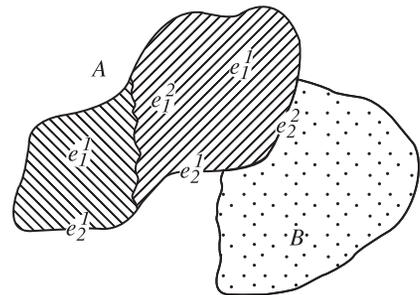


Рис. 16

от поверхностной энергии жидкостей. И здесь векториальность сказывается резко и определенно в том смысле, что получаются разные явления при соприкосновении анизотропного тела (кристалла) с изотропным (жидкостью или газом) и двух анизотропных тел друг с другом. В первом случае разнородность границы зависит от разного химического состава или разного физического состояния соприкасающихся веществ, во втором – она связана сверх того и с разным направлением соответственных векторов в соприкасающихся телах. Поэтому и здесь мы должны различать две разные формы поверхностной энергии: энергию поверхностную, аналогичную капиллярной энергии жидкостей, – я назову ее e_2^1 – и, во-вторых, новую энергию, свойственную исключительно кристаллическим телам, которую я назову *кристаллической энергией* и обозначу e_2^2 .

Таким образом, в конце концов равновесие кристалла будет зависеть не только от тех двух форм энергии, которые свойственны жидкостям, но от четырех форм. Три из этих форм энергии проявляются на границе двух различного характера соприкасающихся тел – e_1^2 (векториальная) на границе двух тел одного состава и одного физического состояния, e_2^1 (капиллярная) на границе кристалла и изотропного тела, e_2^2 (кристаллическая) на границе двух кристаллических тел разного состава или разных физических состояний. Эти три формы энергии тем больше, чем больше площадь ограничения, на которой они могут развиваться.

Совершенно подобно тому, как это наблюдается для жидкостей и для кристалла, должно существовать равновесие между этими свойственными – неизбежно – ему разнородными силами. Все эти силы взаимоуравновешиваются, и, очевидно, по аналогии с жидкостями, мы имеем здесь

$$e_1^1 + e_1^2 = e_2^1 + e_2^2.$$

Среди этих форм энергии есть две, которые могут быть сделаны равными нулю, по нашему желанию. Очевидно, кристалл, находящийся в среде, в которой нет другого кристаллического тела, не будет проявлять кристаллической энергии. Для него

$$e_1^1 + e_1^2 = e_2^1.$$

С другой стороны, в простом многограннике, который до сих пор был объектом нашего изучения, все векторы являются параллельными, следовательно, для него $e_1^2 = 0$ и для него существует то же условие равновесия, какое существует для жидкостей, раз только нет других посторонних сил, его изменяющих. Для него

$$e_1^1 = e_2^1.$$

НЕСКОЛЬКО ПРИМЕРОВ ПРОЯВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ КРИСТАЛЛА

Во всем дальнейшем изложении мы на каждом шагу будем встречаться с проявлением этих различных сил кристаллического вещества. Можно сказать, что все явления кристаллизации, образования двойников и т.п. представляют не что иное, как проявление в кристаллическом веществе сил, аналогичных капиллярным силам и капиллярным явлениям жидкостей.

Однако ввиду существующего до сих пор предвзятого и неверного взгляда на эти явления полезно привести несколько примеров своеобразных свойств поверхностных слоев кристалла.

Одним из характерных свойств поверхности является ее возможная меньшая симметрия. Так, например, кальцит – CaCO_3 – является одним из наилучше изученных веществ и несомненно принадлежит к классу L^33L^2c3P . А между тем на его поверхности возможны полярные векторы (рис. 17). Возьмем плоскость $(10\bar{1}1)$, которая легко получается при ударе, являясь плоскостью спайности. Все векторы, ей параллельные, полярны. Если мы по вектору AB будем проводить иглой черту от A к B и затем по параллельному вектору от B к A , мы увидим, что сопротивление, оказываемое игле в этих двух направлениях вектора, различно. То же самое наблюдается и по другим линиям, например по EF . По измерениям особым прибором склерометром, сделанным Эксерном, имеем отношение BA к AB как 20:25. Отсюда мы заключаем, что векторы, параллельные PP' , на плоскости $(10\bar{1}1)$ кальцита полярны. А между тем кальцит обладает центром симметрии и внутри него полярные векторы не существуют.

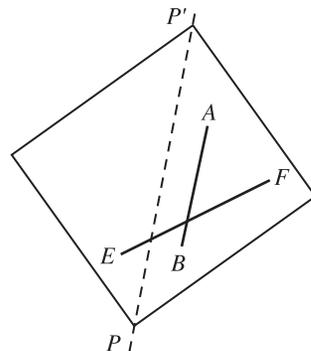


Рис. 17

В иных случаях можно сделать видным различие поверхностных и внутренних слоев кристалла благодаря влиянию, какое они оказывают на кристаллизацию другого тела. Такой опыт был давно сделан Франкенгеймом над кристаллизацией KI на пластинках мусковита. Мусковит, калиевая слюда, кристаллизуется в моноклинической системе и чрезвычайно легко раскалывается на пластинки по $\{001\}$. Йодистый калий кристаллизуется в правильной системе и обычно выделяется в $\{100\}$. Если взять каплю раствора KI и положить ее на пластинку мусковита, то мы получим обычную кристаллизацию: мелкие «кубики» $\{100\}$ KI расположатся на пластинке мусковита, причем их плоскости будут параллельны плоскости $\{001\}$ слюды, а оси L^4 будут ей перпендикулярны. Однако если мы возьмем пластинку слюды, быстро полученную скалыванием по спайности, и на такую свежевзломанную пластинку положим ту же самую каплю раствора KI , то у нас будет получаться совершенно другое явление. Первое время будет выделяться KI в треугольных пластинках, октаэдрах $\{111\}$, и эти октаэдры располагаются так, что их L_3 располагаются перпендикулярно к $\{001\}$ мусковита. Та же пластинка, полежавшая некоторое время на воздухе, или позднейшие кристаллизации капли KI на той же свежевзломанной пластинке дают, как обычно, $\{100\}$ KI и располагаются они на $\{001\}$ иначе по отношению к своим осям. Это явление ясно указывает нам, что свойства поверхностного слоя кристалла и свойства плоскости, взятой из внутренних его слоев, различны.

Для нас не имеют значения попытки объяснить это явление иначе, так как факт остается неизменным. Явление это объясняют тем, что на поверхности $\{001\}$, полежавшей на воздухе, создается невидимая тонкая атмосфера сгущенных газов, и при кристаллизации мы имеем выпадение $\{100\}$ KI на эту гипотетическую газовую пленку, между тем как на свежевзломанной пластинке спайности мы получаем кристаллизацию на твердой слюде. Это

объяснение, однако, опровергается многими данными – оно придумано для данного частного случая и, очень может быть, это разный характер поверхности кристалла по сравнению с его внутренними слоями может быть связан с этим различным свойством поверхности, ее газовой оболочкой. С другой стороны, те явления, которые прежде объяснялись газовыми оболочками – фигуры Мозера, теперь получают совершенно иное объяснение, на котором нет нужды останавливаться. Другое объяснение опыта Франкенгейма заключается в том, что KI полиморфно и что вначале выделяются октаэдры одной его разновидности, а потом кубы β KI. Однако здесь влияние – разное – поверхностных и внутренних слоев остается неизменным, меняется лишь форма его проявления. Оно влияет на появление той или иной полиморфной разновидности. Оставим в стороне все эти гипотезы. Они построены на предположении, что мы имеем здесь дело с единичным, исключительным явлением. В действительности мы имеем ряд аналогичных явлений, и случай с KI входит в целую область проявлений поверхности кристалла.

Возьмем еще примеры из другой области. В начале XIX столетия были открыты оригинальные свойства кристаллического вещества. Плоскости кристаллических многогранников, принадлежащие к разным простым формам, оказались *различного цвета*. Свет, отраженный от них, различно окрашивается. Особенно часто и резко это наблюдается в группе платиносинеродистых соединений. Так, например, платиносинеродистый магний $\text{MgPtCr}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в проходящем свете красный. Он кристаллизуется в квадратной системе и обычно дает плоскости {100}, {110} и {001}. При этом {001} фиолетового цвета, а {100} – ярко-зеленого. Здесь для нас совершенно ясно, что плоскости ограничения кристалла различным образом поглощают свет и, в то время как {110} поглощают желтую часть спектра, плоскости {001} поглощают зеленую и голубую его часть.

В оптических явлениях мы имеем множество проявлений подобного своеобразного проявления поверхностного слоя кристалла. Известен давно один из способов определения показателей преломления света, основанный на отражении света. Согласно закону Брюстера

$$\operatorname{tg} \alpha = n,$$

где α есть угол отражения. Если мы применим этот закон Брюстера к кристаллическим веществам, то окажется, что полярная величина показателя преломления этим путем отличается от показателя преломления, полученного обычным путем преломления. Никакого другого объяснения, кроме влияния поверхностного слоя, его иных свойств, чем внутренних слоев кристалла, мы найти не можем. Есть случаи, когда такое изменение угла α на поверхности наблюдается непосредственно¹. Так, показатель преломления, измеренный по этому методу, в первые минуты на свежевзломанной пластинке антимонита (Sb_2S_3) резко отличается от того, который получается от той же пластинки, некоторое время полежавшей на воздухе². Примеры такого рода явлений могли бы быть сильно увеличены, но и приведенного достаточно для того, чтобы показать, что поверхностный слой кристалла по своим свойствам отличается от внутренних его слоев аналогично тому, что наблюдается для жидкостей.

¹ Это наблюдается не всегда. Так, измерение на плоскости железного блеска (гематит) не указывает влияния поверхностного слоя. См.: *C. Försterling. Neues Jahrbuch f. Miner. B. V. XXV vt., 1908, p. 365.*

² *P. Drude. Annalen d. Phys. XXIV. L., 1888, s. 489.*

О ТРИХИТАХ, КРИСТАЛЛИТАХ И ПЕРВИЧНЫХ ФОРМАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Эта аналогия может быть продолжена еще дальше. Мы имеем в кристаллах и такое влияние поверхностного слоя, которое аналогично пузыристым и пенным структурам жидкости.

В рассмотренных до сих пор случаях мы имели дело с явлениями, аналогичными пленками жидкости, на поверхности их капель и их значительных масс. Теперь обратимся к тем случаям, когда объем твердого тела очень мал по сравнению с его поверхностью, т.е. к твердым телам, аналогичным пузырькам и пленкам жидкости.

Среди них можно наблюдать чрезвычайно характерную деформацию кристаллических многогранников, производимую поверхностными силами и приводящую к образованиям, на вид совершенно отличным от идеальных тел геометрии.

Факты этого рода были замечены очень давно – при первом изучении явлений кристаллизации. Еще в начале XIX столетия Линк¹ и некоторые другие исследователи заметили, что первые формы кристаллов, наблюдаемые под микроскопом, резко отличаются по своей форме от идеальных созданий геометрии и от тех полиэдров, которые служат объектом нашего изучения². При первоначальной кристаллизации получают искривленные и закрученные формы, которые отнюдь не могут быть сочтены многогранниками. В 1860-х годах на эти явления обратил внимание молодой голландский ученый Фогельзанг, высказавший теорию об этих формах кристаллизации как об особых эмбриональных стадиях полиэдров, которые неизбежно проходит каждое кристаллическое вещество (при первоначальных стадиях роста) кристалла. Начавшиеся в это же время петрографические наблюдения под микроскопом доставили огромную массу наблюдений аналогичных своеобразных форм алюмосиликатов и силикатов при первых стадиях кристаллизации магм, в естественных стеклах.

Объяснение Фогельзанга, конечно, должно быть отвергнуто, хотя еще недавно оно возродилось в другой форме в работах Шрена и некоторых других исследователей, о которых мне придется говорить позднее. Но факт, подчеркнутый Линком и Фогельзангом, остается верным. В начале кристаллизации, когда (отношение) e_2^1/e_1^1 неизбежно очень велико, форма выделяющегося твердого тела резко отличается от обычных полиэдров геометрии. Эти первичные микроскопически малые выделения кристаллов были названы *кристаллитами*.

Фогельзанг заметил несколько различных типов подобных образований. Можно назвать *глобулетами* небольшие шарики или шарообразные выделения, которые имеют по разным направлениям в общем аналогичное протяжение. Такие мелкие шарики получают для серы, силикатов, сульфитов,

фосфатов и т.д. Мы увидим потому существование некоторых условий при кристаллизации, благоприятствующих появлению этих образований. Иногда они являются шариками, иногда ближе к эллипсоидам. Наблюдая кристаллизацию этих мельчайших телец, размеры которых являются долями микронов, можно заметить, что при дальнейшем увеличении они превращаются в совершенно правильные полиэдры.

Совершенно другие образования представляют *трихиты*³. Это длинные, вытянутые по одному направлению волоски. Они являются закрученными, перепутанными и иногда чрезвычайно напоминают формы низших организмов, некоторых бактерий. В истории науки были случаи, где некоторые из трихитов фосфорнокислых солей были описаны как разности бактерий... И этим формы при дальнейшем дорастании превращаются в обычные формы полиэдрических кристаллов.

Есть случаи, когда мы можем видеть образование таких трихитов, например, в кристаллизации *серебра*. Серебро кристаллизуется в правильной системе и выделяется обычно в $\{100\}$, вытянутых по одному направлению. Наблюдая кристаллизацию серебра, выделяющегося разложением его солей, Леман мог констатировать, что вначале получается совершенно правильная форма натянутого узкого параллелепипеда, отвечающего $\{100\}$, а затем он на глазах наблюдателя движется, искривляется и превращается в трихит. Комки таких изогнутых кристаллов серебра нередко получают и в природе.

Аналогичные образования можно заметить не только для серебра, но и для других веществ, причем, иногда под влиянием поверхностного натяжения, не только происходит закручивание трихитов, они даже разламываются и отдельные части их разлетаются⁴.

Что представляют собой эти странные кристаллические образования? Отчего они отличаются так резко от обычных форм кристаллических полиэдров? Причем надо иметь в виду, что *трихиты* представляют не случайное явление. Едва ли есть вещество, которое их не дает⁵.

Легко убедиться, что они являются образованиями, аналогичными *пузырькам* жидкости, мыльным пленкам. Как здесь, так и там отношение областей e_2^1/e_1^1 *очень велико*. Тонкий слой с внутренней потенциальной энергией является слишком слабым, чтобы проявить свою энергию, и форма обуславливается при осуществлении равенства

$$e_2^1 = e_1^1$$

поверхностной энергией кристалла. Изменение температуры, сказывающееся различно на поверхностном и на внутреннем слое кристалла, еще более увеличивает эти различия, вызывает сложные причудливые образования этих кристаллических пузырьков. Можно убедиться, что и внутри трихитов и внутри глобулитов мы имеем пространство, заполненное воздухом, газами, жидкостью, иногда пустое. При наблюдениях над трихитами они показывают нам, что они особенно легко образуются в связи с пузырьками воздуха или газа, находящегося в жидкой среде, в которой идет кристаллизация, – это очень резко видно, например, по опытам Лемана при кристаллизации стиффиновой кислоты в бензоле⁶. Прямые наблюдения Бючли⁷ указывают, что кристаллиты нередко образуют полые пузырьки, стенки которых состоят из глобулита, и от них имеются все переходы к глобулитам⁸. Едва ли строение

самих глобулитов иное⁹. Отсюда понятны их изгибы и искривления. Для того чтобы такие движения происходили, достаточно иметь тонкий слой с энергией e_1^1 по сравнению с областью e_2^1 , чтобы объяснить все эти явления (рис. 18). Мы знаем, что и в жидкостях тонкие пленки, захваченные между проволоками, образуют своеобразные искривленные поверхности, всем известные в опытах Плато.

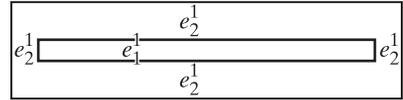


Рис. 18

В первые стадии кристаллизации трихиты и глобулиты – кристаллические пузырьки – получаются очень часто, но и позже мы имеем резкое и яркое проявление поверхностного натяжения в деформации больших, образовавшихся многогранников. Мы вернемся к рассмотрению этих явлений, когда будем говорить о вицинальных плоскостях и о скульптурах на кристаллических гранях. Образование таких пузырьчатых структур в первых стадиях кристаллизации имеет огромное значение в архитектонике кристалла, так как оно вызывает движение по волосным каналцам.

ПРИМЕЧАНИЯ

- ¹ Link. Annalen d. Physik. XLVI. L., 1839, p. 258. *Ezo же.* Ueb. d. Bildung fester Körper. B., 1847.
- ² Литература о трихитах – см.: Fischer. Ср.: Vogelsang. Die Krystallitens üb. von Zirkel.
- ³ Ср., например: Bütschli. Untersuchungen über Strukturen. L., 1898, s. 86.
- ⁴ O. Lehmann. l.c. I, 1888, s. 366–367.
- ⁵ O. Lehmann. l.c. I, 1888, s. 357 и сл.
- ⁶ O. Lehmann. l.c. I, 1888, s. 357–358.
- ⁷ Bütschli. Untersuchungen üb. Strukturen. L., 1898. Любопытно строение *требелонита*, где канал внутри ясно виден. См.: Van Galker. Zeitschrift für Krystallography.
- ⁸ Бючли доказал, что полые пузырьки, размеры которых не превышают немногих микронов (для инулина – 1–2 μ), образованы «глобулитами», однако эти образования уже представляют более сложные тела, связанные со сферокристаллами. О пузырьчатых образованиях при кристаллизации см.: Bütschli. l.c., p. 116 (для CaCO₃ пузырьки иногда мельче 0,5 μ).
- ⁹ Ван Беммелен (Van Bemmelen. Zeitschrift f. anorg. Chemie. XVIII, H., 1898, s. 17) считает образование глобулитов характерным признаком аморфного состояния материи. Но аморфное тело состоит из жидкости и твердого тела. Может быть, глобулит представляет каплю жидкости, переполненную твердыми мельчайшими частицами.

НЕСКОЛЬКО ОБЩИХ ЗАМЕЧАНИЙ О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА

Итак, поверхность кристалла изменена так же, как поверхность жидкости. Она может не только проявляться в изменении величины и характера наблюдаемых физических явлений, но и в изменении формы получающегося тела.

Эти поверхностные силы кристалла могут проявляться чрезвычайно резко в движениях, происходящих при росте кристалла совершенно так же, как в движении проявляются поверхностные силы жидкости. Позже мне придется коснуться этого явления. Но уже теперь достаточно остановиться на одном-двух примерах. Возьмем протокатехиновую кислоту, кристаллизующуюся в моноклинической системе в классе L^2 . Капля водного раствора этой кислоты, наблюдаемая под микроскопом, скоро покажет выделение иглистых кристаллов. Эти иглистые кристаллы будут двигаться, копошиться, как черви, – они

передвигаются и переносятся теми сложными соотношениями, какие наблюдаются при данных условиях между свойственными им энергиями – e_1^1 и e_1^1 .

Другим примером может служить мягкий олеиновокислый аммиак. Если кристалл этого тела разрезать в растворе, то каждый из них сейчас же приобретает прежнюю форму кристалла, находящиеся вблизи сближаются, становятся параллельными, сливаются в один однородный большой кристалл².

Эти движения, вызываемые поверхностной энергией, в грандиозных размерах проявляются при *кристаллизации*. Мы увидим различнейшие их проявления. Один из наиболее точных экспериментаторов в области исследования капиллярности жидкостей Ван Менсбругге (1894), которому мы обязаны многочисленными изящными опытами, выясняющими свойства поверхностной пленки жидкостей, ставил вопрос, имеют ли твердые вещества поверхностное натяжение, и пришел к отрицательному результату, ибо он показал, что твердые тела никогда не принимают формы с минимальной поверхностью³. А в это время уже десятки лет изучались те явления, которые тщетно искал Ван Менсбругге в неподходящей для такого исследования области, и только научная рутина мешала ученым видеть и понять те явления, которые они, не вдумываясь, по привычке, относили в другую область ведения, не относящуюся к области капиллярных явлений⁴. В области кристаллизации мы имеем огромную область явлений, представляющих в чистом виде проявление капиллярных свойств твердого тела⁵. Аналогия кристаллизационных явлений с капиллярными свойствами жидкостей давно носилась в умах натуралистов, но точно и строго исследована не была⁶.

Но, прежде чем перейти к изложению этих явлений, я хочу сказать еще несколько слов о поверхностном слое кристалла.

Как велика толщина этого слоя? Как велика область проявления e_2^1 ? Исходя из теоретических положений, связанных с представлениями о молекулярной структуре твердых тел и характере ребер при соприкосновении твердых пленок, Бриллюэн пытался вычислить толщину этого слоя. Из его соображения следует, что поверхностная пленка кристалла в несколько раз толще поверхностной пленки жидкостей. И все же она очень мала – так как мы наблюдаем кристаллы, которые во много раз тоньше длины волны самых коротких волн света. Некоторые кристаллы золота или NaCl видны только в ультрамикроскоп, способны к броуновским движениям, т.е. двигаются под влиянием молекул жидкости. Толщина в слое e_2^1 должна измеряться тысячными долями микронов! В последнее время появился ряд работ над оптическими и магнитными свойствами коллоидальных жидкостей. Эти работы приводят в некоторых случаях к почти несомненному выводу, что эти коллоидальные жидкости состоят из мельчайших анизотропных частиц, подверженных броуновскому движению и выходящих иногда за пределы видения ультрамикроскопов и окружающих их жидкостей. Эти частицы могут быть меньше 2–3 μ , т.е. меньше 0,000003–0,000002 mm. Пленка слоя с e_2^1 , их покрывающая, должна быть еще во много раз меньше – даже их. Эти мельчайшие частички представляют собой плоские пустые внутри трихиты!

Другой вопрос, который невольно ставится перед нами, есть вопрос о характере этой поверхностной пленки кристалла. Деформации, ею производимые, образование трихитов и многочисленные другие явления, с которыми мы позже ознакомимся, ясно доказывают, что эта пленка *давит* на многогран-

ник. Мы найдем и простое объяснение этому явлению. Но, если она давит на многогранник, она не может быть простой пленкой кристаллического твердого тела. Как известно, для поверхностной пленки жидкостей многочисленные опыты, между прочим, Плато и Ван Менсбругге указали, что ее свойства не совсем свойства жидкости. По сравнению с жидкостью она как будто бы обладает свойствами *твердого* тела. Любопытно, что для пленки кристалла мы обратно получаем как будто некоторые свойства *жидкости*. Опыты Бейльби⁷ показали для кристаллов золота и других металлов, что эти пленки как будто бы обладают *текучестью*, т.е. свойством жидкостей. Проявление того же явления мы увидим и на других кристаллических веществах.

Физическое состояние этой точки поверхностной пленки жидкости и твердого тела – *особое*. Очень может быть, что она представляет собой своеобразную смесь разных физических состояний материи газа – жидкости, газа – твердого тела, жидкости – твердого тела. Но нельзя не отметить один признак в свойствах этой пленки: каково бы ее строение ни было, она обладает ясно выраженной *анизотропностью*, свойства ее по разным направлениям различны. Характер ее текучести и ее натяжений, если мы будем этим путем объяснять ее свойства, подчиняется ее элементам симметрии.

Может быть, в тесной связи с этим должны быть поставлены некоторые явления, которые указывают на особый *химический* характер этой поверхностной пленки. Опыты Гобера и Андреева указывают, что химический состав поверхностных слоев кристалла как бы отвечает твердым растворам, если кристалл выделяется из среды, содержащей постороннее тело. Я вернусь ниже к этому явлению, но весьма возможно, что слой с e_2^1 отличается и химически от остального кристалла, давая смесь газа или жидкости (раствор) в данном кристаллическом теле.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ О. *Lehmann*. Zeitschrift für Krystallographie X. p. 331. Его же. Molekularphysik. I.L., 1888, p. 73.

² О. *Lehmann*. I. с. *, ср. *F. Vallerant*. Cristallographie. P., 1909, p. 13–14.

³ См.: *Van Mansbrugge*. Bulletin de l'Acad. de Sc. de Belgique. XXVII, Br., 1894, p. 884.

⁴ Странным образом, эта связь давно была ясна в фантастических спекуляциях натурфилософов. См., например: *Cr.G. Von Buquoy*. Jsis, XVI, 1824, p. 1068 и сл.

⁵ Философы, касавшиеся этих вопросов, давно допускали существование в твердой среде сил, аналогичных капиллярным. См., например: *M. Cournot*. Traité de l'enchain. des idées fondom. I. P., 1861. p. 248.

⁶ См., например: *A. Schrauf*. Lehrbuch d. physical. Mineralogie. I, p. 27. *Лубих*. Письма о химии...

⁷ *Beliby*. Proceeding of B. Soc. LXXII. L., 1903, p. 218–226. Ср. раньше: *Faraday*. Q. Journal of Sc. XXI, p. 392.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ (МЕТОДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ)

В основе всего нашего исследования кристаллов должно быть поставлено изучение получения кристаллических тел*. Мы должны, с одной стороны, изучить *условия*, при которых получаются кристаллы, во-вторых, форму выделяющихся тел и, в-третьих, зависимость этой формы от условий кристаллизации.

* Здесь и далее l.c. (loco citata) – в упомянутом месте (лат.).

Мы будем называть *кристаллизацией* получение какого-нибудь вещества в анизотропном состоянии, в виде отдельных многогранников или их сростков. Тела, выделяющиеся при кристаллизации, представляют форму равновесия твердого анизотропного вещества под влиянием свойственных ему молекулярных сил, его форм энергии. Получаемый при кристаллизации кристалл аналогичен капле или пузырьку, или пенистой структуре жидкости, получающейся при ее выделении под влиянием ее молекулярных сил.

Наиболее простые явления наблюдаются при кристаллизации одного какого-нибудь химически чистого, химически однородного тела. При совместной кристаллизации нескольких различных химических тел явления усложняются, но законы такой кристаллизации могут быть узнаны, исходя из законов кристаллизации химически чистого тела. Мы остановимся сперва на кристаллизации химически чистого тела.

Это химически чистое тело может быть определенным химическим соединением или какой-нибудь формой твердого раствора. При кристаллизации последних удобно пользоваться некоторыми выводами, получаемыми при изучении условий кристаллизации нескольких химических тел. Поэтому мы остановимся на наиболее простом случае – *кристаллизации одного определенного химического соединения*.

Явления кристаллизации представляют собой одну из самых древних частей кристаллографии. Еще в эпоху науки классического мира, во всяком случае в эпоху эллинистической цивилизации, в первые века до и после Р.Х., изучались явления кристаллизации во время манипуляций тогдашней алхимии. Это был один из любимых методов очищения вещества. Эта традиция древней алхимии целиком вошла в европейскую алхимию средних веков, и в работе псевдо-Гебера, неизвестного ученого XIII или XIV столетий, *были даны* правила кристаллизации вещества из растворов и сублимацией¹. В начале эта кристаллизация считалась изменением воды, но уже в XVI веке здравый ум Бернара Палисси дал ей правильное толкование². В течение долгих веков был забыт огромный материал и уже перед химической революцией Лавуазье правила кристаллизации были тщательно и точно обоснованы. Достаточно сравнить указания какой-нибудь хорошей химии до Лавуазье, например в трактатах Валлерия³ или Бомэ⁴, для того, чтобы убедиться, как много мы обязаны этим старинным векам научного развития и как много было сделано синтетической работы мысли XVIII столетия, сведшей хаос наблюдений к немногим точным и ясным рамкам. В XVIII веке выяснилось несколько новых способов кристаллизации. В ряде опытов сперва Мацини⁵, потом на своих лекциях Руэль⁶, потом Гринько доказали, что из сплавов можно получать кристаллы того же рода, какие давно были известны из растворов. В XVIII веке этот новый метод вызвал ряд работ⁷. Наконец, в конце века работы Леблана и русского академика Ловица выяснили некоторые из основных черт кристаллизации солей, о которых нам придется позже коснуться подробнее. В общем в течение всего XIX столетия, несмотря на множество отдельных наблюдений и скоплений эмпирического материала, мы мало подвинулись против данных, собранных этими работами. Лишь в последнее время начал получаться новый материал, благодаря попыткам теоретического освещения происходящего процесса.

Сколько можно судить, не будет неправильным высказать положение, что *кристаллы образуются всегда в момент образования твердого тела*. Однако мы не можем теперь вполне безошибочно утверждать и обратное положение, а именно, что *in statu nascendi** всегда выпадает твердое тело в кристаллах. Многочисленные коллоиды как будто противоречат этому выводу, хотя весьма вероятно, что коллоиды представляют смесь тел разного химического состава или разного физического состояния – смесь твердого вещества с жидкостью, и твердое тело находится в них в виде мельчайших кристаллов.

Как бы то ни было, все методы получения кристаллов основаны на получении твердого вещества *in statu nascendi*. При этом для получения более или менее хорошо образованных кристаллов выработаны некоторые приемы, определяющие условия кристаллизации.

Кристаллы получают: 1) из растворов, 2) путем химических реакций, 3) из жидкостей (расплавленного состояния), 4) из газов (сублимаций), 5) из твердого состояния путем молекулярной перегруппировки, 6) путем электролиза. Из всех этих способов кристаллизации наиболее обычно получение кристаллов из растворов и путем химических реакций. Остальные методы употребляются изредка, в строго определенных частных случаях.

Рассмотрим эти методы кристаллизации в отдельности.

1. Кристаллизация из растворов. Как растворитель употребляют H_2O , растворы других солей в воде, органические жидкости, как спирты, кислоты, ацетон, эфир, сероуглерод и т.д. Изменение состава жидкости, как увидим, оказывает резкое и определенное влияние на форму и характер выделяющихся кристаллов. Точно так же влияет и форма сосудов – вековой практикой выработалась форма *кристаллизаторов* – плоских, низких стаканов с очень большой поверхностью испарения.

Можно различать четыре различных приема кристаллизации из растворов⁸: 1) кристаллизацию путем понижения температуры, 2) кристаллизацию испарением, 3) кристаллизацию поверхностным натяжением (эффлорезуэкции), 4) кристаллизация из пересыщенного состояния.

При кристаллизации по способу 1 кристаллы выпадают при понижении температуры, так как они более растворимы при высокой, чем при низкой. В некоторых случаях, особенно для более сложных твердых соединений и для так называемых молекулярных, это единственный способ кристаллизации, так как при испарении раствора они не выделяются. Но этот способ кристаллизации применим и к обычным солям, так, например, KNO_3 (или $NaNO_3$) выкристаллизовываются этим путем из водных растворов. При кристаллизации такого рода замечено, что выпадают гораздо большие кристаллы при *медленном* охлаждении, поэтому нередко охлаждают растворы в нагретых ваннах значительных размеров, где медленно охлаждаются значительные массы жидкостей, или ставят сосуды охлаждаться в пространства с уменьшенным лучеиспусканием.

При кристаллизации испарением можно различить два совершенно разных приема: или испарение происходит при изменчивой температуре, например при обычной обстановке лаборатории (комнатной температуре), или испарение идет при постоянной температуре. Первый прием вполне совпадает

* На месте (лат.).

с первым типом кристаллизации из растворов. Уже давно было замечено, что кристаллизация при постоянной температуре дает наилучше образованные кристаллы, почему уже исследователи XVIII столетия старались поставить опыт в эти условия – кристаллизовали в глубоких погребах, в которых температура не меняется. Теперь с этой целью употребляют термостаты, позволяющие кристаллизовать при низкой или высокой температуре. Температура влияет очень сильно, и продукты при высокой и при низкой температуре нередко различны.

Для получения хороших кристаллов, лишенных вичинальных плоскостей, важно регулировать и испарение. Этого достигают поглощением H_2O серной кислотой или фосфорным ангидридом, кристаллизацией в эксикаторах. Например, только так мог получить хорошие кристаллы $(NH_4)_2MgSe_2O \cdot 6H_2O$ Теттон⁹. Очень вероятно, что здесь имеет значение не только испарение, но и предупреждение поглощения воды раствором, т.е. уменьшение его пересыщенности.

Испарением могут получаться нередко огромные хорошо выкристаллизованные тела, например αS из сероуглерода или лимонной кислоты из воды.

Разные явления происходят при кристаллизации в *спокойной* или в *движущейся* среде. Вначале считали, что наилучше образованные кристаллы получаются в спокойной среде¹⁰ медленной кристаллизацией. Но это далеко не так. Так, например, сера, кристаллизуясь из сероуглерода, плавает и вращается на поверхности жидкости и дает прекрасные кристаллы. Оказывается, что наилучше образованные полиэдры получаются *при вращении* растущего кристалла. С этой целью кристалл привешивают на нити или проволоки и подвергают более или менее быстрому вращению с помощью часового механизма. Этим путем некоторые вещества, например квасцы или моровская соль, дают идеально правильные многогранники. Явления эти находят, как увидим, ясное объяснение в явлении кристаллизационных токов¹¹.

При кристаллизации из растворов нередко необходимо применять разные приемы для того, чтобы не дать деформироваться растущему кристаллу под влиянием дна сосуда. Для этого кристалл подвешивают на тонкой платиновой ните, нитке или волосе, например квасцы, соль и т.п. С той же целью иногда возможно кристаллизовать в камедообразной среде, где кристаллы висят в жидкости и образуются идеально правильно, подобно тому как получаются капли жидкости в форме шариков в несмешивающейся с ней жидкости одного с ней удельного веса. Такая кристаллизация очень хорошо идет, например, для сахара, выделяющего кристаллы, растущие в маточном, густом растворе сахара. Того же можно достигать прибавлением камедообразных веществ, гуммиарабика и аналогичных тел к кристаллизующемуся раствору. Однако в этом случае, как увидим, форма кристаллизации большей частью меняется и получаются оригинальные сростки.

Несколько иной характер носит техника кристаллизации из растворов при высокой температуре. Здесь кристаллизуют в платиновых тиглях, причем наиболее обычная кристаллизация – путем охлаждения температуры. Так, например, прекрасно образованные кристаллы получаются из фосфорнокислых солей. При сплавлении H_2NaPO_4 , переходящего в $NaPO_3$, легко растворяются различные вещества, например TiO_2 , выпадающие при застывании в микроскопических, но хороших кристаллах. Их выделяют из сплава его растворе-

нием в слабой кислоте. NaPO_3 можно заменить KPO_3 , Na_2WO_4 , K_2SO_4 и т.д. Те же приемы употребляют и для кристаллизации испарением. Так, алюминаты, например MgAl_2O_4 , или окислы, например Al_2O_3 , легко растворимы в V_2O_3 . При нагревании до 800°C V_2O_3 летит и кристаллы данного тела выпадают, как при испарении из водного раствора.

Во всех этих случаях одним из условий, мешающих получению хороших кристаллов, является чрезвычайно легко – для некоторых веществ – достигаемая большая *пересыщенность* растворов, т.е. способность их сохраняться долгое время без кристаллизации. Для получения хороших кристаллов при указанных условиях надо бороться с пересыщенностью раствора, так как иначе начинается – при взрывчатом прекращении пересыщенности – массовая кристаллизация, не дающая хороших полиэдров. Это достигается тем, что в раствор вносят готовый небольшой кристалл того же вещества или ставят опыт в условия оптимума появления центров кристаллизации.

Однако можно воспользоваться пересыщенностью и для получения хороших кристаллов. Некоторые исследователи (например, проф. Вульф) даже пользуются этим методом, придавая ему исключительное значение. Вещество (например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) растворяется в количестве некоторого пересыщения, раствор затем герметически закрывается, ставится в термостат при неизменной температуре и в него кладутся зародыши. Эти зародыши дорастают при указанных условиях, постепенно переводя раствор из пересыщенного в насыщенный при данных условиях состояние.

Особняком должна быть поставлена кристаллизация *эффлоресценцией*¹² – из тонких пленок жидкости*. Как мы увидим, эта кристаллизация играет огромную роль в технике обычного процесса. Она происходит *вне* раствора и является третьим способом выделения тела из раствора. В наружном поверхностном слое раствора идет усиленное выделение твердого вещества (кристаллизацией) – образование твердой пленки – вследствие того, что капиллярная константа жидкости уменьшается при растворении вещества. Следовательно, при кристаллизации вещества в поверхностном слое энергия системы уменьшается. Интересные опыты Рамадена¹³ доказали, что, снимая образующую пленку кристаллов, можно нацело удалить вещество из раствора. Кристаллизация эффлоресценцией всецело основана на этом же самом принципе.

Явления эффлоресценции вышли в настоящее время из круга интереса физико-химиков и кристаллографов. Однако уже в XVIII веке при зарождении этих областей знаний они обратили на себя внимание. Физикохимики XVIII века колебались в оценке их значения. Значительная часть явлений эффлоресценции была отнесена в область так называемых тогда «вегетаций» (*vegetatio*), но уже Валлерий указывал на связь их с явлениями кристаллизации, с сублимацией¹⁴.

Явление эффлоресценции может наблюдаться в различной форме. С одной стороны, происходит кристаллизация в поверхностном слое раствора, которая должна быть отделена от кристаллизации, идущей на дне или внутри жидкой массы. Этим путем, как мы увидим, получают нередко особенные формы кристаллических полиэдров.

* Этим объясняется известное каждому кристаллографу явление, что кристаллизация очень часто начинается на поверхности жидкости и кристаллы плавают на ней и при этом растут.

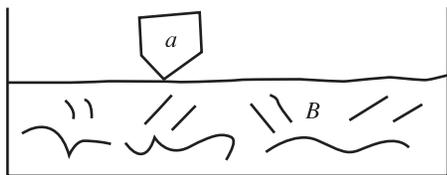


Рис. 19

С другой стороны, когда происходит эффоресценция в соответственном виде – кристаллизацией в тонких капиллярах или пленках. Такая кристаллизация происходит, например, на стенках пористых сосудов, из которых выделяются густые растворы солей, например NaCl . На стенах зданий из кирпича идет такая кристаллизация солей,

например NaNO_3 , из шлаков выкристаллизовывается, например, в купферштейне таким путем медь.

Любопытную форму такой кристаллизации представляет эффоресценция из растворов, например NaNO_3 (рис. 19). Из густого раствора *B*, переполненного кристаллами, идет рост вне раствора, в воздухе, причем получаются прекрасные многогранники *a*. К этому явлению я еще вернусь.

Другой способ кристаллизации представляют *кристаллизация при замерзании жидкого состояния* данного тела. Кристаллы выделяются в момент выпадений твердого вещества. Этот процесс мы наблюдаем всюду при замерзании воды. И здесь процесс идет различно в зависимости от того, имеем ли мы дело с подвижной или неподвижной жидкостью. Озерный лед – в огромных природных сосудах с нетекучей водой – состоит из длинных призматических кристаллов, длинные оси которых поставлены перпендикулярно застывающей поверхности озера, тогда как на реке кристаллизация идет неправильно и форма выделяющихся кристаллов воды иная.

Кристаллизация из сплавов употребляется главным образом для металлов. При этом можно различить разные приемы кристаллизации. С одной стороны, кристаллизуют весь сплав, целиком, и затем исследуют его строение под микроскопом. Для этого употребляются особые металлографические микроскопы, приспособленные к отраженному свету. Метод этот получил очень широкое применение благодаря развитию металлографии, причем особенно широкое значение он имеет при кристаллизации сплава из нескольких металлических компонентов. В получаемых реакциях сложных химических равновесий при этом нередко получают кристаллы соединений, обычно не образующиеся. Мы находимся здесь на границе кристаллизации путем химических реакций.

Другой метод заключается в получении отдельных кристаллов, первоначально выделяющихся. Кристаллизуют в тиглях, нередко в гессенских. Сплав, несколько перегретому, дают застыть и ждут, когда сверху получится корка вещества. В таких случаях на стенках и на дне тигля идет рост кристаллов, а внутри его находится расплавленная жидкая масса того же тела. Как только корка *A* образовалась (рис. 20), ее быстро протыкают, выливают жидкость и собирают кристаллы, осевшие на дне или на стенках сосуда. Так легко получить кристаллы Bi , Sb , PbS , S , H_2O и т.д.

Совершенно ясно, что этот метод кристаллизации вполне аналогичен выделению из раствора *при охлаждении*. Разница заключается здесь лишь в неизбежности удаления жидкости.

Эта аналогия может быть продолжена дальше. Маркс¹⁵ описал *кристаллизацию из сплава, аналогичную эффоресценции*. Расплавляя осторожно

уксуснокислый натр, он получил при охлаждении жидкость, которая сверху начала покрываться тонкой пленкой нового образовавшегося соединения (безводной уксуснокислой соли натрия). В этот момент *внутри* жидкости начинают появляться отдельные кристаллы, которые мгновенно дорастают до конца, и в конце концов получается оригинальный сферический сросток, ограниченный одинаковыми гранями кристаллов.

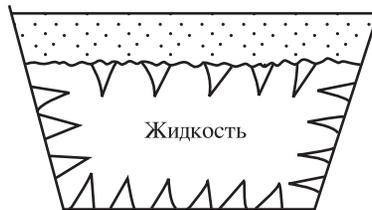


Рис. 20

Несомненно, лишь малая разработанность методов работы плавления мешает нахождению дальнейших аналогий с явлениями кристаллизации растворением.

Третий способ представляет выделение кристаллов *сублимацией* – кристаллизация из газообразного или парообразного состояния¹⁶. Эту кристаллизацию мы точно так же постоянно наблюдаем в форме снега. При химических манипуляциях мы очень часто имеем дело с процессами подобного рода.

Сублимация может вестись приемами разного рода. С одной стороны, кристаллизуют испарением при обычном давлении и 2) при уменьшенном давлении в разреженном пространстве. И в том и в другом случаях возможна сублимация жидкого и сублимация твердого тела. Кристаллизация воды сублимацией или кристаллизация иода или камфоры представляют два примера кристаллизации первого рода испарением жидкости и твердого тела. Кристаллизация сублимацией такого рода не имеет большого применения, гораздо большее значение имеет сублимация под уменьшенным давлением. Кристаллические полиэдры некоторых металлов, например Zn или Cd, могут быть получены только этим приемом. Такую кристаллизацию производят в запаянных толстостенных трубках, из которых выкачан воздух. В один конец трубки кладется расплавленный металл, конец этот затем опускается в баню (из какого-нибудь металла или жидкости), имеющую температуру несколько ниже температуры плавления кристаллизующего тела. При продолжительном нагревании происходит медленная сублимация под уменьшенным давлением, и в холодных частях трубки происходит оседание кристаллов металла.

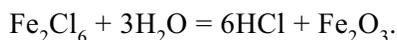
Еще меньше практического значения – вследствие технических трудностей – имеет кристаллизация путем молекулярной перегруппировки твердого тела того же самого химического состава. Но важно то, что и в этом случае мы наблюдаем совершенно те же самые явления, какие получаются при других способах кристаллизации. Такая кристаллизация связана с переходом одной полиморфной разновидности тела в другую, устойчивую при данных условиях температуры и давления. Так, например, из расплавленного состояния кристаллизуется в виде длинных тел красноватая моноклиническая β-сера. Оставленная лежать при обычной температуре, эта сера меняется. Длинные темные иглы мутнеют и желтеют – переходят в ромбическую α-серу. Легко убедиться, рассматривая такие иглы под микроскопом, что эти иглы превратились в агрегат ромбических пирамидок α-серы, состоящий из комбинации двух сфероидов и образованных гладкими, блестящими гранями. Для HgI₂, Al₂SiO₅ и т.д. мы нередко наблюдаем ясно выраженный тип кристаллизации того же рода.

Переходим теперь к одному из наиболее обычных и важных приемов кристаллизации – *кристаллизации путем химических реакций*. Можно сказать без-ошибочно, что во всех тех случаях, когда при химических реакциях выпадает твердое тело не в форме коллоида, оно дает нам явление кристаллизации. А между тем для коллоидов является в настоящее время несомнительным, что мы имеем в них сложные гетерогенные системы, отдельные части которых очень мелки и твердая составная их часть, зернышки или мицеллы состоят из кристаллов. Не касаясь этого, все еще не выясненного вопроса, можно утверждать, что во всех случаях образование химическим путем не коллоидального тела получается кристаллизацией.

Среди таких химических реакций есть несколько выработанных вековой практикой получения кристаллов, которые иным путем не получаются, так как не переходят в растворы, не сублимируют и не расплавляются без разложения.

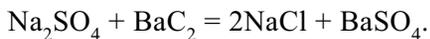
Можно выделить несколько наиболее выдающихся методов получения кристаллов. На первом месте должна быть поставлена *магматическая кристаллизация*, о которой я уже упоминал, когда говорил о кристаллизации металлов. В магматической кристаллизации химические реакции идут в сплавах, расплавленных жидких массах; характер реакций сильно меняется при изменении состава магмы и внешних условий ее кристаллизации. Наиболее обычно применение этого рода химической кристаллизации к силикатовой и алюмосиликатовой магме, в значительной степени благодаря значению, какое имеют подобные синтезы в минералогии и петрографии. Эту кристаллизацию производят в тиглях платиновых или графитовых и достигают высоких температур до 1800° или с помощью особых газовых печей или печей электрических. При такой кристаллизации необходимо достигать медленного охлаждения, причем значительная часть кристаллизации идет в твердой или полутвердой среде. Замечено, что особо хорошие кристаллы происходят в присутствии в магме некоторых веществ, как, например, небольших количеств, долей % WO_3 , или фтористых соединений. Эти тела играют роль *минерализаторов*, способствующих ходу химической реакции и выпадению твердого тела в кристаллическом, а не коллоидальном состоянии. Роль эта нам неясна – она имеет аналогию с катализаторами химии, но отличается от последней тем, что в результате действия минерализаторов получается не усиление химического процесса, но процесса роста твердого тела. В магмах получаются разнообразнейшие алюмосиликаты или силикаты, например $K_2Al_2Si_4O_{12}$, $Na_2Al_2Si_2O_8$, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, и другие тела, как SiO_2 , $FeFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$ и пр.

Наряду с таким выпадением из жидкого состояния должны быть поставлены химические процессы кристаллизации, идущие в газообразной среде или в присутствии газообразных тел. Это так называемый *пневматолитический процесс* кристаллизации. Кристаллизацию этого рода производят в завинченных платиновых или стальных трубках или в трубках из толстого тугоплавкого стекла в тех случаях, когда работают при реакциях, идущих при большом давлении. Когда нет надобности употреблять давление, используется взаимодействие паров, например так происходит кристаллизация окиси железа и других окислов при действии паров воды на галоидные соединения тех же металлов:



Это был один из первых случаев минерального синтеза, получения природного минерала, сделанный в начале XIX столетия Гей-Люссаком в Париже. И для пневматолитических реакций резко сказывается роль минерализаторов. Такую роль надо приписать фтористым телам, так как присутствие небольших количеств фтористого тела, не входящего в состав кристаллов, способствует хорошей кристаллизации.

Третьим обычным приемом кристаллизации путем химических реакций является *получение из растворов нерастворимых соединений*, например получение BaSO_4 из водных растворов. В этом случае реакция идет благодаря двойным разложениям, например



Реакции этого рода очень обычны, и для получения хороших кристаллов необходимо только вести ее очень медленно путем диффузии. Поэтому при таких кристаллизациях употребляют двойные сосуды (рис. 21), один из которых не доходит до конца другого. В сосуд *A* вливают слабый раствор одного тела, например BaCl_2 , в сосуд *B* – другого, например Na_2SO_4 , а над ними в *C* помещают чистый растворитель. Сосуды лучше употреблять очень высокие. При медленной диффузии на стенках выпадают мелкие кристаллы нерастворимого соединения.

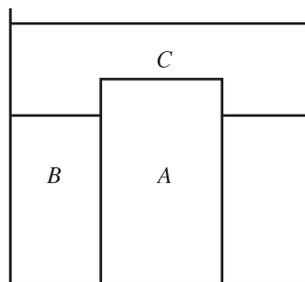


Рис. 21

Кристаллизации этого рода длятся очень долго – идут месяцами, и в результате получаются кристаллы хорошо образованные, хотя большей частью и мелкие. Кристаллизация этого рода была впервые установлена в первой половине XIX столетия Древерманом и Беккерелем. Методы эти были позже усовершенствованы Гинье и др.¹⁷ Опыты этого рода можно варьировать и ускорять процесс, так, например, де Шультен¹⁸, диффундируя по каплям H_2SO_4 в растворе BaCl_2 в HCl , получал кристаллы BaSO_4 в течение нескольких дней.

Нельзя не упомянуть еще об одном способе кристаллизации – *расстекловыванием*. Реакция идет медленно, путем разложения при высоких температурах стекла на более простые соединения. Для этого стекло нагревают продолжительное время при температуре ниже его плавления. Аналогичны и некоторые другие химические разложения, в которых твердое вещество выделяется в кристаллах, не переходя предварительно в жидкое или газообразное состояние, названные Соколовым¹⁹ сухой кристаллизацией. Они составляют переход к кристаллизации электролизом.

Несомненно, кроме этих способов кристаллизации путем химических реакций, возможны и другие, более сложные, например кристаллизация при диссоциации каких-нибудь тел, кристаллизация или перекристаллизация солей при потере кристаллизационной воды и т.д. Но во всех этих случаях общий характер процесса остается неизменным.

Последний метод кристаллизации – *кристаллизация путем электролиза*²⁰. Она связана с переносом вещества благодаря электричеству, электрическому току. Можно вести ее двумя способами: кристаллизацией на электродах при

электролизе жидкости, например растворов, и кристаллизацией при химических реакциях в растворах благодаря образованию паров веществами, входящими в реакцию. Первым путем чрезвычайно часто образуются кристаллы (главным образом дендриты) металлов, например Zn при электролизе подкисленного H_2SO_4 раствора $ZnSO_4$. В зависимости от силы тока и от крепости раствора характер продукта меняется.

Второй способ был разработан в середине XIX века Беккерелем, хотя уже давно наблюдались отдельные, относящиеся сюда случаи. Он связан с кристаллизацией металла в присутствии другого металла, так, например, Pb выделяется в кристаллах на палочке Zn, опущенного в растворах уксуснокислого свинца, или Jn на палочке Sn, опущенной в раствор $SnCl_4$, подкисленный HCl. Реакция, которая при этом идет, очень сложная, но она сводится более или менее просто на процессы электролиза.

В явлениях кристаллизации электролизом чрезвычайно характерно, что кристаллы выделяются в определенных местах на одном из электродов. Причина этого не является столь простой, как кажется, так как и при кристаллизации из растворов в сильном электрическом поле на катоде (например, S из CS_2) кристаллы не выделяются²¹.

Итак, сводя вместе результаты нашего обзора, мы видим, что:

1. Кристаллизация получается самым разнообразным путем при выпадении твердого тела *in statu nascendi*.
2. Во всех этих самых разнообразных случаях характер процесса неизменен и продукты, которые получают различными путями, неотличимы.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ О значении в этом смысле Джабира или Гебера см.: *Fremy. Encyclopedia chimique. I. P.*, 1882, p. 8. *H. Knoppf. Geschichte d. Chemie. I. Braun.*, 1843, p. 53 и сл.; II. 1844, 25–26. О его времени: *M. Berthelot*.

² Палисси см.: *Fremy. I. c.*, 1882, p. 14.

³ *H.H. Wallerius. Chemiae Physicae pars. porina. St. 1760*, p. 245 и сл.

⁴ *Baumé. Chymie experim. et rais. II. P.*, 1773, p. 178 и сл. Ср. также: *T. Lowitz. Nova Acta Acad. Petrop.*, 1793, XI, Spb., 1798, p. 272.

⁵ См.: *G. Mazini. Congetture fisico mecaniche intorno le figure delle particelle componenti il ferro. Vocoscia*, 1714. Забытую работу Мацини выдвинул впервые Черменати – см.: *M. Cermenati. Bolletino d. Soc. Geol. d'Italia. XX. R.*, 1901, p. CXXVIII. Мацини был учеником Гульельмини. О значении последнего см.: *B. Вернадский. Основы кристаллографии. I. M.*, 1903.

⁶ Опыты Руэля относятся к 1754 г. По указанию Руэля идея этих опытов дана ему Реомюром. Выдержки из рукописных лекций Руэля у: *Polletir. Journal de physique. XIX. P.*, 1782, p. 311 и сл. Как это ни странно на первый взгляд, в научное сознание эти идеи проникли не быстро.

⁷ Кроме Мацини, Руэля, Граньона, можно указать Реомюра, Руже, Монжа, Морво, Мусина-Пушкина. Ср.: *A. Мусин-Пушкин. Nova Acta Acad. Petropol. L.*, 1792; XI. Spb., 1798, p. 434. *Journal o Phys. XIII. 90*.

⁸ Старые наблюдатели, еще с XVIII века, различали по крайней мере два способа. См., например: *Baumé. I. c.*, 1773, p. 178 – охлаждение и испарение. См. более частные деления у: *Wallerius, I. c.*, 1760, p. 246 и сл.

⁹ *Tutton. Zeitschrift f. Krystall. XL. I. L.*, 1905, p. 344. Общее об условиях получения испарением хороших кристаллических многогранников – *ib.*, p. 322.

¹⁰ Ср., например: *Baumé, I. c. II, 1773*, p. 182. Вальден думал, что это указал Ловиц (1794). См.: *P. Walden. Beiträge aus d. Geoch. der Chemie. her. P. Diergart. L. u. W.*, 1909, p. 540 (медленное и спокойное оставление кристаллизоваться).

- ¹¹ О кристаллизации в подвижной среде см.: *Kram*. Горн. журн. СПб., 1881, N 3, Г. Вульф. *O. Weyberg*. *Zeitschrift f. Krystallographie. G. Wulff*, 1885. Этот прием употреблялся уже в XVIII веке. Например, Ловиц (1793) говорит о нем как об одном из условий получения хороших кристаллов: «*Immersio in solutionem evaporatione ad crystallisationis punctum redactam, tenucem bacellorum vel, filamentorum, quibus orientes inter refrigeratione crystalli inedere possint*» [Погружаю в испаряемый раствор для получения кристаллов тоненькие деревянные палочки или пластинки, которые могут покрываться появляющимися при охлаждении кристаллами]. – *T. Lowitz*. *Nova Acta. Acad. Petrop.* XI. Spb., 1978, p. 272.
- ¹² Об эфлюоресценции см.: *Quincke*. 1877; *O. Lehmann*. *Molecularphysik*. I.L., 1888, p. 343 и сл.
- ¹³ *A.N. Ramaden*. *Processings Society*. LXXII. L., 1903, p. 156; *Ego же*. *Chem. News*. LXXXVIII. L., p. 49; *Ego же*. *Nature*. L., XVIII. L., 1903, p. 359.
- ¹⁴ *J.G. Wallerius*. *Chemike phys. pars prima*. St., 1760, p. 249. Свод старых наблюдений – *ib.*, p. 216. Старая литература – *ib.*, p. 218.
- ¹⁵ *Marx*. *Journal f. Chemie*. LII. Halle, 1828, p. 360.
- ¹⁶ Ср. *O. Lehmann*, l. c., 1888, *ib.*, p. 37 и сл.
- ¹⁷ *Dravermann. Becquerel. Guignet*. *Comptes Rendus de l'Acad. des Sc. de Paris*. CIII. P., 1886, p. 874.
- ¹⁸ *De Schulten*. *Comptes Rendus de l'Acad. des Sc. de Paris*. CXXXVI. P., 1903, p. 1664.
- ¹⁹ *Соколов*. Гор. журн. СПб., 1826, N 12, с. 21.
- ²⁰ Ср.: *O. Lehmann*, l. c. I. L., 1888, p. 844 и сл.
- ²¹ Опыты. *W. Schmidt*. *Physical. Zeitschrift*. IV. 1903, p. 481.

ПОНЯТИЕ О ФАЗАХ И РАВНОВЕСИИ

Явления кристаллизации начали охватываться физической теорией давно, уже при первом вхождении термодинамики в вопросы о физических состояниях материи. В частности, при выяснении законов плавления или замерзания, при применении к ним принципов термодинамики мы имеем в действительности основы теоретических законов кристаллизации. Ибо в плавлении тела мы имеем переход из жидкого в твердое, т.е. кристаллическое, состояние. Застывание тела является одним из частных случаев кристаллизации.

По отношению к этому частному случаю кристаллизации, неотличимому, как мы видели в общих своих результатах, от других случаев кристаллизации, термодинамика давно нам дала целый ряд законностей, связанных с *зависимостью этих процессов от температуры и давления*.

Как известно, законы этих изменений физического состояния материи могут быть сведены к своеобразным системам равновесия, совершенно аналогичным к тем законам, к каким могут быть сведены некоторые случаи химических равновесий. В общем форма этих законов совершенно одинакова в обоих этих случаях. При изучении химических равновесий встретились с новыми случаями кристаллизации, например с кристаллизацией из растворов или с кристаллизацией путем химических реакций. И опять-таки некоторые черты этих процессов могли получить известное толкование с точки зрения термодинамики – мог быть определен ход химического процесса в связи с массой входивших в процесс тел, температурой и давлением.

Это приложение термодинамики получило еще большее значение, когда в науку, в 1890-х годах, проникло учение о фазах Гиббса, высказанное им за 20 лет раньше и долго не обращавшее на себя внимание.

Учение о фазах дало в руки термодинамике могучее орудие для толкования некоторых старых явлений кристаллизации. Приложение учения о фазах Вант-Гоффом, Тамманом и др. позволило выработать стройное учение

о состоянии материи. Как мы увидим, это учение получает неожиданное освещение при применении к нему законов симметрии.

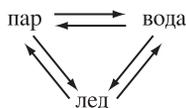
Однако правило фаз Гиббса все-таки недостаточно для полной теории кристаллизации. Очевидно, к ней должны прилагаться и другие части термодинамики. В настоящее время можно охватить большинство относящихся сюда явлений, приняв во внимание принцип свободной энергии и принцип Ле Шателье. Первый был развит в настоящей форме Гельмгольцем в 1880-х годах и вполне может заменить более тяжелое и в данной области менее удобное учение об энтропии. Учение о свободной энергии в теории кристаллизации, может быть, имеет даже большее значение, чем в химии, где его нередко применяют. Принцип Ле Шателье, нередко называемый принципом Ле Шателье–Гиббса или Ле Шателье–Брауна, точно так же вошел в науку в начале 1880-х годов, и область его применения здесь, вероятно, не меньшая, чем учение о свободной энергии.

Для простоты изложения мы остановимся сперва на тех явлениях кристаллизации, которые охватываются учением о состояниях материи, и перейдем потом к более частным проявлениям, требующим введения принципа свободной энергии Ле Шателье.

В основу наших рассуждений мы примем принадлежность всякого процесса кристаллизации к *неоднородным или гетерогенным равновесиям*. Мы будем называть неоднородным равновесием такую систему, в которой можно различить отдельные разнородные части. Такую систему будет представлять, например, кристаллизация льда при обыкновенных условиях. Система эта будет состоять: 1) из жидкой воды, которая застывает в лед, 2) из образующегося льда и 3) из паров воды, выделяющихся из льда или воды. Во время процесса кристаллизации есть тесная зависимость между этими тремя частями системы – увеличение одной вызывает уменьшение другой и т.д., так как масса H_2O остается неизменной и распределяется между этими тремя частями главным образом в зависимости от температуры системы, которую мы будем называть t , и ее давления, которое мы будем называть p . Эти температура и давление могут быть приняты за факторы нашей системы, так как мы можем изучать распределение частей системы в зависимости от величины t и p .

Данная система находится в равновесии, когда в ней закончились все изменения между ее частями. И это равновесие будет выражаться равновесием между тремя частями: пар, жидкость, кристалл. Очевидно, теоретически мы должны взять для этого систему в *замкнутом пространстве*, когда, например, не может удалиться из системы пар, т.е. не может уменьшаться масса H_2O . Процесс кристаллизации заканчивается, когда выпадают кристаллы и прекращается их рост. Мы говорим, что в таком случае система – при данных t и p – находится в равновесии. Изучение законов этого равновесия для простых случаев кристаллизации – одного простого тела – и составит сперва предмет нашего изучения.

Такая система имеет характер *обратимого процесса* по отношению к явлениям кристаллизации, ибо в замкнутой системе в зависимости от изменения температуры или давления образовавшийся лед (кристаллы) может вновь



переходить в пар или воду или обратно. Изменяя t и p произвольно, мы можем направлять процесс в ту или иную сторону.

Гиббс применил правило фаз к таким системам равновесия. Он назвал *фазой* однородную часть системы равновесия. Всякую неоднородную систему мы можем разбить на фазы. В данном случае мы имеем дело с тремя фазами – паром, жидкостью и льдом. По отношению к физическим состояниям материи совершенно ясно, что газы всегда составляют в системе равновесий одну фазу, так как они способны смешиваться во всех пропорциях, давая однородное тело. Жидкости и твердые тела могут давать в одной и той же системе несколько различных фаз, отличающихся друг от друга по химическому составу или по физическим свойствам.

При изучении системы равновесия с точки зрения фаз нет надобности, чтобы в данной системе мы могли материально различать три разных участка – отдельные части одной фазы могут быть расположены в разных участках системы и все-таки составлять одну фазу, например рис. 22, где A, B, C, D представляют 4 кристалла льда, находящиеся в данной системе. Все эти кристаллы *вместе* составляют одну фазу, участвующую в данной системе равновесия.

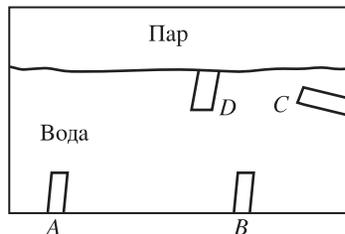


Рис. 22

Кроме фаз, мы должны различать в системе ее *компоненты*, независимые, *химически* различные части. Определение *компонентов* системы вызывает некоторые затруднения, но в тех простых случаях, с которыми нам придется иметь дело, никаких сомнений быть не может. В данном примере мы имеем один компонент – H_2O .

Гиббс предположил, что: 1) в системе равновесий независимыми переменными могут являться только t, p , химические характеристики компонентов и их массы и 2) что термодинамический потенциал системы, т.е. свободная энергия системы, равен сумме термодинамических потенциалов масс компонентов или сумме термодинамических потенциалов, строящих систему фаз.

Другими словами, по положенным в основу его выводов принципам, считаются не влияющими на ход процесса все другие формы энергии, кроме перечисленных. Принимается, что ни сила тяжести, ни явления электрические, или магнитные, или капиллярные в процессе роли не играют (не меняют термодинамический потенциал компонентов). В частном случае не принимается во внимание энергия кристалла во всех ее ранее указанных проявлениях. Во-вторых, предполагается, что между фазами, находящимися одновременно в системе, не происходит на их границах никаких взаимодействий (изменений их свободной энергии). Это последнее упрощение и приводит к тому, что энергия системы, выраженная в виде термодинамического потенциала, равна сумме энергий (resp. термодинамических потенциалов) сосуществующих в системе фаз. Это упрощение совершенно аналогично выводу законов движения каких-нибудь точек или предметов без принятия во внимание неизбежного, происходящего в материальной среде трения между движущимися предметами. Неизбежно развивающиеся на границах разных фаз друг с другом молекулярные силы, явления капиллярности, трения, кристаллической и поверхностной энергии кристалла оставляются при этом без внимания и

считаются отсутствующими. Такое упрощение вполне допустимо для вывода той части закономерностей данного явления, которые не зависят от оставленных Гиббсом без внимания факторов системы равновесий. Упущенные факторы могут и должны быть приняты во внимание отдельно, и на этом основании в наши выводы должны быть введены известные поправки.

Применяя к рассмотрению природных явлений правило фаз Гиббса, мы должны все время иметь в виду эти произвольно сделанные ограничения. И все же мы этим упрощением явления достигаем такого проникновения в процессы кристаллизации, которое едва ли было бы достигнуто другим, более сложным путем. Великое обобщение и заключается в таком упрощении явления, которое действительно выделяет из него часть, мало зависимую от оставленных без внимания факторов. В частности, в явлениях кристаллизации правило фаз Гиббса позволяет нам выделить ту часть явлений кристаллизации, в которых не играет важной роли энергия кристалла.

Между числом фаз и числом компонентов, с одной стороны, и изменчивостью системы – с другой, существует простая зависимость, которая может быть выражена следующим уравнением, представляющим *правило фаз*:

$$V = n + 2 - r,$$

где r – число фаз; n – число компонентов; V – число свобод или вариаций фаз.

Гиббс вывел это положение из довольно трудных заключений, повторять которые я здесь не буду. Я буду пользоваться правилом фаз как готовой формулой.

Она указывает, что «система из r фаз, образованная n независимыми компонентами, способна в $n + 2 - r$ переменам фаз. Когда $n = n + 2$, никакая переменная фаз невозможна». Система в таком случае неподвижна и как количество, так и расположение фаз не меняются. Когда $r > n + 2$, система существовать не может.

Применим это правило фаз к данному частному случаю, к физическим состояниям одного и того же тела.

В этом примере $n = 1$, потому что мы имеем дело с одним химическим соединением. В таком случае

$$V = 1 + 2 - r = 3 - r.$$

Отсюда мы заключаем:

1) В системе никогда не может находиться больше 3 физических состояний одного и того же тела. Если бы их было больше трех, система находилась бы в неустойчивом равновесии и то или другое из данных физических состояний должно было бы перейти в другое (исчезнуть), так, чтобы осталось всего три физических состояния тела. В равновесии могут находиться одновременно только три физических состояния одного и того же химического тела.

2) Когда $r = 3$, никакие изменения в системе невозможны. Она неподвижна, т.е. может существовать в равновесии только при одной определенной и неизменной температуре и одном определенном давлении.

3) Когда $r = 2$, мы имеем моновариантную (может меняться или p , или t) систему; когда $r = 1$ – бивариантную (может меняться и p , и t) систему и т.д.

Пользуясь этими данными, обратим теперь внимание на то значение, какое они имеют для учения о физических состояниях вещества.

Нашей задачей будет являться:
 1) выяснить зависимость системы от p и t и 2) выяснить количество фаз, а следовательно, и различных систем равновесий для одного и того же химического соединения.

Для этого будем пользоваться термодинамической *диаграммой*, которая оказалась могущественным средством научной работы в этой области. Диаграммой мы будем называть графическое изображение зависимости фаз данного компонента от

t и p . Диаграмму мы будем строить так, что за координаты мы будем принимать t и p . Возьмем диаграмму H_2O , изученную Тамманом (рис. 23).

Мы видим здесь три *поля* – I , II , III , которые выражают области устойчивого существования (в зависимости от t и p), тех или иных физических состояний H_2O . При низких температурах устойчив *лед* (I поле), причем по мере повышения давления точка замерзания (кристаллизации) понижается. Кривая OC представляет границу жидкого и кристаллического состояния воды и является *кривой плавления* или *кривой кристаллизации*. При повышении температуры вода переходит в жидкое состояние и отделяется от пара *кривой кипения* OA , причем при повышении давления температура кипения повышается. Наконец, кривая OB определяет *кривую испарения* льда.

Эти кривые ограничивают области диаграммы, отвечающие существованию того или иного физического состояния материи в зависимости от t и p системы. Эти области мы будем называть *полями физических состояний*. Мы имеем поле льда (I), пара (III), воды (II).

Кроме *полей физических состояний*, надо обратить внимание на точку, где пересекаются три ограничивающие их кривые, где *одновременно* могут существовать *три фазы* H_2O . Эта точка соответствует совершенно определенному давлению (4.579 мм) и совершенно определенной температуре (+0,0076°C). Система, где одновременно находятся в равновесии три фазы одного и того же вещества, не может меняться. Она существует при определенных t и p . Мы видим, что в случаях 2 или 1 фазы и t и p могут сильно меняться, причем для двух фаз, одновременно существующих, это изменение выражается кривой, т.е. независимо может меняться только одна из координат, а другая определена заранее формой (уравнением) кривой. Так и надо ожидать согласно правилу фаз:

$$V = 3 - 2 = 1.$$

А когда мы имеем дело с одной фазой (внутри полей), независимо могут меняться две координаты – и температура и давление (например, для точки R):

$$V = 3 - 1 = 2.$$

Особое значение – совершенно одинаковое со столь обычными в наших представлениях кривыми замерзания (кристаллизации), кипения и испарения –

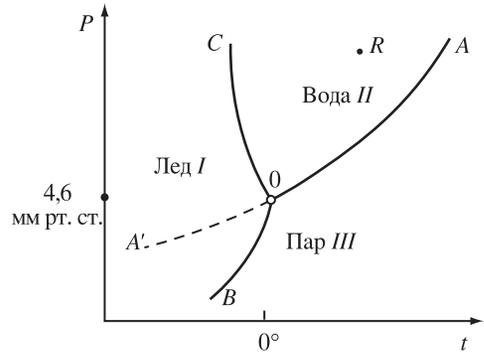


Рис. 23

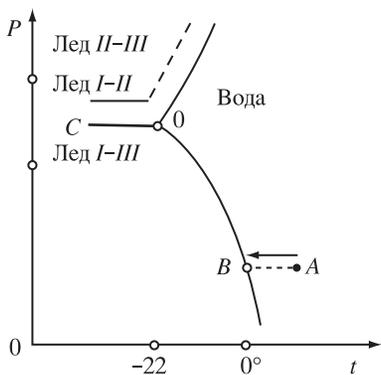


Рис. 24

имеют точки их пересечения, так называемые *тройные точки*. Как их число, так и характер в высшей степени важны для выяснения особенностей поля существования кристаллической материи.

Изучение явлений взаимного соотношения физических состояний тела с нанесением их на диаграммы позволяет сразу видеть целый ряд законностей данного процесса – системы равновесия, из которых я остановлюсь только на двух явлениях, имеющих значение с точки зрения явлений кристаллизации.

Одно из первых явлений заключается в том, что для H_2O и для всех других кристал-

лических тел, ныне полученных, приходится допустить *существование не одного твердого состояния, а нескольких*.

Это ясно видно из следующей диаграммы Таммана (рис. 24). Эта диаграмма показывает нам, что при обыкновенной температуре и давлении, например, в точке *A* существует устойчиво только вода. При понижении температуры, т.е. при движении по стрелке, мы достигали точки кристаллизации, точки *B*. При этом давлении и температуре идет выкристаллизация обычного льда. Будем подыматься по этой кривой замерзания в связи с увеличением давления. Температура кристаллизации будет понижаться. При 2130 атмосферах давления температура плавления равна $-22^\circ C$. При дальнейшем повышении давления кривая кристаллизации поворачивает, и в то же время при этой температуре и дальнейшем давлении *лед* изменяется в своих свойствах и переходит в другую кристаллическую разность, так называемый лед *II*. В точке *O* мы имеем *тройную точку*; и кривая *CO* представляет *кривую перехода* льда *I* в лед *III*. Изучение этого явления указывает на некоторые осложнения в связи с появлением третьей разности – льда *III*.

Оставим пока в стороне эти явления и остановимся только на одном выводе, имеющем для нас капитальное значение – на *существовании нескольких твердых полей*, или, другими словами, на существовании нескольких кристаллических фаз для одного компонента. Это явление не есть случайное явление – оно обще всем до сих пор изученным случаям физических состояний вещества определенных химических соединений. Мы видим здесь в форме диаграммы состояния вещества одно из явлений кристаллизации, давно изученное, которое мы называем *полиморфизмом* и к рассмотрению которого я сейчас перейду.

Но прежде чем касаться явлений полиморфизма, остановимся еще на одном свойстве полей фаз данной диаграммы. Является вопрос: может или не может заходить данная фаза в поле другой фазы и если может, то в каком виде она находится в этом не свойственном ей поле состояний? Дело в том, что еще физики XVIII столетия, еще Фаренгейт в 1724 г. показал, что вода может сохраниться ниже своей точки плавления – он довел до $-9,4^\circ C$. С тех пор удалось продвинуть эту температуру еще ниже. В диаграмме (рис. 23) это выразится продлением кривой кипения до *OA'* в поле льда. Оказывается, что вода находится здесь в особом *неустойчивом* равновесии и достаточно

внести кристалл льда, чтобы она закристаллизовалась, причем процесс такой кристаллизации идет бурно, в форме взрыва. Чрезвычайно важно обратить здесь внимание на два условия: 1) кривая неустойчивой фазы лежит всегда выше соответственной кривой фазы устойчивой и 2) в этой диаграмме путем продления кривой, ограничивающей поле за пределы существования данного поля, мы выходим за пределы понятия фаз, установленных Гиббсом. Диаграмма может быть применима и при расширении положенных в ее основу понятий. С точки зрения фаз Гиббса, не допускавшего никаких сил на границе полей, проникновение кривой в чужое поле объяснено быть не может.

Оно выявляется участием в процессе, выражаемом диаграммой, новых сил, развивающихся на границе полей, сил, аналогичных трению при движении твердого тела. Эти силы вызывают совершенно новые явления – неустойчивые, «ложные» равновесия.

Такое расширение диаграммы за пределы основных посылок Гиббса вполне законно, так как оно проверяется опытом и позволяет охватить новые явления, раньше лежавшие за пределами теории. Мы увидим, что совершенно аналогично для явления кристаллизации нам будет необходимо сделать дальнейшие расширения учения о фазах.

В частности, для понимания явлений полиморфизма существование таких неустойчивых состояний является чрезвычайно важным, так как оно дает понимание многих явлений кристаллизации твердых тел, ибо в процессе кристаллизации подобные явления имеют чрезвычайно широкое распространение.

Прежде чем перейти к теории полиморфной кристаллизации с точки зрения диаграммы физических состояний, нам необходимо ознакомиться с реальным материалом полиморфизма.

ПОЛИМОРФИЗМ

Еще при самом зарождении научной кристаллографии были открыты случаи кристаллизации одного и того же химического соединения в разных – несовместимых – кристаллах. Сперва на TiO_2 , потом на $CaCO_3$ были замечены случаи такого диморфизма, как тогда называли это явление. Довольно долго пытались найти различие в химическом составе этих диморфных тел, так как существование их противоречило господствовавшему взгляду на кристаллическую форму как на тесно связанную с химической молекулой тела. Эту идею неуклонно проводил и развивал в своих работах Гаюи.

Однако только в 1820-х годах Митчерлих экспериментально доказал существование одного и того же химического тела в разных кристаллических строениях. Митчерлих показал, что сера из расплавленного состояния выкристаллизовывается в моноклинической системе, в кристаллах *красного* цвета¹, а при обычных условиях она же выпадает в кристаллах ромбической системы *желтого* цвета. Красная моноклиническая сера при обыкновенной температуре переходит в ромбическую α -серу.

После некоторых попыток свести это явление на полимерию, на аллотропию химических элементов все же можно считать, что после опыта Митчерлиха представление о полиморфизме – сперва под именем диморфизма – вошло окончательно в научное сознание². Несомненно, одно и то же

химическое тело – определенное соединение или химический элемент – может наблюдаться в нескольких кристаллических формах, которые не могут быть сведены на одну и ту же кристаллическую ячейку. Одновременно с тем как для данного тела меняется кристаллическая форма, меняются и все другие его свойства, измеряемые в твердом состоянии, – удельный вес, показатели преломления, точки плавления и т.д. Такие разные кристаллические видоизменения одного и того же химического тела мы будем называть полиморфными его разностями и обозначать буквами α , β , γ и т.д., поставленными перед формулой данного химического соединения.

Эти полиморфные разности отвечают разным твердым состояниям материи и вполне подчиняются всем законам, отвечающим переходам тела из одного физического состояния в другое. Все формулы, выведенные в термодинамике для явлений плавления или кипения, целиком могут быть перенесены к переходам тела из одной полиморфной разности в другую. Правило фаз Гиббса может быть применено к ним почти без всяких ограничений.

Попытаемся дать общий очерк явлений кристаллизации в его современном состоянии.

Два принципа, носящие характер научной гипотезы, должны быть поставлены в основу наших представлений.

1. Полиморфизм является общим свойством материи, т.е. при известных условиях всякое химическое тело может быть получено в нескольких полиморфных разностях.

2. Никогда одно и то же соединение не может быть получено в двух полиморфных разностях, принадлежащих к одному и тому же кристаллическому классу.

Некоторая гипотетичность этих положений зависит от малой изученности материала, подлежащего нашему мышлению. Как мы увидим ниже, исследование полиморфных разностей чрезвычайно затруднительно, так как только одна из них установлена при обычной температуре исследования. Вследствие этого очень немногих веществ, для которых существует несколько изученных полиморфных разностей – обычно для них есть несколько констатированных разностей, свойства которых известны в высшей степени недостаточно. Однако число подобных констатирований очень велико, и теперь первый принцип не встречает больших возражений в науке. Можно сказать, что всякое тщательное исследование вещества приносит новые доказательства правильности этого положения.

Несколько менее общепринято другое положение – об отсутствии полиморфизма в пределах одного и того же кристаллического класса.

Дело в том, что определение кристаллического класса представляет задачу нередко в высшей степени трудную; для огромного большинства кристаллических веществ, для которых известна ячейка (более 6000), определена только кристаллическая система, причем условно принимается, что вещества эти принадлежат к голоэдри, пока не доказано от нее какое-нибудь отклонение. Вследствие этого мы знаем несколько случаев полиморфных разностей, которые относят одновременно к голоэдри одной и той же системы. Но, понятно, такие определения не могут служить доказательством существования полиморфизма в пределах одного и того же класса. В то же самое время мы не знаем ни одного случая, где бы полиморфизм был доказан для тел,

принадлежащих к одному и тому же гемиздрическому классу, нет ни одного случая, когда бы полиморфизм существовал в пределах голоэдрии точно изученной и, наконец, количество полиморфных разностей одного и того же вещества, кристаллизующихся в одной и той же кристаллической системе, никогда не превышает количество классов этой системы (для триклинической не больше 2, для моноклинической и ромбической не больше 3 и т.д.). Все это заставляет думать, что этот принцип верен. А между тем значение его для теории полиморфизма очень велико.

Основываясь на этих положениях, рассмотрим конкретно явления полиморфизма. Считая полиморфную разность за особое твердое состояние вещества, мы должны допустить, что твердые состояния будут: 1) подчиняться всем законам других физических состояний и 2) смена их будет происходить совершенно аналогично смене жидкого или газообразного состояния.

Одной из наиболее характерных черт смены физических состояний будет являться переход состояний одного в другое при изменении температуры при неизменном давлении, или обратно. Положив давление неизменным, рассмотрим отношение какого-нибудь изученного полиморфного тела, например, NH_4NN_3 , к смене температуры и ее повышению.

Для NH_4NO_3 при неизменном p и изменении t можно видеть следующие явления. При очень низких температурах – ниже -15°C – NH_4NO_3 кристаллизуется в больших четырехугольных пластинках, двусосных, с большим углом оптических осей. Когда температура достигает -15°C эти пластинки начинают мутнеть, по ним пробегает какие-то изменения и они переходят в обычную разность ромбического NH_4NO_3 , существующую и при нашей комнатной температуре. При -15°C происходит переход NH_4NO_3 из разности, устойчивой при низкой температуре, в разность, устойчивую при температуре более высокой. Если мы будем повышать температуру, в которой находится NH_4NO_3 дальше, то мы получим совершенно аналогичное явление, и в общем связь кристаллизации NH_4NO_3 температурой может быть выражена в виде следующей таблицы:

	$\varepsilon \text{NH}_4\text{NO}_3$	монокл. (?),
-15°C	$\alpha \text{NH}_4\text{NO}_3$	α -ромбич.,
$+32^\circ\text{C}\beta$	$\beta \text{NH}_4\text{NO}_3$	β -ромбич.,
$+82^\circ\text{C}$	$\gamma \text{NH}_4\text{NO}_3$	гексагон. (с Λ^3),
$+120^\circ\text{C}$	$\delta \text{NH}_4\text{NO}_3$	правильн.,
	жидк. NH_4NO_3 .	

Жидкий NH_4NO_3 неустойчив и быстро разлагается на свои составные – газообразные части – NH_3 и NO_2 .

Этот процесс перехода NH_4NO_3 из одной разности в другую совершенно аналогичен тому, что наблюдается для всех тел при повышении или понижении температуры. Они переходят из одного физического состояния в другое. При росте температуры всякое твердое тело переходит сперва в жидкое, потом в газообразное состояние. При падении температуры – в общих чертах – идет обратный процесс.

Эти переходы происходят при неизменном давлении при совершенно определенной температуре. Эта температура иная – и в высшей степени характерная – для каждого соединения. Она носит название точки кипения для

перехода из жидкого состояния в газ, точки плавления для перехода из твердого состояния в жидкость и *точки перехода* для перехода одного твердого состояния в другое. Для NH_4NO_3 мы имеем, как видно из указанного, *4 точки перехода*.

Все законности, выведенные для точек кипения или плавления, целиком и без всяких оговорок могут быть перенесены на точки перехода. И это служит одним из самых ярких экспериментальных доказательств правильности излагаемой теории кристаллизации.

Для кипения или плавления очень характерна, как известно, скрытая теплота кипения или плавления. Если мы будем нагревать какое-нибудь тело и вставим в него термометр, то температура будет повышаться до точки плавления или кипения. При этой точке термометр остановится и не будет повышаться, хотя бы мы продолжали нагревание и дальше. Это будет продолжаться до тех пор, пока все тело не превратится в жидкое состояние или в пар. После этого термометр будет опять показывать повышение температуры пропорционально нагреванию. Притекающая теплота, не отражающаяся на термометре, тратится на молекулярную работу, тесно связанную с переходом тела из одного физического состояния в другое. Совершенно такой же опыт может быть сделан и с NH_4NO_3 . Если порошок NH_4NO_3 поместить в пробирку и в него опустить термометр, то при нагревании порошка термометр будет останавливаться на точке перехода и будет подыматься лишь после того, как переход из NH_4NO_3 в β , γ и т.д. совершился.

Количество теплоты, потраченной на переход, может быть измерено обычными приемами; оно вообще меньше, чем соответственные тепловые величины, затрачиваемые на переход тела в жидкое или газообразное состояние. Так, например, для NH_4NO_3 выраженные в малых калориях на грамм вещества они будут равны

Переход	$\alpha\text{NH}_4\text{NO}_3$ в $\beta\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5,02$,
«	$\beta\text{NH}_4\text{NO}_3$ в $\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5,33$,
«	$\gamma\text{NH}_4\text{NO}_3$ в $\zeta\text{NH}_4\text{NO}_3 + 11,86$.

Для всякого полиморфного перехода мы имеем аналогичные явления. К сожалению, у нас чрезвычайно мало данных этого рода, но, несомненно, их накопление является очередной задачей научной работы и должно привести к точному пониманию механики твердого вещества. Эти явления должны дать возможность создать отдел науки, аналогичный термохимии и позволить найти законности в затрате энергии на молекулярные перемещения. Важна, однако, не только затрата энергии на молекулярные перемещения, важен и знак той тепловой реакции, которая при этом происходит.

Как мы знаем, при переходе тела из одного состояния в другое скрытая теплота то выделяется, то поглощается. При плавлении теплота поглощается, при застывании она выделяется, при кипении она поглощается, при осаждении пара она выделяется. При этом *количество теплоты* в обоих случаях совершенно неизменно. Ее выделяется столько, сколько поглощается при обратном процессе. При этом температура поглощения и выделения теплоты отвечает температуре плавления и кипения.

Совершенно то же самое наблюдается и для точек перехода. В точках перехода, в зависимости от знака процесса, наблюдается или поглощение или

выделение тепла, причем количество его в обоих случаях совершенно одинаково. В частном случае на примере NH_4NO_3 мы наблюдаем при *охлаждении* порошка NH_4NO_3 выделение тех же калорий на грамм соли – 5,03; 5,32; 11,84 при соответственных точках перехода 32, 84, 124°С.

Таким образом, *процесс перехода из одной полиморфной разности в другую совершенно аналогичен процессам перехода из одного физического состояния в другое*. Каждая полиморфная разность (а, следовательно, по лежащей в основе излагаемой теории научной гипотезе, – каждый кристаллический класс) аналогична жидкому или газообразному состоянию материи. Твердых состояний материи не одно, а 32.

Если это так, то и все другие законы термодинамики, относящиеся к переходу тел жидких и газообразных друг в друга или в твердое тело, могут быть приложены к полиморфным превращениям. В соответственных формулах придется только изменить коэффициенты.

И действительно, зависимость точек перехода (температуры перехода) от давления выражается теми же формулами, какие выведены были для точек плавления и кипения. Так, например, по опытам Шварца, Люссана и др. совершенно приложима к полиморфным переходам формула Томсона, выведенная для жидкостей и газов:

$$\Delta t = \frac{T(V' - V)}{\varepsilon C \cdot \Delta P},$$

где Δt – изменение температуры перехода; T – абсолютная температура; $(V' - V)$ – разница объемов полиморфных разностей; ΔP – изменение давлений; ε – механический эквивалент тепла; C – теплота полиморфного превращения. Очевидно, те же правильности могут быть сведены к другим выражениям, так, Ле Шателье показал, что формула Карно–Клапейрона целиком может быть приложена к полиморфным превращениям.

Эта формула, одна из основных в термодинамике, следующая:

$$Vdp + 425L \frac{dt}{t} = 0,$$

где L – скрытая теплота перехода; V – изменение объема при переходе от одной полиморфной разности в другую; p и t – температура и давление.

Из этих формул мы видим, что в зависимости от удельных весов (resp. объемов) полиморфных разностей температура перехода будет понижаться при повышении давления.

Такое подчинение законов полиморфных превращений основным законам термодинамики, выведенными для тел жидких и газообразных, заставляет думать, что мы имеем здесь больше, чем простую аналогию и простое формальное сходство. Можно идти глубже. И действительно, по-видимому, и другие обобщения вполне приложимы к таким полиморфным явлениям: например, к изоморфным смесям возможно приложить законности, выведенные для жидких растворов, при этом в изоморфных смесях компоненты всегда принадлежат к одному и тому же кристаллическому классу. Оказывается, что изоморфные смеси подчиняются законам криоскопии, т.е. в зависимости от растворенных следов другого тела меняются точки перехода. Для полиморфных превращений, как показали для NH_4NO_3 Беллоти, Романезе и их ученики,

меняется точка перехода в новом согласии с формулой Рауля, выведенной для явлений замерзания, для точек плавления.

По закону Рауля:

$$\alpha A = \text{const},$$

где α – депрессия (т.е. понижение точки плавления в зависимости от примесей в растворе), а A – частичный вес тела. Как известно, закон Рауля может быть применен и для точек кипения, где аналогично повышение точки кипения тесно связано с молекулярным весом примеси. Закон Рауля, применение которого к жидкостям ограничено определенными условиями, может быть выражен и в другой форме, приданной ему Вант-Гоффом:

$$dA = 2T^2/W,$$

где T – абсолютная температура растворителя, а W – скрытая теплота плавления. Хотя закон Рауля несомненно требует поправок и приложим для очень разведенных растворов, его значение очень велико. Возможность применения его к точкам перехода явно указывает на то, что между полиморфными разностями и физическими состояниями вещества существует не одна формальная аналогия ...

Это изменение точек перехода при *растворении* в данном теле другого тела сказывается и в других формах. Так, например, Тамман³ показал, что изменяется точка перехода из магнитной разности металлов Fe, Co, Ni в немагнитную только при прибавлении к ним металлов, в них растворимых. Любопытно, что в этих случаях иногда наблюдается повышение точки перехода (Pb и Si для Ni).

К сожалению, явления эти мало изучены вследствие технических трудностей. А между тем приложение термодинамики к кристаллам наиболее важно, так как в кристаллическом веществе мы имеем дело с определенными геометрическими правильностями: полиморфные переходы должны зависеть от определенных движений, строящих кристаллические вещества молекул. Путем изучения кристаллической формы обеих разностей эти движения могут быть выяснены.

Кристаллическая форма полиморфных разностей одного и того же химического тела различна. Не говоря уже о принадлежности ее всегда к разным кристаллическим классам, на что уже указано было выше, и ячейки их несовместимы в тех системах, где эти ячейки могут меняться под влиянием химического состава. Полиморфные тела и были открыты благодаря тому, что вещества даже одной и той же системы (и одного состава) обладают формами, которые должны быть отнесены к различным, несравнимым друг с другом ячейкам. Так, например, TiO₂ в виде рутила и анатаза кристаллизуется в квадратной системе, причем

для рутила $a:c = 1: 0,6439$,

для анатаза $a:c = 1: 1,7844$.

Ясно, что элементы сетки 0,6439 и 1,7844 не могут быть сведены и являются между собой несоизмеримыми.

Однако в кристаллической форме полиморфных веществ, даже принадлежащих к разным кристаллическим системам, есть некоторые правильности,

давно подмеченные и известные под именем *ноогонизма*. Они заключаются в том, что *углы некоторых зон двух полиморфных разностей довольно близки, мало изменены*⁴. Так как полиморфные разности переходят одна в другую, то неизменность или малая изменчивость некоторых определенных зон указывает на характер происходящих движений. Сохранение некоторых зон неизменными указывает на то, что при превращении одной кристаллической ячейки в другую явление мало отличается от однородных деформаций (идуших без изменения объема) и может быть сведено к явлениям сдвигов или скольжений. К сожалению, геометрическая сторона вопроса почти не изучена.

Связь ячеек разных полиморфных разностей сказывается еще в том явлении, что и наружный облик кристаллов разных полиморфных разностей близок. Так, ромбические кристаллы CaCO_3 (арагонит) путем срастания дают кристаллы гексагонального *habitus*, очень схожие с кристаллами гексагональной разности CaCO_3 (кальцита). Эта *мимезия* полиморфных разностей, достигаемая путем двойниковых срастаний, тесно связана, как увидим ниже, с близкой геометрической формой кристаллических ячеек, с явлениями так называемой псевдосимметрии, которых мне придется коснуться ниже. Но то же самое явление, как увидим позже, связано и с ходом процесса кристаллизации.

Изменяется не только кристаллическая форма – ячейка или тип и облик кристаллических полиэдров, изменяются все физические свойства полиморфных разностей: величина показателей преломления, цвет вещества, удельный вес, точка плавления, теплоемкость и т.д. Две полиморфные разности так же мало похожи друг на друга, как твердый лед и жидкая вода. Эти резкие различия полиморфных разностей привели исследователей, допускавших химическое различие между жидкими и твердыми или газообразными фазами одного и того же вещества к теории разного химического строения полиморфных разностей одного и того же химического состава, к своего рода не физической изомерии. Но при современном состоянии науки это вопросы, далекие от опыта и наблюдения. Для нас важно только одно, что в *полиморфных разностях резко меняются и различны все их физические свойства*. Этот вывод был получен долгой борьбой и огромной работой⁵.

И в этом явлении полиморфизма, как и раньше, в приложении к полиморфизму законов термодинамики, мы встречаемся с недостаточным количеством точно изученных фактов. Причина этого заключается в свойствах самого явления.

Каждая полиморфная разность устойчива при определенных интервалах температур и давления. Для каждой температуры и давления существует только *одно* устойчивое поле полиморфной разности, если оставить в стороне кривые перехода или тройные точки, где одновременно могут существовать несколько – две или три полиморфные разности в устойчивом состоянии.

При обычных условиях опыта и наших кристаллографических измерений может быть изучена только *одна* полиморфная разность, которая соответствует данному *полю*. Все остальные неустойчивы, кристаллы распадаются, исследования их сопряжены с огромными техническими трудностями, иногда непреодолимыми. Обычно мы можем только *констатировать* существование полиморфных разностей для других термодинамических полей по одному какому-нибудь физическому признаку. В лучших случаях удается затем

определить кристаллическую систему. Так, железо при определенной температуре (точке перехода) теряет свои магнитные свойства, переходит в β -, а потом в γ -железо. Удалось потом выяснить, что и эти различия кристаллизуются, по-видимому, в правильной системе. Но, несмотря на огромную массу труда и практическую важность точного количественного изучения физических свойств этого металла, дальше пойти не удалось.

Для большинства полиморфных различий не известна даже кристаллическая система. Их существование доказывается резким скачком – при определенных условиях (точках перехода) одного или нескольких физических свойств, изучением при изменении t и p кривых плавления или кипения и т.д. Эти кривые, как ясно из диаграммы, при переходе в новые полиморфные различия дают повороты, образуют тройные точки и т.д. Но, очевидно, при всех этих данных, наши знания о полиморфных различиях очень мало отходят от простого констатирования их существования.

Однако есть немногие, правда, но важные исключения из этого правила, которые позволяют нам ознакомиться с некоторыми новыми чертами полиморфизма.

Есть полиморфные различия, которые не отвечают нашему термодинамическому полю, но которые, однако, могут сохраняться в нем более или менее продолжительное, иногда неограниченное, время. Это были те вещества, которые впервые подвергли изучению – TiO_2 , SiO_2 , С, кварц и т.д. Они аналогичны *переохлажденным системам*. С этими системами, случаями огромного внутреннего трения, мы встречаемся на каждом шагу в физических и химических явлениях, подчиненных закону фаз. В своей общей философской форме вопрос этот до сих пор не получил решения. По отношению к полиморфным различиям вопрос усложняется еще тем, что здесь не исключена возможность *перегретых систем*. Во всех случаях переохлаждения на сцену выступают силы и явления, не принятые во внимание при установке законов равновесия. Так, в химических соединениях (все эндотермические соединения могут быть сюда отнесены) выступают на сцену не принятые во внимание свойства химических элементов или групп элементов.

В явлении полиморфизма отклонение от правила фаз зависит от того, что в правиле фаз не приняты во внимание поверхностные силы кристалла, а может быть, и его внутренняя энергия. Эти перегретые или переохлажденные различия могли быть кристаллографически изучены, и на них строятся приведенные выше кристаллографические законности.

Важно отметить, что здесь, как сейчас увидим, есть явление двойного рода. Часть этих различий очень устойчива и с трудом переходит в различие нашего термодинамического поля, другие – очень нестойки. Так, например, марказит (FeS_2) существует века и с трудом – при высокой температуре – перейдет в устойчивую в нашем поле термодинамическую различие – пирит $3L^24L^3$. Раз перейдя, он в этой различии и останется. В то же время красная β -S, полученная из расплавленной S, существует несколько часов и переходит в α -S, а δ - NH_4NO_3 не имеет и нескольких минут своего существования, переходя в α - NH_4NO_3 .

На значении этих явлений нам придется сейчас же остановиться, но, не ожидая дальнейшего их анализа, отметить теперь же, что у нас есть один общий метод получения – этих чуждых нашему термодинамическому полю –

полиморфных разностей. Они получаются чрезвычайно легко в первичных стадиях кристаллизации, являются в первых выделившихся кристаллах.

Явление это в общей форме было получено Оствальдом⁶, который указал, что оно есть частный случай общего факта, связанного с системами равновесий и с характером их энергии. Правило, установленное Оствальдом, гласит: «Всякое тело при переходе из неустойчивого состояния в устойчивое не переходит сразу в более устойчивое, а сперва переходит в ближайшее к исходному неустойчивому состоянию, т.е. сперва принимает то состояние, которое связано с наименьшей затратой энергии». Хотя правило Оствальда и верно, в общих чертах, но, само собой разумеется, никакого объяснения явления оно не дает. Почему получаются новые неустойчивые промежуточные состояния, в конце концов переходящие в устойчивые, – из него не видно. Может быть, это явление находится в связи с особыми условиями зарождения центров кристаллизации.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ В действительности красный цвет β-серы – явление вторичное. Это сера белая. См. литературные указания у: В. Вернадский. Опыт описательной минералогии. I. СПб., 1910.

² Литература о полиморфизме огромная. Ср. многочисленные литературные указания у: Arzrûni. Die Chemie der Krystall. 1895. Tammann. Krystallisation und Schmelz; Vant Hoff; P. Grothe. Einfühz. in d. Chem. Krystall. E. Mallard; F. Wallerant. Crystallographie. P., 1909. p. 203 и сл.

³ G. Tammann. Zeitschrift t. physik. Chemie. LXV. L., 1908, p. 82. Ср.: Bocke. Zeitschrift f. physik. Chemie. LVI, 1906. p. 686.

⁴ См. сводку (неполную) у: А. Арируни. I. с., 1895, p. 74.

⁵ См. сводку у: А. Арируни, I. с., 1895. p. 66 и сл.

⁶ W. Ostwald. Zehrbuch der Allgemeine Chemie. ...

ТЕОРИЯ ПОЛИМОРФИЗМА

Исходными пунктами теории полиморфизма должны быть приняты: 1) тождество полиморфной разности с кристаллическим классом, т.е. возможность существования для каждого химического вещества только 32 твердых состояний, 2) полное подчинение этих 32 разностей законам фазового равновесия.

Поэтому мы можем сказать, что *каждый кристаллический класс* будет представлять при такого рода равновесиях особую *фазу*. Так как кристаллизация подходит вполне под законы фазовых равновесий, то каждый кристаллический класс будет являться при кристаллизации особой *фазой*.

Отсюда следует, что при кристаллизации данного тела *A*: 1) одновременно не может принимать участие в процессе больше 3 фаз этого тела, 2) при участии же пара и жидкого состояния данного вещества может выделяться только *одна* твердая фаза. Подчинение полиморфизма законам фазового равновесия вызывает существование в диаграмме 32 полей твердого состояния для каждого данного тела и в то же время существование для него определенного количества *тройных точек* одновременного равновесия (участия в процессе) трех разных фаз данного химического тела.

Из этих положений вытекает ряд любопытных выводов, и мы можем очень глубоко проникнуть в физические свойства материи. Мы можем дать теоретическую *диаграмму кристаллического состояния* материи. Так как в явлениях кристаллизации совершенно безразлично, с точки зрения законов получения

кристаллов, какой метод кристаллизации, т.е. какой процесс, принять за исходный, то я возьму случай кристаллизации тела из расплавленного (жидкого) его состояния. В таком случае в процессе будут участвовать: 1) Парообразная фаза тела A . 2) Жидкая фаза тела A . 3) Твердые фазы (полиморфные различия) тела A .

Этих последних будет 32, тогда как жидкая и парообразная по одной* – всего для данного тела мыслимо 34 фазы. Каждое тело может дать 34 поля, и эти 34 поля в своем распределении в диаграмме обуславливают ход кристаллизации. В зависимости от t и p будут получаться те или другие различия (те или другие кристаллы), имеющие определенное неустойчивое существование. На границах кривых, разделяющих поля фаз, будут существовать в равновесии две фазы данного тела, в точках пересечения – *три фазы* (рис. 25).

Чрезвычайно характерно, что эти поля фаз должны распределиться на плоскости (диаграмме) так, чтобы никогда не пересекалось в одной точке больше трех ограничивающих их линий. Это составляет самую характерную черту строения диаграммы. В то же время *количество тройных точек* для данного тела строго определенное. В пределе, если бы были возможны все возможные комбинации между 34 фазами, это число должно было бы быть очень велико – оно должно было бы быть равно комбинации по 3 из 34 элементов, т.е., называя A число возможных тройных точек, а n число фаз, мы получили

$$A = \frac{(n(n-1)(n-2))}{1 \cdot 2 \cdot 3}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{34 \cdot 32 \cdot 33}{1 \cdot 2 \cdot 3},$$

или 4114 таких точек. Но в действительности число их чрезвычайно ограничивается, и эта формула, примененная впервые к фазовым равновесиям проф. Риккэ, является далекой от истины.

Наблюдение явлений полиморфизма вносит в нее первое ограничение. Мы видим, что место твердых полей строго определенное. Каждое поле соприкасается только с *двумя* ближайшими и не может давать тройных точек с остальными 29 полями. Когда мы изучаем полиморфный переход из одного тела в другое, мы видим, что например, β -ромбический NH_4NO_3 может переходить, с одной стороны, в α -ромбический, а с другой – в гексагональный, но не может переходить, например, в правильный NH_4NO_3 и моноклинический и т.д. При таком ограничении мы получим формулу $A = 3 + 2(n-3)$, т.е. мы имеем для фазовых равновесий $A = 3 + 2(34-3) = 65$.

Однако в действительности должно быть, и это число представляет максимальный предел. Диаграмма физических состояний должна быть много проще и количество тройных точек – значительно меньше. Ибо при выводе этой формулы сделано *implicite* – допущения, увеличивающие количество тройных точек (рис. 26).

Я не буду, конечно, здесь вдаваться в вывод этой формулы. Отмечу только, что она построена на гипотезе, не проверенной опытом, весьма сомнительной и увеличивающей количество тройных точек. Если мы отбросим эту гипотезу, то количество точек станет еще меньше и поле твердого вещества получит еще более простой вид. Гипотеза состоит в том, что: 1) каждая полиморфная

* Для жидкой и газообразной фаз мыслимы *три* разных физических состояния (в зависимости от характера векторов). Их роль в фазовом равновесии не ясна.

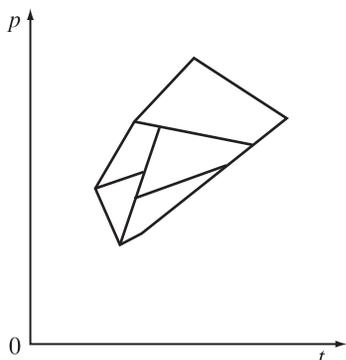


Рис. 25

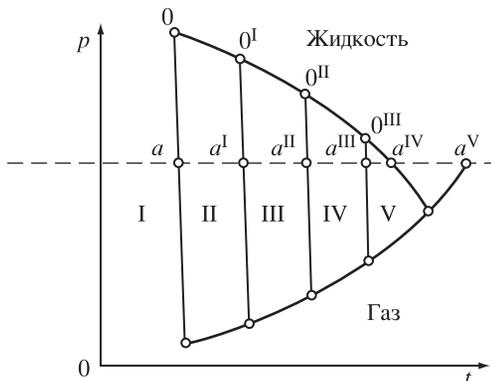


Рис. 26

разность имеет точку плавления и кипения, т.е. всякое твердое поле соприкасается с жидким или газообразным, и 2) что можно, всегда выбрать такое давление, когда при повышении температуры мы последовательно – одно за другим – перейдем ко всем 32 классам данного вещества. В действительности факты этого нам не позволяют утверждать. Как я уже указывал, количество наблюдаемых точек перехода для данного вещества очень незначительно, и вполне возможно, что некоторые полиморфные разности находятся внутри твердого поля, т.е. не имеют ни точек плавления, ни точек кипения. Диаграмма будет иметь, например, такой вид (рис. 27). В таком случае, очевидно, количество тройных точек выразится другой формулой:

$$A = 3 + 2(n - m - 3) + m,$$

где m – число фаз, лежащих внутри твердого поля, и не может быть очень велико. Но число это и формула могут еще изменяться, так как возможно, что мы имеем серию таких же полей внутри твердого поля, как тот, более простой случай NH_4NO_3 , который мы рассматривали раньше ... На существование таких серий есть указание в дальнейшем рассматриваемых *семействах* полиморфных тел.

Я не стану вдаваться дальше в эту область, куда так мало проникает пока опыт. Но мы видим, что, исходя из простых соображений, мы можем построить диаграмму состояний для каждого тела и что, по-видимому, эта диаграмма имеет относительно простой вид. В ней, должно быть, находятся в пределах несколько десятков (30–50) тройных точек и 34 поля.

С точки зрения явлений кристаллизации эта диаграмма сразу определяет нам условия кристаллизации: она указывает нам, что в зависимости от t и p каждое вещество может дать нам несколько десятков кристаллических ячеек и что кристаллизация при обычных температуре и давлении является одним из многих возможных случаев кристаллизации вещества. Теория идет далеко впереди фактов – она открывает перед нами отдельные широкие горизонты и в то же время дает верный масштаб для оценки полноты наших теперешних знаний, учит осторожности в использовании их для широких выводов.

Нельзя не остановиться еще на одном выводе из этой диаграммы. Она указывает на различную связь между разными полиморфными разностями –

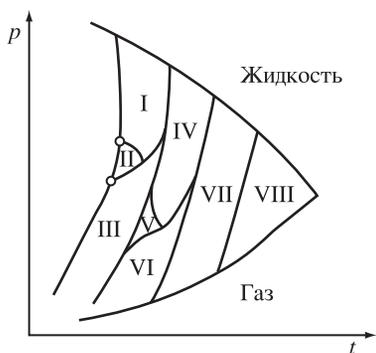


Рис. 27

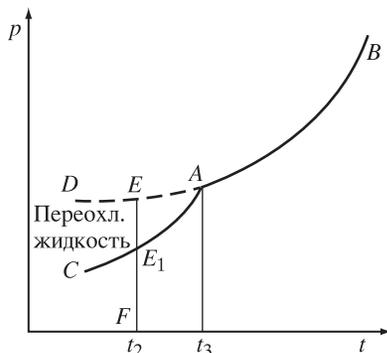


Рис. 28

на принадлежность их как бы к разным «семействам». Это явление, подмеченное очень давно уже отдельными исследователями. Замечено было, что полиморфные разности одного и того же тела группируются в «семейства» близких разностей, обладающие точками перехода. Между разностями одного семейства есть переходы, а между семействами переход совершается с трудом. Как пример можно взять углерод и SiO_2 . Углерод кристаллизуется в двух полиморфных семействах – алмазе и графите. Алмаз твердый, блестящий, прозрачный – графит непрозрачный, мягкий. Как семейство алмаза, так и семейство графита включает ряд полиморфных разностей, переход которых друг в друга совершается в пределах семейства легко. Но переход графита в алмаз совершенно не достигается, а алмаз переходит в графит с большим трудом, при исключительных термодинамических координатах. При нашей t и p господствует поле графита. Такие разные семейства полиморфных разностей отвечают, по-видимому, разным полям диаграммы, которые не имеют между собой тройных точек, и переходы одного участка в другой совершаются с большими трудностями. Если при кристаллизации появятся разности этих, особенно внутренних, полей состояния, они с трудом могут быть переведены в чуждую им и с ними не соприкасающуюся область кристаллов данного тела, отвечающих t и p нашей лаборатории.

Другим примером может быть взята SiO_2 . Для нее известно семейство кварца с довольно высоким удельным весом (около 2,6), очень твердое, энергетически сопротивляющееся химическим воздействиям; для него известно много полиморфных разностей – β -кварц, α - и β -кварциты, псевдохалцедонит, халцедон... и наряду с этим существует семейство тридимита с меньшим удельным весом (около 2,2), более мягкое, сильно изменяющееся под влиянием химических деятелей. Сюда относятся α - и β -тридимиты, α - и β -кристобалиты и т.д. Переходы в устойчивую при наших условиях разность – кварц – совершаются для первого семейства легко, а для второго наблюдаются при условиях, по-видимому, связанных с перекристаллизацией путем химических воздействий, исключительно из α -тридимита.

Мы видим в этих семействах проявления разных участков полей диаграммы.

Изучение этой диаграммы дает объяснение указанного выше различного характера полиморфных разностей, устойчивых в чуждом им термодинамическом поле. Мы имеем среди этих полиморфных разностей: 1) такие, кото-

рые, являясь принадлежащими к иным термодинамическим условиям, в то же время чрезвычайно неустойчивы, лабильны при условиях опыта, им чуждых, и 2) такие разности, которые, принадлежа к иным термодинамическим условиям, чрезвычайно устойчивы при условиях опыта, им чуждых. Первые разности подали повод для теории особого метастабильного состояния вещества, о которой я указывал в одной из предыдущих лекций. Предполагалось Оствальдом и другими, что эти полиморфные разности, переходящие внезапно, как бы взрывчато, в те, которые устойчивы при t и p опыта, обладают особой группировкой материи – гомологических точек или кристаллических молекул, которые находятся в ложном равновесии и от незначительных причин могут перегруппировываться в другие, более устойчивые разности. Под влиянием удара, сотрясения, прикосновений устойчивые при данных p и t разности этих тел переходят в обычную кристаллизацию данного вещества. Общим и характерным для них признаком является то, что законы этого перехода аналогичны законам взрывов, т.е. *небольшое ничтожное приложение энергии вызывает огромное ее выделение*. Соприкосновение устойчивой полиморфной разности с лабильной (например, кристаллов α -S и β -S) вызывает молекулярную перегруппировку и выделение тепла; некоторое, небольшое давление (например, на желтую α -HgJ₂) производит тот же эффект (переход в красную HgJ₂) и т.д.

Вопрос о лабильном состоянии представляет, по существу, вопрос скорее метафизического характера, но, однако, несомненно неустойчивые состояния этого тела имеют особенности, заслуживающие внимания. Одна из них была указана Кирхгофом на частном случае и затем, позже, обобщена Оствальдом.

Кирхгоф показал, что давление насыщенного пара переохлажденных жидкостей выше давления насыщенного пара твердого тела того же самого химического состава (рис. 28) при данной t . Так, например, на оси ординат мы имеем высоту давлений пара, на абсциссах – температуры. AB – кривая давлений пара жидкости, AC – твердого тела. При t_2 давления пара переохлажденной жидкости (EP) выше давлений пара твердого тела (E, F) при той же температуре. Очевидно, при этой температуре твердое и жидкое тела не могут находиться в равновесии. Совершенно те же самые явления можно целиком перенести на разные твердые фазы. Совершенно ясно, что это относится только к такого рода твердым фазам, которые обладают испаряемостью, ибо неустойчивость, по этому объяснению Кирхгофа, сводится к тому, что пары жидкости давят на пар твердого тела и превращают его в твердое состояние, вследствие этого часть жидкости вновь испаряется и т.д.

Другая группа тел, куда относится целый ряд минералов, существующих веками при условиях, им не свойственных, подвергающихся самым сильным давлениям или изменениям и все же не переходящих в ту полиморфную разность, которая отвечает t и p данного момента. Этот переход совершается при исключительных условиях. Достаточно принять во внимание с этой точки зрения, например, историю Al_2SiO_5 в природе. Устойчива β -ромбическая разность – силлиманит, но триклинический дистен и α -ромбический андалузит остаются веками рядом и переход совершается лишь при нагреваниях, достигающих 1200–1300°. Объяснение этих явлений лабильностью, метастабильностью кристаллической частицы невозможно.

Но эти явления станут понятны, если мы всмотримся в диаграмму состояний. Переход будет совершаться легко в обычных при данной t и p разности, или тогда, когда полиморфная разность имеет тройные точки с обычной разностью, или тогда, когда она имеет точки кипения и плавления. Но этот переход будет совершаться чрезвычайно трудно или не будет совершаться, если данная полиморфная разность принадлежит к другому полиморфному семейству или не имеет точек плавления или кипения, происходит изнутри твердого поля. Она не входит в процесс равновесия с обычной разностью, относится к ней, как *постороннее тело*, как, например, стекло сосуда, в котором наблюдается данное фазовое равновесие.

Я не буду дальше делать выводы из этой теоретической диаграммы. Их можно сделать много. Отмечу только, что при кристаллизации:

1. Всякое кристаллическое тело принимает ту кристаллическую форму, ту ячейку, которая соответствует t и p ее образования.
2. Теоретически мыслимо для каждого тела 32 такие формы.
3. Под влиянием сил, не принятых во внимание при построении диаграммы, кристаллическое вещество может находиться в перегретом или переохлажденном состоянии, т.е. существовать при обычных t и p в ячейке, отвечающей другим t и p . Эти силы – силы энергии кристалла, не принятые во внимание при построении диаграммы. В то же время в явлениях кристаллизации есть условия, благоприятствующие или неизбежно вызывающие появление полиморфных разностей.

Эти условия тесно связаны с зарождением кристалла.

ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Теория кристаллизации дает возможность объяснить *рост* готового кристалла, но оставляет совершенно в стороне появление первого микроскопически мелкого кристалла, зародыша кристалла, из которого развиваются те полиэдры, которые подлежат нашему изучению.

В этом отношении мы имеем полную аналогию с появлением первых зачатков жидкой или газообразной фаз. Теория фазового равновесия принимает фазы *готовыми* – она рассматривает процесс их распределения, принимая их появившимися вследствие тех или иных причин. Появление этих фаз при определенных точках перехода, кипения, плавления совершается, по этой теории, неизбежно и не связано ни с какими силами, развивающимися на границах между разными полями. Как мы видели, это положение противоречит опыту и наблюдению и фазы заходят в чуждые им поля, т.е. существуют какие-то не предусмотренные правилами фаз условия появления фаз. Эти условия теорией не предвидятся, ибо так же мало может быть понято зарождение кристалла и тогда, когда мы примем во внимание оставленную нами пока в стороне энергию фазового равновесия и ее изменения во время процесса. Наоборот, как показал Дюгем для аналогичного случая выпадения жидкостей и газов, мы придем при принятии во внимание энергии процесса к еще большей невозможности объяснить – в пределах современной теории – *зарождение* новой фазы. Жидкость, не содержащая газов, будет неизбежно перегрета. Она будет без кипения *испаряться только с поверхности*, т.е. ее внутренние части будут перегреты. Для того чтобы в ней появился пузырь

газа, нужно какое-то особое приложение энергии, ибо для его образования внутри жидкости надо чтобы давление его пара было равно: 1) атмосферному давлению, 2) гидростатическому давлению, 3) капиллярному давлению. Если мы попытаемся вычислить эти величины, они будут огромны и тем больше, чем меньше первоначальный пузырек – зародыш газа. Объяснить его появление мы не умеем. То же самое относится и к зародышу – кристаллу.

В самом деле. Уже раньше мной указано, что правило фаз применимо к системам, в которых масса фаз очень велика. При правиле фаз допускается, что силы, развивающиеся на границе – на поверхности, ограничивающей фазы, не участвуют в процессе равновесия. Это возможно только при одном условии, что силы эти *чрезвычайно малы* по сравнению с силами, связанными с внутренней энергией фаз. Называем всю свободную энергию системы A , она будет слагаться из свободной энергии внутренних частей фаз, пропорциональных массам их и наружных частей фаз, энергии их контактов, пропорциональных их поверхностям ограничения. Вся свободная энергия системы, поскольку она связана со свойствами фаз и не зависит от притока особой, внешней энергии, будет выражаться уравнением: $A = mf + m'f' + m''f'' + \dots + sff' + s'f'f'' + s''f''f''' + \dots$ Только в том случае, если по сравнению с первыми членами этого уравнения $mf + m'f' \dots$ и т.д. вторые члены будут очень малы, можно безопасно применять правило фаз к объяснению природных явлений. Это возможно или 1) когда массы участвующих фаз очень велики, или 2) когда при относительно больших массах поверхности, на которых развиваются силы, выражаемые членами второго рода (с коэффициентами s) очень малы. Эти соображения целиком оправдываются большим имеющимся у нас опытом применения правила фаз к толкованию физико-химических явлений.

Очевидно, в тех случаях, когда какая-нибудь фаза имеет *малую массу*, нельзя оставлять без внимания отвечающие ей поверхностные силы. Другими словами, если в равновесии, которое мы до сих пор рассматривали, в жидкой фазе B находится небольшой кристаллик того же тела A , условия равновесия фаз A и B не могут подчиняться целиком законам фазового равновесия, ибо sff' не будет членом, который можно оставить без внимания, так как он окажется соизмеримым с той энергией, которая отвечает внутреннему строению кристалла A .

В этом случае, следовательно, надо принимать во внимание энергию кристалла, как мы это и будем делать дальше. Но, однако, и на этом усложнение не кончается. Для того чтобы процесс протекал по законам фазового равновесия и с такой поправкой, *размеры* этой первой выделенной капли твердого вещества должны иметь известную величину и должны преодолеть то сопротивление, какое оказывает масса жидкости на появление в ее среде посторонней капли твердого тела, сопротивление *ее растворению жидкостью*. Потребная для этого энергия в той или иной форме должна быть принесена извне. Кристалл должен или явиться в фазовом равновесии уже в готовом виде, или же образоваться в нем под влиянием каких-нибудь особенных условий энергии, существующих в какой-нибудь точке системы. Предвидеть условия его зарождения без этих исключительных условий мы не можем. Опыт вполне подтверждает эти соображения.

Насколько мы теперь знаем, в процессе кристаллизации начало ее обуславливается двумя обстоятельствами:

1. В среду, подлежащую кристаллизации, *извне* попадает готовый кристаллик того же самого тела или некоторых тел близкого строения. Раствор им как бы заражается. Этот *извне* попавший в систему кристалл является *внесенной* в нее готовой фазой, нарушившей установившееся равновесие и вызывающей новые движения в системе. Это *кристаллизация путем готовых зародышей*. Очевидно, она может идти только тогда, когда готовый кристаллик в этой среде не растворяется, т.е. среда пересыщена.

2. Вследствие неизвестных причин *внутри* системы появляются *центры кристаллизации*. Начинается *самопроизвольная кристаллизация*¹.

Вопросы эти еще довольно мало выяснены, но все же кое-что теперь начинает выясняться.

Остановимся сперва на первом типе зарождения кристалла. Начало ему было положено старинными наблюдениями. Еще ученые XVII века, например Бойль, указывали, что кристаллизация не происходит при отсутствии соприкосновения с воздухом. Эти наблюдения были обобщены учеными XVIII века, думавшими, что здесь дело заключается во влиянии воздуха². Вопрос получил иное решение в конце XVIII столетия русским ученым академиком Ловицем (1790–1794)³. Ловиц исследовал *пересыщенные растворы* и нашел, что в них кристаллизация начинается при прикосновении или опускании в раствор готового кристалла того же тела. Долгое время идеи Ловица не обращали на себя внимания⁴. Впервые Жернез расширил эти идеи и указал, что то же действие оказывают кристаллы изоморфных веществ. Прием заражения пересыщенных растворов явился даже одним из методов определения изоморфизма. Однако и до сих пор не может считаться установленным, что для центра кристаллизации необходимо присутствие в нем изоморфного или, вернее, изоструктурного тела. Возможно, что зародышем может при некоторых условиях служить тело, далекое от данного по кристаллической форме⁵. Если даже признавать, что наибольшие влияния оказывают изоморфные тела, то и здесь, судя по опытам Лекок де Буабодрана⁶, различные изоморфные вещества оказывают влияние различной степени. Здесь лежит огромная, нетронутая область эксперимента. Кристаллизация в этом случае начинается около внесенного стороннего тела, она начинается от него, как от центра. По-видимому, однако, еще раньше Ловица были известны аналогичные явления в переохлажденных жидкостях. Так, еще Фаренгейт указывал на прекращение переохлаждения воды при прикосновении кристаллом льда. Начиналось замерзание, которое долго отличали от кристаллизации.

К этим явлениям целиком можно перенести все те методы работы и те представления, какие теперь господствуют в учении о низших организмах. Мельчайшие кусочки твердого вещества носятся в воздухе и, попадая в растворы или в среду, в которой может идти кристаллизация вещества их состава или с ними изоморфного, вызывают эту кристаллизацию. Совершенно так же, как зародыши низших организмов вызывают их развитие и рост в среде, им благоприятной. В эту среду они попадают из воздуха. Оствальд над салолом повторил целиком все опыты бактериологов. Растворы этого тела и аналогично и других веществ могут сохраняться без кристаллизации неопределенно долгое время, если в них не попадет кусочек готового салола. Для этого их достаточно сохранять так же, как сохраняют жидкости от проникновения пыли, вызывающей в них брожение. Размеры пылинок,

вызывающих кристаллизацию, микроскопически малы, но, по-видимому, необходима некоторая минимальная величина для того, чтобы вызвать кристаллизацию. Теоретически это та величина, которая способна существовать в твердом виде в условиях данной среды, т.е. преодолевать указанные выше давления. Можно ждать этим путем выяснения любопытных свойств вещества. К сожалению, экспериментально эти явления почти не изучены. Для салола минимальное количество вещества, вызывающее кристаллизацию, равно $1 \cdot 10^{-7}$ граммов⁸.

Нельзя не отметить еще, что не только величина, но и *форма* кристалла-зародыша влияет на характер процесса. Опыты Лекок де Буабодрана над квасцами показывают, что раствор квасцов, щелочной, дающий {100} при соприкосновении кубического кристалла квасцов, может еще выделять вещество при прикосновении {111}⁹. По-видимому, это явление наблюдается только в особых условиях.

Так как зародыш приносится в систему равновесия готовым, *извне*, то, очевидно, все указанные раньше затруднения объяснить дальнейший его рост не существуют¹⁰.

Однако было бы ошибочным думать, что, подобно организмам, и для кристаллов существует правило – *omne crysytallum e crystallis*. Любопытный пример над кристаллизацией глицерина, разобранный Эррера, выясняет это чрезвычайно ясно¹¹.

Обобщая эти наблюдения, можно было думать, что вещества неспособные к кристаллизации, не кристаллизуются только потому, что в среду кристаллизации не попадают готовые кристаллы – зародыши этих веществ. Тела белковые, гуминовые и т.п. находятся в таком положении. Если бы вследствие каких-нибудь причин в среду кристаллизации попали бы зародыши, то данные тела получились бы в кристаллах. Такой случай произошел с глицерином. Вещество это считалось жидким при обычной *t* и *p*, а между тем оказывается, (что) для него при этих термодинамических условиях устойчива твердая фаза, но он в нее не переходит, так как в окружающей его среде нет готового кристалла глицерина. Лет 40 назад на одной из бельгийских фабрик вместо жидкого был получен твердый кристаллический глицерин. Сперва думали, что получен новый изомер, но потом оказалось, что получена твердая фаза обычного глицерина. Достаточно было дотронуться кристалликом этого глицерина, чтобы заставить кристаллизоваться всякий другой глицерин. Была получена твердая фаза, и процесс кристаллизации жидкого – переохлажденного тела мог начаться. С тех пор этот опыт делался не раз.

Но почему получился твердый глицерин? Потому ли, что в окружающей среде оказался готовый, где-то полученный кристаллик глицерина или «изомерного» (изоструктурного) ему тела, или потому, что *при каких-то определенных внешних условиях может идти кристаллизация тела и помимо зародышей?*

Все склоняет нас к этому последнему положению. Исследование явлений кристаллизации Тамманом, Майерсом и их учениками заставляет нас утверждать, что в зависимости от внешних условий – температуры, давления, химических примесей, растворителя – кристаллизация идет или путем (внесенных *извне*) зародышей, или путем появления в данной системе определенных (спонтанных) *центров кристаллизации*.

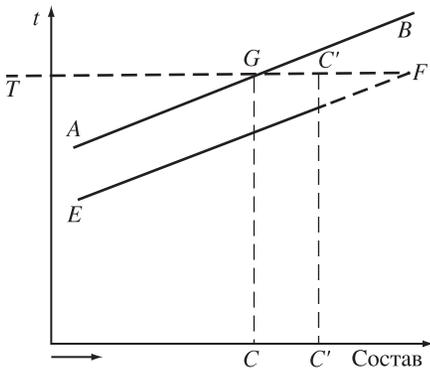


Рис. 29

явлении, остановимся на характере раствора. При определенной температуре и давлении весовой % вещества, растворяющегося в жидкости, строго определен. Он в зависимости от t выражается некоторой кривой или прямой AB – *кривой растворимости или насыщения* (рис. 29). В огромном большинстве случаев растворимость повышается с температурой. При некоторой температуре T может растворяться $C\%$ данного тела. Однако мы знаем, что, аналогично переохлаждению жидкости при той же температуре, раствор может содержать и большее количество тела в растворе – $C'\%$. В таком случае он находится в неустойчивом состоянии. Кристаллизация может происходить только в области ниже AB . Оказывается, здесь есть две разные области, которые некоторые исследователи различают названием *метастабильной* и *лабильной*. Метастабильная область будет представлять собой область, где кристаллизация возбуждается только зародышами и не может быть вызвана механическими причинами – встряхиванием, сильным взбалтыванием, движением посторонних предметов и т.д. В этой метастабильной области не образуются центры кристаллизации¹². Майерс и его ученицы (Ф. Исаак и др.) показали, что в этой пересыщенной области метастабильное состояние находится в зависимости от температуры и прекращается, в зависимости от пересыщения, при определенной температуре. При некоторой определенной температуре метастабильное состояние переходит в *лабильное*, когда появляются центры кристаллизации и прекращается рост зародышами. Майерс показал, что это появление центров кристаллизации есть функция температуры и пересыщенности и может быть представлено кривой, которую Майерс назвал *кривой пересыщенности*¹³. Эта кривая идет приблизительно параллельно кривой насыщения (EF на рис. 29). Выше нее не происходит появления центров кристаллизации, ниже – кристаллизации путем зародышей. Пересыщенное жидкое состояние может идти еще ниже этой кривой. Область метастабильного состояния очень различна, и, например, для салона она измеряется 10° . Эту область можно определить, как ту область, при которой механическим путем можно вызвать кристаллизацию. Для ее определения удобно пользоваться определением показателей преломления раствора, которые получают максимальную величину при наступлении лабильного состояния среды.

Прежде чем перейти к изучению явлений, связанных с центрами кристаллизации, остановимся еще на одном условии роста зародышами – на *характере раствора*. Как уже указано, необходимо, чтобы этот раствор обладал известной пересыщенностью для того, чтобы кристаллики вещества – зародыши – в нем не растворялись. Опыты Майерса выяснили нам в последнее время, что в зависимости от характера этой пересыщенности идет кристаллизация зародышами или происходит помимо них центрами кристаллизации.

Для того чтобы разобраться в этом

Эти рассуждения целиком можно перенести и к другим способам кристаллизации, например к кристаллизации из расплавленного состояния – при переходе из жидкой фазы в твердую. Здесь температура самопроизвольной кристаллизации будет определять верхний предел появления центров кристаллизации и нижний предел возможности заражения зародышами. Для сала, например, эта температура равна 33°C ¹⁴.

Таким образом, мы имеем два температурных оптимума – для зарождения зародышами и для зарождения (само) произвольного, причем эти оба способа кристаллизации исключают друг друга, как будто лежат в разных термодинамических областях.

Обыкновенно центров кристаллизации появляется немного, и, по-видимому, есть законности в их числе в зависимости от химической природы тела и внешних условий его кристаллизации.

Область этих явлений до сих пор мало разработана, и условия появления центров кристаллизации для нас неясны. Некоторые указания на вопросы, куда должна быть направлена работа, мы, впрочем, имеем из области аналогичных, лучше изученных явлений.

Таковы, например, обратившие на себя в последнее время внимание явления из образования жидких и газовых фаз, например образование тумана (выпадение пара в жидком состоянии) или кипения – центр появления первого пузырька жидкости или газа связан с «ионизацией» среды, т.е. появлением в ней точки с исключительной энергией. Как известно, мы объясняем теперь эти явления расплавлением атома и освобождением в одной точке колоссальных количеств энергии. Весьма возможно, что то же самое происходит и при кристаллизации. Уже давно старинные наблюдатели указали на значение пузырьков газа или воздуха как центров такой произвольной кристаллизации. С другой стороны, есть указания на особые свойства тех точек стенок сосудов, где зачинается такая кристаллизация¹⁵. Кое-где можно заметить, что первые центры кристаллизации появляются около царапин и разрушений стеклянных сосудов, в которых идет такая кристаллизация. Квинке пытался объяснить это большей растворимостью этих участков стекла и образованием здесь тех жидких особых капель, в которых, как увидим, зарождается центр кристаллизации¹⁶.

Во-вторых, необычайно характерно, что при кристаллизации путем центров форма выпадающих кристаллов обычно (всегда?) не отвечает фазе, характерной для данной t и p . Она, обыкновенно, отвечает более высокой t и p , так, например, для KNO_3 сперва выделяется ромбическая разность¹⁷. И этим как будто указывается, что в центре кристаллизации условия энергии иные, чем те, которые отвечают данной среде. Очевидно, только при этом условии и возможно их появление в среде кристаллизации и преодоление огромного ее сопротивления нарушению в ней однородности.

Наконец, нельзя не обратить внимание и на то, что ход того или другого процесса зарождения кристалла регулируется температурой, давлением и т.п., т.е. теми самыми условиями, какие регулируют общие законы кристаллизации. Наряду с этим надо поставить вероятную кристалличность всякого осадка, образующегося в жидкости, причем величина выпадающих кристалликов обратно пропорциональна концентрации раствора, из которого образу-

ется осадок¹⁸. Здесь мы видим опять-таки указания, что центры кристаллизации подчиняются общим законам кристаллизации.

Надо думать поэтому, что дальнейшие исследования позволят подвести и зарождение кристаллов под законы равновесий.

Но пока этого нет, и мы должны принимать, что зарождение кристаллов стоит в стороне от рассматриваемой теории. Как только кристалл появился, его дальнейший *рост* может быть охвачен теорией.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Уже *Лекок* де Буабодран говорит о самопроизвольном зарождении кристаллов калиевой селитры из пересыщенных растворов – см.: *Lecoq de Boisbaudran. Annales de chimie et de ph.* (4). IX. P., 1866, p. 213. В последнее время некоторые исследователи выдвинули чисто спекулятивное воззрение, что центрами кристаллизации являются ничтожные зародыши – мелкие кристаллики, сохранившиеся в жидкости – расплавленной массе или растворе. См., например: *F. Wallerant. Cristallographie.* P., 1909, p. 232. Опыты Майерса и его учеников явно этому противоречат.

² См., например: *J.G. Walleries. Chemiae physical pars primo.* St., 1769, p. 248.

³ *T. Lowitz. Nova Acta Acad. Petropol.* XI, Sp., 1798, p. 279. Заметив, что кристаллизация начинается из особых точек, центров кристаллизации, Ловиц (1793) говорит: «Atque haec modo rem intuenti cuihi forte fortune in mentem venit, crystallisationis initiam maturari posse, adjecto solis crystallulo ad salutiones salinas evaporatione ad jastum crystallisationis punctum perductas» [Таким образом, обдумав этот вопрос, я пришел к счастливой мысли: для ускорения начала кристаллизации я вношу кристаллик соли в испаряемый солевой раствор, чтобы получить необходимый центр кристаллизации]. Брошенный кристаллик оказывается центром кристаллизации. Ловиц указывает, что брошенные посторонние кристаллы не вызывают кристаллизацию тела, по его мнению, посторонний кристалл даже мешает кристаллизации и новые центры кристаллизации зарождаются как будто вдали от него (I. с., 282–283). Первые работы Ловица в этом направлении были сделаны в 1790 г., когда Ловиц открыл кристаллическую угусную кислоту. См. о нем: *P. Walden. Beiträge aus der Geschichte d. Chemie, d. Andenken G. Kohlbaum.* L. u. W., 1909, p. 537.

⁴ Из последних работ особенно интересны наблюдения Гей-Люссака. См.: *Gay Lussac* (1813) и *Леблана* (1802).

⁵ Так допускает, например, Яффе – см.: *Yaffe. Zeitschrift f. physikal Chemie.* XLIII. L., 1903, p. 565. Старые исследователи были все такого мнения. Однако вполне вероятно, что далекие по структуре тела способствуют самопроизвольному зарождению (аналогично влиянию тела при сгущении газов). Может быть, этим объясняются противоречивые указания опыта.

⁶ *Lecoq de Boisbaudran. Comptes Rendus de l'Acad. de Sc. de Paris.* LXXX. P., 1875, p. 889.

⁷ По-видимому, эти явления были известны давно. Ими пользовались в своих спекуляциях натурфилософы, например граф фон Бюкуа. – *Gr. G. v. Buquov. Ysis.* XVI, 1824, p. 1070.

⁸ *Ostwald. Zeitschrift f. phys. Chemie.* XXII. L., 1897, p. 289.

⁹ *Lecoq de Boisbaudran. Comptes Rendus. de l'Acad. de Sc. de Paris.* LXXXVIII. P., 1879, p. 630.

¹⁰ Нельзя не отметить, что *кристаллизация заражением* является явлением довольно сложным и, может быть, указывает на интереснейшие явления молекулярных движений, происходящих в твердом теле. Здесь есть любопытные аналогии с явлениями *резонанса*.

¹¹ *Errera. Essais de philos. botanique.* Ср.: *Dastre. La vie et la mort.* P. (s. a.), p. 288.

¹² Кажется, в первый раз так установил Оствальд. Ср.: *H.A. Miers a. F. Jsaak. Proceedings of R. Soc. A.* LXXIX. L., 1907, p. 322.

¹³ *F. Jsaak (a. H. Miers?). Transactions of Chemie. Soc.* LXXXIX. L., 1906, p. 413; *H. Miers a. F. Jsaak. Proceedings of R. Soc. A.* LXXIX. L., 1907, p. 322 и сл.; *F. Jsaak. Fransactions of Chem. Soc.* XLIII. L., 1908, p. 385 и сл.; *H. Miers. Chem. News.* XLIV, 1906, p. 89.

¹⁴ *H. Miers a. F. Jsaak.* I. с., 1907, p. 330.

¹⁵ «Ср., например, указания *K. Schaum u F. Schönbeck. Annalen d. Physik* (4). Старые наблюдения Эренберга (1835). Ср.: *O. Lehmann.* I. с., I. 1888.

¹⁶ *Quincke. Annalen d. Physic.* VII. L., 1902, p. 733.

¹⁷ Уже Франкенгейм указал на это. См.: *Frankenheim. Annalen d. Phys.* XL. L., 1837, p. 450.

¹⁸ См. натурфилософские рассуждения фон Вейнмарка. однако в общем, должно быть, отвечающие фактам. Фон Вейнмарк указывает, что в зависимости от растворимости тело (например, BaSO_4) может выделяться то в виде «коллоида», то кристаллоида. В основе его рассуждений есть ряд гипотетических толкований фактов, сильно ослабляющих его выводы. Первые выпадения («коллоиды»), может быть, принадлежат к другой полиморфной разновидности (фазе) тела и, может быть, являются гидратами, а не чистыми телами. Эти возможности фон Вейнмарком не приняты во внимание См.: *П. фон Вейнмарк*. Кристаллическое состояние – внутреннее состояние материи. СПб., 1908 (из ЖРФХО).

ПРИЛОЖЕНИЕ УЧЕНИЯ О СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ К ПРОЦЕССУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Правило фаз захватывает только одну сторону процесса кристаллизации. Нам важно изучить и предвидеть условия не только выделения твердого вещества по сравнению с жидкостями или газами или другими фазами твердого состояния, но по возможности знать *форму* выделяющейся твердой фазы.

Предвидеть некоторые явления, связанные с формой выделяющегося твердого вещества, позволяет изучение энергетики процесса кристаллизации.

В основу нашего изучения мы положим учение о свободной энергии, причем примем во внимание не только те формы энергии, которые входят в фазовое равновесие, но и другие, о которых мы знаем, что они играют известную роль в процессе кристаллизации.

Возьмем какой-нибудь обратимый процесс, приходящий в равновесие, т.е. останавливающийся без притока или увеличения внешней данному процессу энергии.

Для простоты возьмем какой-нибудь процесс в пределах одного термодинамического поля.

Процесс остановится и закончится, когда в нем произойдут все возможные перемещения. Когда все движения и перемещения в процессе закончатся, мы будем говорить о том, что процесс находится, пришел в равновесие. Кристаллизация заканчивается, когда все кристаллические полиэдры, которые выделяются, достигли предельной величины, когда их форма не изменяется, когда в среде, в которой происходит кристаллизация, не будет происходить никаких видимых изменений.

Все эти изменения так или иначе связаны с *движением*, т.е. происходят с затратой известной *работы* и на ее производство необходимо употребить известную *энергию*. Эта энергия может иметь различный вид – она может даваться данному процессу в форме теплоты, электричества, молекулярных или химических сил, но результат энергии, изучаемый в процессе равновесий, будет один и тот же – движение частиц или частей данной системы.

Назовем всю энергию, в различных формах свойственную системе, E . Эта энергия будет слагаться из двух частей: 1) энергия, которая в данном процессе не участвует или может быть оставлена без рассмотрения, – E_1 и 2) энергия, которая затрачивается на производство данного процесса, – E_2 , т.е.

$$E = E_1 + E_2.$$

Часть энергии E_1 , не принимающей участие в процессе, мы можем совсем не принимать во внимание при изучении данного процесса, но E_2 играет для его понимания первостепенную роль. Эту энергию E_2 мы будем называть *свободной энергией*.

Таким образом, *свободной энергией мы будем называть ту часть энергии процесса, которая во время процесса может производить работу, т.е. движение частей системы.*

Система придет окончательно в равновесие, когда в ней израсходована вся свойственная ей или ей доставляемая свободная энергия. Следовательно, *условием равновесия системы будет*

$$(1) \dots E = \min,$$

$$(2) \dots E_2 = 0.$$

Выраженные словами эти условия заключаются в следующем положении:

Система приходит в равновесие и данный процесс заканчивается, когда свойственная системе энергия становится минимальной, а ее свободная энергия равна нулю.

Для иллюстрации этого положения возьмем один из простейших примеров такой системы. Возьмем запертый ящик, наполненный шариками или песчинками, и поставим его при неизменных t и p . В таких случаях и этот ящик обладает известной энергией и даже свободной энергией, эту роль свободной энергии будет играть *всеприродное тяготение*. В этом ящике будут происходить движения – *падения* – песчинок или шариков, и эти движения прекратятся – система придет в равновесие, когда все могущие упасть песчинки или шарики упадут и останутся. В таком случае энергия данной системы станет минимальной, а ее свободная энергия – нулевой: вся работа окажется сделанной. Встряхнем эту систему, т.е. приложим к ней извне энергию. Равновесие нарушено, но система опять будет стремиться к равновесию, т.е. опять придет в такое состояние, когда ее энергия минимальная и когда в ней не будет свободной энергии.

Эти простые соображения могут быть применены ко всякому природному процессу, больше того, их можно перенести и на весь доступный нашему изучению космос и предположить, что и он стремится к равновесию, к такому состоянию, когда его свободная энергия станет равной нулю, а вся энергия – минимальной. Свободная энергия является здесь обратной величиной другого термодинамического начала энергетики – *энтропии*. Когда свободная энергия минимальная, энтропия максимальная и система приходит в равновесие. Но для энтропии гораздо труднее достигнуть тех простых, образных представлений, которые мы легко получаем для свободной энергии. Даже энтропию мы легче поймем через свободную энергию. Поэтому я оставляю в стороне учение об энтропии, на котором построена современная термодинамика...

Перенесем теперь эти представления к процессу кристаллизации. Каковы те формы энергии, какие могут в ней принимать участие? Во-первых, мы видим, и t и p играют первостепенную в ней роль, так как они определяют поля кристаллизации. Но, однако, недостаточно и невозможно принимать во внимание только температуру и давление, ибо вопросы, подлежащие нашему объяснению, выходят за пределы, даваемые правилами фаз. Для нас в явлениях кристаллизации важны не взаимные соотношения твердых фаз с жидкой и газообразной, а *форма и размеры* твердой фазы. А мы видели, что ни форма, ни размеры твердой фазы не учитываются правилом фаз, принятием в соображение t и p .

Эти форма и размеры твердой фазы зависят от энергии кристалла, которая и должна быть нами принята в соображение при изучении энергетики кристаллизации. Как мы видели (см. с. 125, 126), эта энергия кристалла может слагаться из трех частей в отсутствие постороннего тела и из четырех, когда в процессе участвуют кристаллы другого вещества или другой фазы:

$$e = e_1^1 + e_1^2 + e_2^1 + e_2^2.$$

Совершенно достаточно принять во внимание энергию кристалла для того, чтобы объяснить все главные черты явлений кристаллизации. Совершенно так же, как для объяснения свойств жидкостей и форм их выделения, достаточно принимать во внимание капиллярные силы, т.е. энергию жидкости. Все другие условия – формы свободной энергии, принимающие участие в процессе, могут быть сведены на энергию кристалла, ибо можно считать, что эта энергия и разные ее формы различным образом меняются под влиянием изменения t, p , химического состава компонентов, их числа и т.д.

Но, помимо этого, мы в действительности можем исключить из процесса все эти условия как свободную энергию и изучить процесс кристаллизации исключительно под влиянием энергии кристалла. Кристаллизуя в термостате, мы исключаем свободную энергию тепловую, кристаллизуя при неизменном давлении p – в замкнутом пространстве – проявление капиллярных сил жидкости и изменении масс фаз, при неизменном химическом составе – влияние химической энергии.

Посмотрим на условия кристаллизации в этой наиболее простой и экспериментально достижимой форме.

ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В зависимости от того, какая из форм энергии кристалла является преобладающей с точки зрения свободной энергии процесса, мы получаем различные продукты кристаллизации.

Первым делом нельзя не отметить совершенно особого характера *векториальной энергии* e_1^2 .

При известных условиях она может быть равной нулю, т.е. может быть целиком потрачена на кристаллизацию. Это будет тогда, когда все векторы получаемого продукта кристаллизации параллельны. При этих условиях в полученном теле совершенно не будет сил, отвечающих векториальной энергии. Легко видеть, при каких условиях это возможно.

Согласно нашему предположению, энергия системы, нами изучаемой, складывается из трех форм энергии:

$$E = e_1^1 + e_1^2 + e_2^1 = \min.$$

В конце процесса при окончательном результате – равновесии – E будет иметь наименьшую возможную величину, будет минимальной. Величина форм энергии e_1^1, e_1^2 и e_2^1 , очевидно, различна, и минимум E будет достигаться или когда одна из них станет равной нулю (т.е. будет целиком свободной энергией), или (когда) *максимальная* по величине энергия e_i^j в качестве свободной энергии уменьшится наиболее значительным образом. Выражая взаимное отношение между формами энергии системы неравенствами

$$e_1^1 > e_1^2 > e_2^1 \text{ и т.д.,}$$

мы можем предвидеть взаимные отношения между всеми данными формами энергии и их отражение на продукте кристаллизации. Так, например, в данном случае e_1^1 должно уменьшиться максимальным образом, т.е. мы должны иметь в результате кристаллизации *сросток* из многих неделимых; в то же время векториальная энергия e_1^2 не равна 0, ибо она больше поверхностной энергии (e_2^1), которая никогда не может быть равной нулю. Следовательно, в результате кристаллизации должен получиться сросток с непараллельными векторами.

Мы будем называть *формой кристаллизации* продукт кристаллизации, соответствующий определенному соотношению между энергиями кристалла, участвующими в процессе кристаллизации.

Прежде чем перейти к выводу возможных форм кристаллизации, остановимся на том, как отражается на получаемом продукте кристаллизации неизбежное по принципу свободной энергии *максимальное уменьшение* каждой из форм энергии кристалла.

Для *векториальной энергии* e_1^2 , когда она станет равной нулю, как мы видели, все *векторы продукта кристаллизации должны быть параллельны*. Когда же эта энергия не равна нулю к концу процесса, а наоборот, обладает максимальной величиной по сравнению с другими формами энергии кристалла, то в результате равновесия должна чрезвычайно уменьшиться область ее проявления в готовом продукте кристаллизации. Эта энергия развивается на границе между двумя зернами с непараллельными векторами. При максимальном ее уменьшении эта граница должна быть наименьшей возможной, т.е. иметь форму гладкой плоскости. Следовательно, максимальное уменьшение векториальной энергии, не равной нулю при конце процесса, отвечает *плоской границе между срастающимися кристаллами*. Поверхностная энергия e_2^1 никогда не может быть равной нулю. При ее максимальном уменьшении область ее проявления (и расположение этой области в пространстве, как мы увидим ниже) должна быть наименьшая. Следовательно, характер проявления ее максимального уменьшения будет выражаться на продукте кристаллизации, так же как и максимальное уменьшение векториальной энергии. *Области развития этой энергии должны быть гладкими плоскостями*. Мы увидим потом, что этот вывод требует некоторой поправки в зависимости от векториального характера поверхностной энергии кристалла.

Совершенно иной вид имеет *уменьшение* потенциальной энергии кристалла. Она так же, как и поверхностная, ни при каких условиях не может целиком перейти в свободную энергию (стать равной нулю), т.е. она всегда присутствует в продукте кристаллизации.

Эта энергия является пропорциональной массе кристалла. Но один и тот же кристалл, одна и та же его масса может быть рассматриваема как объект трех областей энергии – e_1^1 , e_2^1 и e_1^2 . Увеличение области поверхностной и векториальной энергий кристалла при неизменности его массы уменьшает потенциальную энергию. Хотя размеры поверхностного слоя кристалла и малы, но они измеримы, то же самое относится и к векториальной энергии кристалла. При уменьшении потенциальной энергии должна увеличиваться область или поверхностной, или векториальной энергий и кристалл должен давать ряд структур, аналогичных пенистой структуре жидкостей.

Уменьшение потенциальной энергии тесно связано с уменьшением массы вещества, ей соответствующей, а это тесно связано с разделением продукта кристаллизации на мелкие зерна, отдельные участки – индивидуумы. Чем мельче зерна, тем больше уменьшается потенциальная энергия данного зерна кристаллического вещества. Поэтому можно сказать, что *максимальное уменьшение потенциальной энергии выражается в чрезвычайной мелкозернистости, уменьшении отдельных неделимых продукта кристаллизации.*

Обратимся теперь к приложению этих выводов к продуктам кристаллизации, связанным с различными формами энергии кристалла, участвующей в процессе.

Легко убедиться, что *различных форм кристаллизации может существовать только шесть.*

Эти формы кристаллизации различаются взаимным отношением (по величине) форм энергии кристалла. Они равны возможным группировкам этих форм энергии.

Очевидно, возможны только следующие случаи:

$$\left. \begin{array}{l} 1) e_1^1 > e_2^1 > e_1^2 \\ 2) e_2^1 > e_1^1 > e_1^2 \\ 3) e_1^1 > e_2^1 > e_2^1 \\ 4) e_2^2 > e_1^1 > e_2^1 \\ 5) e_2^1 > e_2^2 > e_1^1 \\ 6) e_2^2 > e_2^1 > e_1^1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II. Двойниковые срастания} \end{array}$$

Никаких других форм кристаллизации нельзя получить, поскольку в их фигуре отражается энергия, свойственная кристаллу.

Характер получаемого продукта зависит от положения в схеме той или иной формы энергии кристалла.

С этой точки зрения все формы кристаллизации могут быть резко разбиты на *два класса*: 1) формы кристаллизации, не обладающие векториальной энергией, и 2) формы энергии, обладающие векториальной энергией. Этот последний класс, охватывающий четыре формы кристаллизации, носит название *двойниковых срастаний.*

К первому классу относятся две формы кристаллизации, в которых вся векториальная энергия истрачена на процесс кристаллизации, в конце концов равна нулю, т.е. в данной схеме стоит на последнем месте.

Относящиеся сюда 2 формы кристаллизации резко отличаются, как увидим, друг от друга по характеру продуктов и по некоторым следствиям теоретического характера. Для обеих характерна непараллельность всех векторов в различных частях продукта кристаллизации.

В первой форме кристаллизации $e_1^1 > e_2^1 > e_1^2$ потенциальная энергия является максимальной. Поэтому продукт кристаллизации приходит в равновесие, когда твердое тело по возможности имеет мелкозернистое строение.

Теоретически твердая фаза системы равновесия в этом случае должна раздробиться на множество отдельных, по возможности мелких участков, все векторы которых параллельны. Наружная поверхность твердой фазы

может быть *очень велика* по сравнению с ее внутренними частями. Мыслимы такие случаи, когда все твердое вещество распадается на мельчайшую пыль плавающих в жидкости, параллельно расположенных в пространстве микроскопических или субмикроскопических частиц, которые не увеличиваются в своей величине (не растут). С обычной точки зрения представляется, что вещество не способно к кристаллизации. Такой предельный случай будет, однако, наблюдаться только тогда, когда в схеме энергии, отвечающей этому случаю

$$e_1^1 > e_2^1,$$

e_1^1 очень велико, а e_2^1 очень мало.

В обычных случаях, однако, разница не так велика и мы имеем не столь большое дробление твердого вещества: в системе оказываются устойчивыми кристаллические неделимые больших размеров, параллельно располагающиеся друг к другу. Здесь возможны два случая: 1) эти отдельные неделимые не связаны друг с другом – в системе образуется ряд мелких кристалликов, одновременно существующих и находящихся в равновесии, рост их очень мал или 2) эти мелкие кристаллики соединяются в одно тело, образуют сложный кристалл, состоящий из мелких, так называемых *субиндивидов*. Этот сложный кристалл – с *очень большой поверхностью*, представляет из себя сросток, так называемый *параллельный сросток*¹.

Получение параллельного сростка или отдельных нерастущих кристаллов, по-видимому, связано не с разницей $e_1^1 - e_2^1$, а с характерными движениями жидкости, которые происходят при росте кристалла и с которыми мы познакомимся ниже. От этих движений, несомненно, зависит своеобразный тип параллельных сростков – *кристаллические скелеты*, или *дендриты*, отражающие на себе, как увидим, своеобразные движения жидкости или газообразной среды, в которой идет кристаллизация.

Совершенно другой тип представляет форма кристаллизации

$$e_2^1 > e_1^1.$$

Здесь потенциальная энергия для достижения минимума энергии (т.е. при $E = e_2^1 + e_1^1 = \min$) может не уменьшаться, но должна по возможности значительно уменьшиться поверхностная энергия e_2^1 . В обоих случаях (т.е. при малом увеличении e_1^1 и большом e_2^1) мы должны иметь одинаковый эффект: твердая фаза должна иметь по возможности малую поверхность ограничения и собраться в одно место (т.е. не дробиться на отдельные участки). В результате такой кристаллизации должен образоваться *один простой полиэдр*, ограниченный гладкими, ровными плоскостями. Чем больше этот полиэдр, тем полнее достигается минимум энергии системы кристаллизации. Поэтому, как увидим ниже, в этом случае кристаллы обладают способностью *роста*. Частности, конечно, и здесь обуславливаются различием $e_2^1 - e_1^1$.

Вторая группа форм кристаллизации обнимает различные сростки кристаллов, характер и форма которых обусловлены величиной векториальной энергии в образовавшемся кристалле. Сростки эти называются *двойниками*, так как в начале закономерность срастания была открыта на двух сростшихся неделимых и законы срастаний могут быть узнаны, исходя из двух неделимых.

К двойникам относятся следующие четыре формы кристаллизации:

1. $e_2^1 > e_1^2 > e_1^1$.
2. $e_1^2 > e_2^1 > e_1^1$.
3. $e_1^1 > e_2^2 > e_2^1$.
4. $e_2^2 > e_1^1 > e_2^1$.

Во всех двойниках всегда есть в продуктах кристаллизации область, в которой развиваются векториальные силы, т.е. существуют поверхности срастания различных кристаллических неделимых. Форма этой поверхности обуславливается характером e_1^2 . Когда e_1^2 очень велика, то ее величина (при стремлении E к \min) должна быть наименьшей, и поверхность ограничения будет иметь форму *плоскости*, минимальной поверхности. Такую минимальную поверхность ограничения мы должны встретить во 2-м и в 4-м случаях.

Но, помимо векториальной энергии, минимальной величины должны достигнуть и другие формы энергии кристалла, причем чрезвычайно своеобразные продукты получаются при минимальной величине потенциальной энергии e_1^1 . Когда она очень велика и может являться свободной энергией, то при достижении равновесия (кристаллизации) область ее проявления должна быть наименьшая. Это достигается, как мы видели, при распадении неделимого на массу мелких неделимых; чем неделимые мельче, тем больше уменьшается энергия e_1^1 . Таким образом, в 3-м и 4-м случаях мы должны иметь сростки по возможности очень большого числа мельчайших неделимых и кристалл как бы представляет из себя закономерный агломерат распыленного твердого вещества. Процесс молекулярного дробления идет этим путем так далеко, что неделимые достигают мельчайших размеров, десятых и сотых долей микрона. В тех случаях, когда e_1^1 – в качестве свободной энергии – сама по себе представляет небольшую величину, ее влияние на форму полученного продукта будет минимальное. В этих случаях она уменьшается только постольку, поскольку это необходимо для возможности существования в продукте кристаллизации векториальной энергии e_1^2 , не равной нулю. Это возможно только в тех случаях, когда в продукте кристаллизации одновременно будут находиться по крайней мере два неделимых. В этих случаях поэтому чрезвычайно часто участвуют *два* неделимых, что правильно было замечено старыми исследователями и вызвало название «двойников» для таких сростков кристаллов.

Итак мы имеем:

1. $e_2^1 > e_1^2 > e_1^1$ – срастается немного неделимых (обычно два), граница между ними не является плоской (может быть иногда комбинация плоскостей?) – двойник прорастания.

2. $e_1^2 > e_2^1 > e_1^1$ – срастается немного неделимых (обычно два), граница между ними *плоская* – двойник срастания.

3. $e_1^1 > e_2^2 > e_2^1$ – срастается много мельчайших неделимых. Граница между ними является плоскостью. – Кристаллическое собрание.

4. $e_2^2 > e_1^1 > e_2^1$ – срастается много мельчайших неделимых. Граница между отдельными неделимыми – плоскость. – Полисинтетический двойник.

Таким образом, благодаря разному характеру энергии кристалла при кристаллизации могут получаться следующие *шесть форм кристаллизации*:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| I. Векторы параллельны: | 1. Простые растущие полиэдры. |
| | 2. Нерастущие простые полиэдры, или параллельные сростки. |
| II. Векторы наклонны:
(двойники) | 1. Двойники срастания. |
| | 2. Двойники прорастания. |
| | 3. Кристаллические собрания. |
| | 4. Полисинтетические двойники. |

Среди этих продуктов кристаллизации двойники имеют первостепенное значение как по своей распространенности, так и потому, что они представляют самую оригинальную форму структуры твердого вещества, отличающую их от жидкости и газа.

Других форм кристаллизации мы не знаем. Обычно их видят благодаря неясности наших знаний о кристаллических собраниях². Лишь в самое последнее время область кристаллических собраний начинает для нас выясняться.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Хотя, как мы видим (I, ч. II), параллельные сростки сыграли крупную роль в развитии кристаллографии, их теоретическое значение долго не признавалось. Бодримон был одним из первых, оценивших их значение. См.: *Baudrimont. Annales de Chemie et de phisik. L., P., 1832, p. 196* и сл. Ср. также: *Baudant. Mineralogie. I. P., 1830, p. 120*.

² См., например: *Ф. Левинсон-Лессинг // Известия Политехнического института...*

ПСЕВДОСИММЕТРИЯ

Прежде чем перейти к рассмотрению двойниковых срастаний, необходимо остановиться на одном явлении, тесно связанном с излагаемой здесь теорией кристаллизации.

Можно ли применить учение о свободной энергии не только к форме выделяющихся кристаллов, но и к взаимному расположению кристаллических молекул? Не определяется ли и их распределение теми же самыми общими принципами, как и форма выделяющихся сложных продуктов, ими составленных?

Каковы бы ни были силы, вызывающие внутренний процесс кристаллизации, которые мы называем *потенциальной энергией* кристалла, они должны неизбежно подчиняться общим принципам термодинамики. Эта потенциальная энергия кристалла тесно связана с *распределением в пространстве* кристаллических молекул или центров сил, строящих кристаллическую материю. Это распределение в пространстве будет возможно разным путем. Каким же путем оно будет происходить? Какова будет внутренняя структура кристаллического вещества?

Кристаллографы подошли к этому разным путем. С одной стороны, исходя из данных опыта и наблюдения, изучая те структуры, которые получаются при кристаллизации вещества. Во-вторых, геометрическим путем, ища те геометрические построения, фигуры, которые приведут к образованиям, отвечающим структуре кристаллического вещества. Наконец, можно идти третьим, механическим путем, отыскивая те конфигурации, которые будут

соответствовать распределению тел или точек, подчиняющихся законам равновесия.

Остановимся на этих последних явлениях, принципиальное значение которых было выдвинуто покойным высокоталантливым французским кристаллографом Малляром и, кажется, в первый раз ясно сформулировано Ле Шателье, одним из создателей современной физической химии.

Но, прежде чем перейти к изложению этих явлений с точки зрения учения об энергии, необходимо отметить общий результат всех этих различных приемов исследования одного и того же явления.

Во всех случаях приходят к тому выводу, что кристаллические точки или молекулы располагаются в пространстве возможно густо, и это резко выражается в особенностях наружной формы и физических свойств кристаллических полиэдров.

Явления эти были уже замечены Гаюи¹. Гаюи заметил, что в кристаллических веществах существуют «предельные» многогранники, которые чрезвычайно близко приближаются к геометрическим точкам другой кристаллической системы. С несколько другой точки зрения Гауссман² и Брейтгаупт³ указали на геометрическую близость всех кристаллических форм, и Брейтгаупт развил свою теорию кристаллических прогрессий, имеющую теперь исключительно исторический интерес. Другие, как Вейсс⁴ на конкретном примере ромбического ставролита, показали, что все его геометрические свойства чрезвычайно приближаются к сетке кубической системы. Позже, при исследовании диморфизма, Никклес и Дана ввели представление об изогонизме – равенстве углов некоторых зон, остающихся неизменными и одинаковыми при различии кристаллических систем полиморфных веществ. Это явление было расширено и развито Пастером⁵, восстановившим идею Гаюи о предельных формах.

Наконец, с совершенно другой точки зрения Митчел и позже Брук доказали, что *все* кристаллические вещества обладают чрезвычайной близостью формы. Этот вывод был подтвержден Малляром, который указал на приближение всех форм к правильной и гексагональной сетке⁶.

Уже Малляр и с несколько другой точки зрения Чермак применили тот же вывод к двойниковым строениям; Вейсс и позже фон Рат касались аналогичных явлений.

Все эти наблюдения скопили огромный материал, поставивший вне сомнения явление псевдосимметрии.

Теоретически они были охвачены в различных теориях кристаллической структуры.

Здесь возможны были два пути. С одной стороны, к этим вопросам можно было подойти с точки зрения распределения в пространстве точек. Это было сделано Зонке и позже Барлоу, Кельвином. Оказались существующими в природе исключительно такие их системы, которые являются наиболее компактными.

С другой стороны Федоров, отчасти Кельвин, Вульф пытались коснуться того же вопроса с точки зрения геометрического характера кристаллических многогранников. И здесь в общем вопрос свелся на изучение свойств, отвечающих кристаллическим телам многогранников, обладающих таким свойством, что они заполняют пространство наиболее компактно, т.е. их элементы распределены наиболее густо.

Не отрицая интереса подобного изучения, нельзя не отметить, что с физической точки зрения все те же выводы могут быть получены иным путем – обобщением Ле Шателье. Вся энергия системы будет минимальная, когда произведена вся работа – все движения, какие могут произойти в данной механической системе. Потенциальная энергия кристалла может быть наименьшей только тогда, когда распределение кристаллических молекул будет отвечать максимальным возможным для них движениям. Распределение кристаллических молекул мы можем свести, поскольку вопрос идет о доступных пока нашему изучению явлениях кристаллизации, на форму пространственной решетки кристалла.

Теоретически, если бы не было никаких других сил, потенциальная энергия будет наименьшая, когда гомологические точки кристалла *сблизились* возможно близко, когда, следовательно, кристаллические молекулы произвели все движения, какие они могли произвести. По аналогии с ранее взятым примером зерен или песчинок зерна или песчинки придут в равновесие, когда они слежятся, т.е. когда упадут все те из них, которые могли упасть. Точно так же, когда кристаллические молекулы произведут все движения, их гомологические точки сблизятся, и в данный объем пространства попадет максимально возможное количество кристаллических молекул.

А это явление не может не отражаться на пространственной решетке – ее ячейка должна быть наименьшая возможная. Гомологические точки в *пределе* должны расположиться в углах параллелепипедов, отвечающих наименьшему дроблению пространства. Таких параллелепипедов может быть два: куб и параллелепипед, производный от гексагональной призмы, т.е. имеющий своим основанием правильный ромб*.

Вполне точно этим типам пространственных решеток будут отвечать тела правильной системы и некоторые гексагональной. Все же другие будут давать – при условии максимального скопления молекул в единице объема – лишь приближения к этим двум типам ячеек – кубической и параллелепипеда с ромбическим сечением.

Благодаря этому правильно выбранные ячейки всех тел будут обладать геометрическими элементами, близкими по своему положению, с отсутствующими в данных классах элементами симметрии, свойственными кубической ячейке и параллелепипедальной ячейке с ромбическим основанием.

Без большой погрешности можно утверждать, что они будут обладать элементами симметрии, максимально приближающимися или к голоэдри правильной системы $3L^44L^36L^2c3\pi br$, или к голоэдри гексагональной – $L^66L^2c\pi6P$.

Явление это носит название *псевдосимметрии*⁷. Геометрические элементы, близкие по своему положению к отсутствующим в данном кристаллическом классе элементам симметрии, мы будем называть элементами псевдосимметрии.

* «Ясно, что этот способ рассмотрения явлений отвечает общему математическому вопросу о делении пространства на наименьшие однородные части или о форме параллелоэдров Федорова. Данные о пространственных решетках является частным геометрическим случаем этих более общих явлений. Однако более общее геометрическое явление не имеет пока опоры в точно наблюдаемых фактах, и будет осторожнее оставить его в стороне при изучении физики кристаллов.

Очевидно из самой сути дела, что могут существовать: 1) плоскости псевдосимметрии и 2) оси псевдосимметрии 2, 3, 4 и 6 порядков.

Совершенно те же самые рассуждения можно перенести из этой области молекулярной потенциальной энергии кристалла e_1^1 в область того ее дробления, которое приводит к некоторым случаям двойниковых сростаний (полисинтетических двойников и кристаллических собраний). Но здесь дробление не будет идти безразлично, а будет связано с возможным уменьшением потенциальной энергии для данного объема вещества. В случаях такого дробления при сростаниях (т.е. в присутствии в продукте кристаллизации векторной энергии) неделимых наибольшее уменьшение будет наблюдаться в том случае, когда в данном объеме будет помещено максимальное количество вещества. В другой области повторяется то же явление, которое наблюдается в области молекулярных пространственных решеток.

Получаемые сложные многогранники в этом случае оказываются схожими и близкими с многогранниками высшей симметрии совершенно на тех же основаниях, на каких ячейки получают псевдосимметрическое строение. Такие сложные многогранники, образованные двойниковым сростанием неделимых низшей симметрии и приближающиеся по наружной форме к многогранникам высшей, получили название *мимезических многогранников*, а явление было названо *мимезией*. В явлении двойниковых сростаний оно играет огромную роль.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См.: *Hauy*. Tableau comparatif. P., 1809, p. 125, 177.

² *Hausmann*. Handbuch d. Mineral., 1828.

³ *A. Breithaupt*. Annalen d. Physik. u. Chemie, 1827.

⁴ *C. Weiss*. Abhandlungen d. Preussisch Academie. B., 1831.

⁵ *L. Pasteur*. Annales des ch. et de phys. (3) XXIII. P., 1848, p. 267.

⁶ *E. Mallard*. Bulletin de las Soc. Miner. De France. VII. P.

⁷ «Приближенная симметрия» по Валлерану – *F. Wallerant*. Cristallographie. P., 1909, p. 23 и сл., 163 и сл.

ЗАКОНЫ ДВОЙНИКОВЫХ СРОСТАНИЙ

В общем те же самые общие принципы уменьшения свободной энергии установившейся системы, закончившегося равновесия, могут объяснить многочисленные и разнообразные случаи двойниковых сростаний.

Случаи эти чрезвычайно часты при явлениях кристаллизации. Особенно обычны полисинтетические двойники и кристаллические собрания. Одновременно даже Малляр и некоторые из его последователей предполагали, что почти все вещества в действительности представляют из себя эти случаи кристаллизации. Это мнение, несомненно, носит на себе следы преувеличения, но нельзя отрицать чрезвычайную распространенность таких типов двойниковых сростаний¹.

По характеру векториальной энергии все двойниковые сростания могут быть разбиты на две группы: 1) такую, где векториальная энергия *максимальная*, так называемые *двойники сростания*, и 2) такие, где она занимает промежуточное положение – *двойники прорастания*².

Благодаря такому характеру векториальной энергии в первом случае на основании ранее указанного область проявления векториальной энергии должна быть *плоскостью*, т.е. неделимые отделяются друг от друга плоскостью, которая называется *плоскостью срастания*. В зависимости от величины потенциальной энергии мы можем здесь различить случаи: а) срастания немногих неделимых, когда форма энергии выражается неравенством $e_1^2 > e_2^2 > e_1^1$ – простые двойники срастания и б) срастания многих неделимых, когда величина e_1^1 велика – $e_1^2 > e_1^1 > e_2^1$ – *полисинтетический* (сложный) двойник срастания, или просто *полисинтетический двойник*.

Двойники прорастания не обладают плоскостью срастания, так как величина e_1^2 может не очень уменьшаться для достижения минимума энергии системы и потому область проявлений этой энергии может не быть плоскостью – она может иметь или сложную форму (состоять из ряда плоскостей) или даже быть ограниченной кривыми поверхностями. В зависимости от отношения e_1^1 к e_2^2 мы имеем и здесь два случая: а) срастание немногих неделимых ($e_2^2 > e_1^2 > e_1^1$) – *обычные двойники прорастания* и б) срастание многих неделимых ($e_1^1 > e_1^2 > e_2^2$) – *кристаллические собрания*.

В срастании этих неделимых есть правильности, очевидно, обусловленные характером энергии двойника, ибо как псевдосимметрия, так и мимезия выражены здесь чрезвычайно редко. Эти правильности носят название законов двойникового срастания, или *законов двойниковых*. Таких законов очень много, для каждого вещества мы имеем свои «законы», но для всех них можно вывести некоторые общие положения. И на этих общих положениях мы здесь только и остановимся.

Правильность срастания кристаллических неделимых может быть геометрически выражена в определенных движениях, какие необходимо произвести для того, чтобы привести одно неделимое в положение другого, с ним сросшегося. Эти движения могут быть, как очевидно из принципов механики, всегда сведены на: 1) линейные перемещения и 2) на вращения. Путем одновременного применения линейных перемещений и вращений мы можем всегда геометрически выразить всякое положение двух неделимых друг по отношению к другу, всякое движение.

Итак, закономерность срастаний, двойниковый закон будет определяться тем движением, какое необходимо провести для того, чтобы неделимое A стало в положение сросшегося с ним неделимого B .

При этом, очевидно, в тех случаях, когда, для объяснения такого срастания надо принимать во внимание только линейные перемещения, мы имеем дело не с двойниковыми, а с параллельными срастаниями. Для *двойниковых срастаний* необходимо принимать во внимание вращение неделимых, *выход из параллельного положения*, т.е. проявление векториальной энергии. Эти движения будут наиболее характерным проявлением двойниковых срастаний.

Необходимо тут же отметить, что это выражение двойниковых законов есть не что иное, как способ рассмотрения явления, а не указание на реальный, природный факт. Никакого движения неделимых – при образовании двойника – из параллельного в двойниковое положение не происходит. Как часто бывает в истории науки и что особенно часто наблюдается в кристаллографии, метод работы был принят за факт – привыкли исходить при рассмотрении двойников из параллельного расположения неделимых – и думали, что

то же самое происходит и в природе. Пытались наблюдать ход такого процесса. В огромном большинстве случаев оказалось, однако, что двойники уже при первом зарождении кристаллов являются готовыми. В тех же случаях, когда при кристаллизации удавалось наблюдать смещение неделимых из параллельного в двойниковое положение, явление оказалось тесно связанным с дольше изучаемыми явлениями скольжения.

Для того чтобы выразить закономерность срастания двойников, исходя из идеального параллельного их расположения, чтобы выразить, следовательно, *возмущение*, вносимое в форму кристалла векториальной энергией, существующей в теле, удобно ввести понятие *двойниковых осей*.

Мы будем называть *двойниковой осью* линию, вокруг которой надо повернуть одно неделимое двойника для того, чтобы поставить его в параллельное положение с другим неделимым, остающимся неподвижным.

Этим понятием двойниковой оси можно ограничиться для выражения законов срастания *простых двойников* – как двойников срастания, так и двойников прорастания. В этих случаях нам нет надобности обращать внимание на линейные перемещения неделимых.

Иначе обстоит дело по отношению к полисинтетическим двойникам и кристаллическим собраниям. Но мы оставим их пока в стороне и обратимся к более простым случаям простых двойников.

Для того чтобы определить двойниковый закон простых двойников, надо: 1) определить кристаллографически положение двойниковой оси в кристалле, 2) знать точно угол поворота, который мы будем называть углом ϕ . При этом удобно иногда вместо двойниковой оси брать перпендикулярную к ней плоскость, которую мы будем называть *двойниковой плоскостью*. Очевидно, зная положение в пространстве двойниковой плоскости, мы тем самым знаем и положение в пространстве перпендикулярной к ней двойниковой оси.

Двойниковая ось есть ось зон кристалла и может быть выражена в виде индекса оси зон, а двойниковая плоскость есть кристаллическая плоскость и может быть выражена в виде индекса плоскости. Насколько мы теперь знаем, всегда возможны иррациональные величины индексов двойниковых осей или двойниковых плоскостей, но нет ни одного случая, чтобы двойниковая ось и отвечающая ей двойниковая плоскость имели иррациональные индексы. Это тоже служит одной из причин введения в науку подсобного полиэдра двойниковых плоскостей, помимо двойниковых осей. Само собой очевидно, что при псевдосимметрическом строении кристалла в строении низшей симметрии никогда не могут иметь рациональные индексы одновременно линия и перпендикулярная ей плоскость. Следовательно, в некоторых случаях неизбежна иррациональность двойниковых осей, когда, например, двойниковая плоскость совпадает с кристаллически возможной плоскостью какого-нибудь кристаллического класса малой симметрии.

Двойниковые оси и двойниковые плоскости существуют как в двойниках прорастания, так и в двойниках срастания. В этом последнем случае является вопрос о соотношении двойниковых плоскостей к плоскостям срастания. *Любопытно, что эти плоскости или параллельны или взаимно перпендикулярны*. Так как плоскости срастания являются плоскостями с минимальной возможной при системе кристаллизации величиной векториальной энергии –

e_1^2 , то, очевидно, тот же характер всегда свойствен и *плоскости или оси двойниковой*.

Двойники получают обычно название по своей *двойниковой плоскости*. Так, например, двойник по $\{110\}$ обозначает двойник по призме, т.е. его двойниковой плоскостью является \langle грань \rangle призмы, и т.д. Когда $\varphi = 180^\circ$, обыкновенно угол вращения не указывается.

Все правильности в двойниковых законах могут быть сведены к следующим более общим законам:

1. Двойниковая ось совпадает или с осями симметрии, или с осями псевдосимметрии. Двойниковая плоскость совпадает или с плоскостями симметрии, или с плоскостями псевдосимметрии.
2. Угол вращения φ или равен углам осей симметрии, т.е. 60° , 90° , 120° , 180° , или близок к ним.
3. Плоскость срastания параллельна или перпендикулярна к плоскости двойниковой.

Эти абстрактные положения охватывают множество частных двойниковых законов, и, исходя из них, принимая во внимание явления симметрии, можно найти множество любопытных геометрических правильностей. В общем совершенно ясно, что все эти двойниковые законы приводят к явлениям мимезии, т.е. с помощью двойниковых законов многогранники все более и более приближаются к телам высшей симметрии. По-видимому, мы имеем два направления, по которому может идти этот процесс, аналогично тому, что наблюдалось для явлений псевдосимметрии. В конечном результате срastания *сложные полиэдры могут приблизиться или к симметрии правильной или гексагональной системы*.

Расположив все системы по увеличению симметрии, мы имеем в общем следующую схему: триклиническая – моноклиническая – ромбическая – квадратная – гексагональная – правильная.

Это увеличение симметрии при двойниковом срastании видно в каждом двойнике, если мы примем во внимание *симметрию* кристаллического класса, к которому принадлежит двойник, и простую форму, к которой может быть отнесена двойниковая плоскость или двойниковая ось.

Минимальное количество неделимых, которые составляют данный сросток, не может быть случайным. Для простых двойников оно должно было быть равным *двум*, однако иногда это противоречит симметрии данного класса. Так как двойниковая ось (resp. двойниковая плоскость) принадлежит к полиэдру и выражает собой определенное его свойство, то, очевидно, и *все* идентичные векторы должны обладать тем же свойством, т.е. одновременно быть двойниковыми плоскостями (или лежать перпендикулярно двойниковым плоскостям). Так, например, *двойник по $\{010\}$* триклинической системы может состоять из двух неделимых, так как $\{010\}$ состоит из двух плоскостей, перпендикулярных одному и только одному вектору. В то же время двойник по $\{110\}$ триклинической системы состоит тоже из двух неделимых. Двойник по $\{110\}$ голоэдрии моноклинической или ромбической системы должен состоять из *трех* неделимых, так как для простой формы $\{110\}$ существуют в этих классах два идентичных вектора. Для $\{111\}$ класса $3L^44L^36L^2c9P$ минимальное количество неделимых сростков должно быть 9, а двойник для той же формы класса $3L^24L^3$ должен состоять из 5 неделимых и т.д. Такие двой-

ники, которые обладают полным количеством неделимых, т.е. одновременно дают срастания по всем идентичным векторам, мы будем называть *полными двойниками*.

Принимая во внимание понятие полных двойников, можно к ранее указанным законностям двойникового срастания прибавить еще одну:

4. Симметрия полного двойника всегда выше симметрии слагающих его неделимых.

Это положение симметрии обычно связано с переходом во все высшую и высшую кристаллическую систему, согласно указанной схеме. Среди такого повышения симметрии очень характерны двойники гемиморфных веществ, где гемиморфная ось является двойниковой осью: в таких двойниках обычно восстанавливается центр симметрии, т.е. повышается симметрия в пределах одного и того же класса. Явление это очень часто и обычно.

Для двойниковых тел очень характерна своеобразная форма сложного многогранника.

В то время как в простых многогранниках нет входящих углов и эти многогранники представляют тип выпуклых полиэдров геометрии, в двойниковых сложных многогранниках мы наблюдаем *входящие углы*. Это даже считалось характерным признаком двойниковых срастаний. Явление это тесно связано с неполной однородностью сложного двойникового полиэдра, ибо такие многогранники могут образовываться только при условии, когда не все параллельные векторы идентичны (ср. с. 172). В двойниковых полиэдрах, особенно богатых индивидами, количество ребер увеличивается и в то же время характер плоскостей все больше и больше отходит от зеркальности. Мы увидим ниже, что это тесно связано с огромным уменьшением поверхностной энергии кристалла, которая становится близкой и почти равной нулю. Эти явления еще резче в полисинтетических двойниках и кристаллических срастаниях.

При образовании двойника размеры неделимых уменьшаются, так как количество вещества при росте кристалла не меняется.

Уменьшаются неделимые и в двойнике, состоящем из двух неделимых, обычно каждый из них является 1/2 кристалла – что и вызвало название двойника. Из самого понятия двойников очевидно, что оба неделимых должны принадлежать к одному и тому же классу и к одной и той же энантиоморфной разности. Больше того, они должны давать одни и те же комбинации – может меняться лишь объем, но не тип неделимых³.

Двойниковые законы получили особые названия. Можно классифицировать их в каждой системе и различить ряд различных двойниковых законов в зависимости от характера простых форм, которым соответствует двойниковая плоскость. Наиболее простые двойники – и наиболее изученные – имеют $\varphi = 180^\circ$. Для этих двойников можно отметить следующие частные случаи:

1. *Триклиническая система*

Альбитовый закон. Дв. пл. $\{010\}$. Дв. ось иррац. Сим. с. Нед. 2

Периклиновый закон. Пл. ср. $\{010\}$. Дв. пл. иррац. Дв. ось U Нед. 2

2. *Моноклиническая система*

Авгитовый = Максбазовский. Пл. ср.=дв. пл. $\{001\}$, $\{100\}$. Дв. ось иррац. Сим. L^2P Нед. 2

Бавенский. Пл. ср.=дв. пл. $\{0kl\}$, $\{hk0\}$. Сим. L^2P . Нед. 3

Карлсбадский. Пл. ср. {010}. Дв. пл. иррац. Дв. ось Z. Сим. 3 L^3 . Нед. 2

3. *Правильная система*

Шпинелевый. Пл. ср. = Дв. пл. = {111}. Дв. ось L^3 . Нед. 9 или 5 и т.д.

Любопытно отметить для правильной системы, что здесь путем двойниковых сростаний идет приближение к шаровым формам.

Явления, наблюдаемые в полисинтетических двойниках и кристаллических собраниях, гораздо сложнее и только теперь начинают нам выясняться. Можно сказать, что только теперь после любопытной работы Билловса⁴ является возможность углубиться в геометрический характер этих образований.

Наиболее характерной чертой этих тел является *повторяемость* двойниковых законов, причем явления, наблюдаемые в полисинтетических сростаниях и кристаллических собраниях, по-видимому, очень сильно разнятся.

Для полисинтетических двойников двойниковые оси остаются всегда параллельными немногим линиям, и линии перемещения всегда им параллельны или перпендикулярны. В том случае, если двойниковые оси неодинаково расположены, всегда можно убедиться, что мы имеем дело с осями, принадлежащими к одному полному двойнику или с несколькими различными двойниковыми законами, каждый из которых обладает указанными свойствами двойниковых осей.

Следовательно, полисинтетический двойник образуется повторяемостью в пространстве простых двойниковых законов, причем количество сростшихся неделимых бывает временами очень велико. Обычно, получаемые сростки очень тонкозернисты.

Мелкозернистость кристаллических собраний и полисинтетических двойников особенно резко сказывается при комбинации нескольких двойниковых законов. Так, например, в полевых шпатах полисинтетические двойники могут быть образованы по двум или по трем законам, и в конце концов вещество распадается на мельчайшие сфероидальные или параллелепипедальные частицы, расположенные в пространстве закономерным образом друг по отношению к другу и плотно в нем укладываемые. Когда в полном полисинтетическом двойнике образуется одна двойниковая плоскость, получается строение кристалла из пакета пластинок, когда два из волокон, когда три и больше – сфероидов или параллелоэдров. Эти отдельные неделимые чрезвычайно уменьшаются в своей величине и нередко измеряются долями микрон.

Обычно такой сложный двойник снаружи является целым многогранником, нередко почти без входящих углов, обычно мимезическим сростком. Характер его плоскостей заслуживает чрезвычайного внимания, так как все эти плоскости состоят из штриховки, из ребрышек, следовательно, e_2^1 в них может быть сведена к нулю. Любопытный пример такой своеобразной структуры этих сложных плоскостей представляют цеолиты⁵.

Для *кристаллических собраний* можно различить несколько случаев, по-видимому, три.

Основным вопросом для кристаллических собраний как частным случаем веществ, обладающих не очень большой величиной векториальной энергии, является *характер плоскости, ограничивающей два неделимых*. К сожалению, мы о ней знаем очень мало или почти не знаем в случае простых двойников прорастания. Принимается обычно, что эта граничащая поверх-

ность совершенно непрерывная, случайная, что, очевидно, не верно, так как во всем многообразии кристаллических тел мы на каждом шагу встречаемся с геометрическими законностями и не имеем никогда дела с беспорядочной случайностью.

Изучение комплексных двойников прорастания бросает резкий свет на характер этой поверхности и делает чрезвычайно вероятным, что и для этой поверхности мы имеем дело с неизвестными пока нам законностями геометрического характера.

Кристаллические собрания чрезвычайно долго не обращали на себя внимания и считались случайными образованиями. Кажется, впервые Скакки и Малляр ввели их в круг наших исследований, причем они долгое время не обращали внимания на резкое отличие их от полисинтетических двойников. По-видимому, и Скакки и Малляр имели дело только с одним случаем кристаллических собраний, в которых двойниковые оси занимают немногие положения или даже параллельны. Позже Гольдшмидт и еще раньше Ерофеев пытались неудачно охватить другие случаи кристаллических собраний, к этим вопросам подходил Гобер и др., но только после работ Билловса является возможность точного разграничения главных, если не всех, случаев кристаллических собраний.

Билловс обратил внимание на геометрические свойства линий и поверхностей, ограничивающих кристаллические неделимые. Очевидно, расположение этих устойчивых сростков, образовавшихся под влиянием молекулярных сил, не может быть случайным, а будет подчиняться законам механики. Согласно этим законам – принципу наименьшей силы, начала координат отдельных точек будут двигаться (а следовательно, и располагаться) по *геодезическим или локсодромическим поверхностям*⁶. Эти начала координат соответствуют центрам (или углам) кристаллической ячейки.

Не делая никакой гипотезы, кроме одной, неизменно проходящей через всю кристаллографию, – о кристалле как результате устойчивого равновесия, связанного с наименьшей остаточной (свободной) энергией, можно отсюда сделать важные заключения о типах кристаллических собраний. Их можно различать на основании характера поверхности, отграничивающей отдельные неделимые сростка⁷.

В общем случае эта поверхность должна обладать такими свойствами, что касательные к проходящим по ней кривым образуют с генеритриссой поверхности постоянный угол. Характер этих кривых зависит: 1) от линий перемещений и 2) от линий вращений. В общем случае при изменении положения обеих линий мы получаем *векторную кривую*. Такие сростки были замечены очень давно, но были объясняемы иначе. Кажется, в первый раз на них обратил внимание для кварца Вейсс в 1836 г. (объяснявший их движением раствора)⁸, позже Чермак⁹ пытался объяснить их образование, как срастание по вицинальным двойниковым плоскостям, но лишь в 1909 г. Билловс¹⁰ дал им верное объяснение. Билловс назвал этот тип срастаний *локсодромическими срастаниями*, причем для кварца винтовая линия срастаний соответствует винтовой линии, развернутой на прямом цилиндре с круглым основанием, радиус $r = 136,5$ линейных единиц; образующая ее на вертикальной плоскости делает с горизонтальным направлением этой плоскости угол $\omega = 21^\circ 51'$. Работа Билловса представляет единственный случай геометрически

изученного локсодрамического срастания. Но такие срастания весьма часты и очень характерны для многих веществ, так, например, их очень легко дают под микроскопом капли застывающего холестерина или бензойнокислого β -нафтила¹¹. Подобно и другим формам кристаллизации, локсодрамические срастания характеризуют как определенные вещества, так и определенные условия их получения¹².

Локсодрамические срастания представляют *общий случай* срастаний для кристаллических собраний. Но возможны и наблюдались другие, более простые, в которых поверхность срастания геометрически более простая. По-видимому, можно различить два случая кристаллических собраний: 1) такие, в которых неделимые срастаются по кривым 2-го порядка – кругу, эллипсу, параболе, гиперболу. Как верно заметил Билловс, мы имеем здесь дело с локсодрамическими кривыми, ход которых равен 0° . Подобного рода телами являются *сферокристаллы*, столь характерные и обычные для целого ряда веществ. По-видимому, получение сферокристаллов иногда связано с явлениями капиллярного характера – движением жидкостей, подобно тому как те же явления проявляются в кристаллических скелетах. В сферокристаллах двойниковые оси лежат в одной плоскости на дне данного сростка (и) идут по всем радиусам-векторам.

Но существует, по-видимому, еще один, мало изученный случай кристаллических собраний, в которых двойниковые оси параллельны, но границы между неделимыми выражаются сложными неясными поверхностями – или комбинацией – плоских, или цилиндрических, или гиперболических. К этому типу относятся первичные кристаллические собрания Малляра, но, к сожалению, геометрия их внутренних частей неясна. Кристаллы кварца или лейцита представляют этот тип срастания.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Литература о двойниковых срастаниях и способы рассмотрения двойников чрезвычайно разнообразны. См.: *C. Naumann*. Lehrbuch d. theor. a. angem. Ryst. II. L., 1860; *Hessel*. Krystallogetrie (1837) (Ostwald's Klassiker.). L., 1897, p. 119; *Brevois*. Etudes crystallogr. (1849). P., 1866; *A. Sadebeck*. Angewandte Krystallographie. B., 1876; *E. Mallård*. Annales. d. Miner. P., 1876; *A. Scacchi*. Atti. d. Acad. d. Sc. fis. di Napoli. II. N., 1864; *A. Scacchi*. Atti. d. Acad. d. Sc. fis. di Napoli. I. N., 1863; *T. Liebisch*. Geometr. Rystallographie. L., 1881, p. 396; *E. Mallård*. Traité de cristall. II. P., 1884; *R. Brauns*. Die opt. Anomalien d. Kr. L., 1891; *B. Вернадский*. Лекции по кристаллографии. М., 1903; *F. Wallerant*. Groupements crist. a. (1899); *A. Johnsen*. Centralblatt f. Min. St., 1903, p. 504; *C. Viola*. Grandoris d. Ryst. L., 1904; *C. Friedel*. Etudes sur les group. Crist. St. Eh., 1904; *G. Tschermak*. Lehrbuch. d. Miner. St. Aufl. W., 1905, p. 92; *A. Johnsen*. N. Jarbuch f. Min. B.-B. XXIII. St., 1907, p. 237; *F. Wallerant*. Cristallographie. P., 1909, p. 94 и сл.; *J. Kreutz*. Denkschriften d. Wilner Acad.; *E. Billows*. Rivista di miner. XXXVII. Pad., 1909, p. 1 и сл.

² Может быть, только дендриты (кристаллические скелеты) не подойдут под эти определения. Но для дендритов (кристаллических скелетов) вероятно принадлежность к параллельным сросткам. Их образование связано с волосными токами.

³ Есть целый ряд описаний срастания правых и левых кристаллов одного и того же класса. Это, очевидно, иной случай, связанный с проявлением энергии e_2^2 . Мне известны немногие случаи срастаний двойниковых, где для индивидов указываются разные комбинации. Так, например, бромтимохиноноксин (*Dupare et Stroesco*. Bulletin de la Soc. Miner. XVIII. P., 1895, p. 135). Эти указания требуют проверки.

⁴ *E. Billows*. Rivista di mineral. XXXVII. Bad., 1907.

⁵ О характере граней цеолитов см. любопытные наблюдения *А. Ферсмана*. Труды Геол. музея Петра Великого, Академия наук. III. СПб., 1909. Явления эти не изучены.

⁶ E. Billows. l.c., 1909, p. 4.

⁷ Эта поверхность не вполне отвечает поверхности развития векториальной энергии, так как она является общей обволакивающей, определяющей расположение сростающихся неделимых. Может быть, следовало бы назвать ее *поверхностью сгущивания*. Помимо этой поверхности, есть границы между отдельными неделимыми.

⁸ C. Weiss. Abhandlungen d. Berlin, Acad. B., 1836, p. 187; *Его же*. Neues Jahrbuch f. Miner., 1836, p. 605.

⁹ G. Tschermak. Litsongsberichte d. Wiener. Acad. LXI. W., 1894, p. 365; *Его же*. Zeitschrift f. Kr. XXVII, p. 517.

¹⁰ E. Billows. L.c. 1909, p. 57 и сл., 112.

¹¹ F. Gaubert. Bulletin de la Soc. minér. Fr. XXXII. P., 1909, p. 422 и сл.

¹² Для халцедона см.: Michel Levy et Murier Chalmas. Bulletin de la Soc. Fr. Min XXX. P., 1907, p. 43. Искусственные: F. Wallerant. ib., XXX. P., 1907, p. 43; *Его же*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. CXLIII. P., 1906, p. 555, 1169; P. Gaubert. l.c., 1909.

ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Процесс кристаллизации выяснен, к сожалению, весьма недостаточно. У нас имеются более точные, несколько охваченные теорией, наблюдения главным образом по отношению к простым полиэдрам, гораздо менее выяснены условия образования простых двойников – сростание и прорастание – параллельных сростков. Совершенно неясны условия образования полисинтетических двойников и кристаллических собраний. Почти все наблюдения касаются растворов; как мы увидим ниже, есть некоторые данные предполагать, что эти условия не вполне соответствуют тому, что наблюдается при кристаллизации из расплавленных жидкостей.

Одним из наиболее важных выводов опыта и наблюдения представляется то, что в зависимости от внешних условий среды для одного и того же вещества получается *та или иная форма кристаллизации*. Так, например, NH_4Cl обычно выкристаллизовывается в параллельных сростках, из раствора же, содержащего большое количество NH_4NO_3 , он выпадает в простых полиэдрах ($\{100\}$). Еще резче влияет изменение, более полное, растворителя. Так, например, CoSO_4 , обычно выпадающий в простых кристаллах, выпадает в двойниках при изменении растворителя¹. Хлористый натрий обычно выпадает в простых полиэдрах и является в этом смысле очень характерным телом; в тонкой поверхностной пленке растворов, где в процессе кристаллизации участвуют капиллярные силы жидкости, он дает или параллельные сростки, в виде характерных воронковидных кристаллов, или даже двойниковые пластинки при продолжительной кристаллизации этим путем². Для других веществ то же самое действие оказывает температура; так, например, муравьинокислый стронций (по наблюдениям Алексата) выпадает обычно в простых полиэдрах при температурах выше 65°C и т.д.

Аналогичное влияние оказывают и капиллярные свойства среды. Так, по опытам Крата³, движение жидкости, в которой идет кристаллизация, в одну сторону (истечение) для многих веществ вызывает появление параллельных сростков.

Во всех этих случаях характер процесса может быть объяснен изменением соотношения, порядка, форм энергии, обуславливающих появление той или иной формы кристаллизации, т.е. $e_1^1 > e_2^1 > e_1^2$. NH_4Cl под влиянием NH_4NO_3 дает $e_2^2 > e_1^1 > e_2^1$, как будто при кристаллизации этого тела из раствора в

NH_4NO_3 уменьшается потенциальная его энергия и увеличивается его поверхностная. Точно так же для муравьиного стронция обычная форма энергии $e_2^1 > e_1^1 > e_2^2$ под влиянием повышения температуры переходит в $e_2^2 > e_2^1 > e_1^1$, т.е. в двойники срастания. Этим путем уменьшается и поверхностная энергия и увеличивается векториальная энергия кристалла и т.д.

Это явление общего характера, и мы можем отметить, что *появление той или иной формы кристаллизации зависит от внешних условий среды, в которой идет кристаллизация*. Такими внешними условиями являются: 1) изменение температуры, 2) состава среды, 3) капиллярные силы жидкости и менее изученные, но, несомненно, влияющие силы – давление, электрические и магнитные силы. Несмотря на то что область этих явлений очень велика, мы имеем некоторые тела, которые никогда не могут быть пока получены в разнообразных формах кристаллизации, а имеют одну устойчивую при самых разнообразных случаях форму кристаллизации – так, например, аксинит $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ всегда кристаллизуется в простых полиэдрах, гидраты окиси железа $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$ – всегда в параллельных сростках. Точно так же всегда в параллельных сростках получается серпентин и т.д. Одним из самых могущественных факторов, влияющих на появление той или иной формы кристаллизации, является химическая среда процесса кристаллизации, т.е., в частности, химический состав раствора.

Перейдем теперь к более детальному *рассмотрению выпавшей формы простых многогранников*, т.е. формы кристаллизации:

$$e_2^1 > e_1^1 > e_2^2.$$

В этом случае поверхностная энергия e_2^1 должна претерпеть наибольшие уменьшения, раз только общая энергия системы E в конце процесса должна стать минимальной.

Теоретически этот вывод вытекает уже из работ Гиббса в 1876 г., но в ясной и красивой форме был независимо от него разобран П. Кюри в 1885 г. и после того не раз выводился в разной форме⁴.

Уменьшение энергии e_2^1 должно достигаться двумя путями: 1) общая поверхность развития энергии e_2^1 должна быть минимальная и 2) область проявления этой энергии в кристалле должна пройти так, чтобы соответствующая этой энергии константа была наименьшая возможная. Очевидно, и поверхностная энергия, как всякое свойство кристалла, зависит от векториальной его структуры. Когда мы имеем ряд кристаллических векторов, то плоскости будут появляться перпендикулярно векторам M^I, M^{II} и т.д., для которых величина e_2^1 будет наименьшая.

Геометрически можно легко выяснить отношение векторов к капиллярным константам кристаллических плоскостей (рис. 30). Как показал Вульф, *капиллярные константы плоскостей относятся между собой, как длины векторов, исходящих из центра кристалла и им перпендикулярных*⁵. Если мы назовем k_1, k_2, k_3 эти константы, а n_1, n_2, n_3, \dots – длины векторов, то

$$k_1 : k_2 : k_3 \dots = n_1 : n_2 : n_3.$$

Отношение это показывает, что развиваются такие плоскости в данном веществе, которые лежат ближе всего к центру кристаллического полиэдра, и

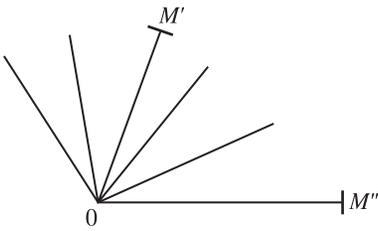


Рис. 30

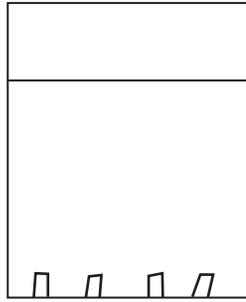


Рис. 31

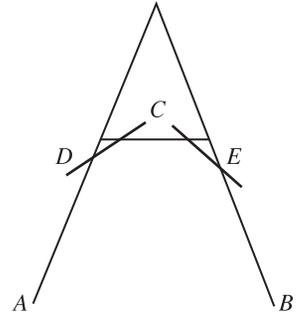


Рис. 32

в общем можно сказать, что в кристалле будут развиваться плоскости пучка векторов с наиболее короткими возможными осями пучка.

Собственно говоря, вывод этот неизбежно вытекает из закона Гауи, ибо, приняв три вектора пучка основной формы за единицу для сравнения, векторы остальных плоскостей получаются из них законами сложения сил. Очевидно, их длины будут больше. Раз, следовательно, получаются плоскости с наименьшими характеристиками, нормали к ним будут самые короткие возможные⁶.

Обращаясь к указанным выше двум способам уменьшения энергии e_2^1 , можно отметить, что, с одной стороны, уменьшение энергии e_2^1 будет выражаться в том явлении, что область проявления энергии e_2^1 , вообще говоря, будет *плоская*. Т.е. в результате кристаллизации будут получаться многогранники, ограниченные плоскими гранями. И действительно, в общем мы наблюдаем это всегда. Однако здесь должны быть внесены известные поправки, на значение и объяснение которых я укажу ниже.

В этом отношении любопытны старинные опыты, которые делались уже Лебланом? (Лекок де Буабодраном?). Шары, выточенные из какого-нибудь соединения, в насыщенном растворе того же тела дорастают до полиэдра. Очень хорошо эти опыты удаются с квасцами – можно брать фиолетовые шары хромовых квасцов и класть их в раствор бесцветных калиевых⁷.

С другой стороны, не только кристалл должен быть ограничен гладкими плоскостями и плоскостями с наименьшей поверхностной энергией, но и вся область проявления этой энергии должна быть комплектная⁸. Это последнее обстоятельство приводит к столь необычному на первый взгляд явлению, каким является *рост* или *увеличение размеров* твердой мертвой материи.

В самом деле, при кристаллизации вещества, форма энергии которого $e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$, в какой-нибудь среде, в которую нет притока внешней энергии (меняющей форму энергии кристалла), процесс не может быть в равновесии, пока

$$E = e_2^1 + e_1^1 + e_1^2$$

не будет минимумом; следовательно, если в данной среде находятся несколько кристаллов одновременно, то они должны собраться в большой кристалл, при котором e_2^1 их всех будет наименьшим. Ибо совершенно ясно, что сумма поверхностей ряда маленьких тел одной и той же формы больше поверх-

ности одного большого тела той же формы и равной с маленькими телами массы (рис. 31). Следовательно, если Σe_2^1 будет выражать сумму поверхностной энергии маленьких тел, а E_2^1 – поверхностную энергию соответствующего большого тела, то

$$\Sigma e_2^1 - E_2^1 = q.$$

Эта q должна быть истрачена, и ее трата будет связана с переносом вещества при росте большого кристалла. И действительно, прямые опыты вполне подтверждают этот вывод. Уже старые наблюдатели заметили, что большой кристалл поедает маленькие кристаллики – он растет, а маленькие кристаллики растворяются⁹. Опыты Джиля показали, что большой кристалл будет расти быстрее маленьких, т.е. на грани вещества при его росте будет отлагаться больше вещества из раствора, чем на соответственный вес маленьких кристаллов. Приблизительно рост идет пропорционально радиусу кристалла. Если мы оставим в покое такую среду, в которой находится несколько кристалликов вещества с формой энергии $e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$, то в конце концов мы получим один большой кристалл. Процесс установления окончательного равновесия, т.е. *роста* кристалла, происходит с различной для разных веществ и разных условий скоростью. Это явление *роста не есть необходимое условие кристаллизации*. Как мы уже видели для кристаллизации тел с формой энергии $e_1^1 > e_2^1 > e_1^2$ роста происходить не будет. Если в какую-нибудь замкнутую систему мы бросим готовый простой полиэдр такого тела (например, {100} NH_4Cl в чистый раствор того же тела), то этот полиэдр не будет расти, а, наоборот, растворится, дав начало более мелким кристаллам (параллельным сросткам). Причиной этого точно так же является характер энергии, требующий для достижения минимума энергии системы максимальной, а не минимальной области поверхностной энергии.

Другим вопросом является *появление комбинаций* и различного развития граней простых форм при росте простого полиэдра. Очевидно, он должен быть ограничен такими плоскостями, которые обладают минимальной поверхностной энергией; при этом *плоскости с минимальной поверхностной энергией* будут господствующими, т.е. иметь максимальные размеры. Процесс, который при этом происходит, очень сложен. Ибо, очевидно, каждый кристалл, ограниченный различными плоскостями, сам по себе представляет очень чувствительную и подвижную систему, ибо поверхностная энергия его плоскостей меняется различным образом от окружающей его среды.

Но кристаллический полиэдр составлен не только из плоскостей – в него существеннейшим образом входят другие геометрические элементы – углы и ребра. Эти геометрические элементы тоже, как мы увидим, теснейшим образом связаны с затратой энергии и обладают поверхностной энергией. Минимум этой энергии достигается не только уменьшением поверхностной плоскости, но и уменьшением поверхностной энергии ребер и углов. Комбинация, которая получается, зависит как от уменьшения одной, так и других форм энергии.

Остановимся сперва на уменьшении e_2^1 плоскостей. Если назовем a_1 величину поверхностной энергии одной плоскости данного тела на единицу ее площади (т.е. капиллярную константу кристаллической плоскости), то, очевидно, эта величина должна быть неизменной для всех плоскостей одной и

той же простой формы. В то же время a_1 будет меняться от температуры, химического состава раствора, капиллярных его свойств и т.д. Для других простых форм эта величина будет иная – a_2 , a_3 и т.д. Очевидно, кристалл будет ограничен плоскостями с наименьшими капиллярными константами и *размеры* плоскостей будут таковы, чтобы

$$e_2^1 = S_1 a_1 + S_2 a_2 + S_3 a_3 + \dots = \min.$$

Отсюда ясно, что: 1) комбинация данного полиэдра может меняться под влиянием внешних условий и 2) что *нарушенная форма кристалла будет восстанавливаться до прежней формы*, раз кристалл будет приведен в прежнюю систему равновесия.

Это последнее явление было известно очень давно, еще первым наблюдателям явлений кристаллизации, но долгое время не находило себе объяснения. Уже первые наблюдатели заметили, что изуродованный, например разломанный, кристаллический полиэдр, вновь положенный в раствор, «растет» главным образом своей изломанной поверхностью и в конце концов дорастает до прежнего целого кристалла. Опыты Франкенгейма, Пастера, Гоудри, Луара и других доказали это несомненно. Можно пришлифовать искусственно плоскость кристаллу, но эта плоскость не сохранится и кристалл вернет свою прежнюю форму¹⁰.

Из вышеизложенной теории такое явление неизбежно, ибо кристалл есть форма равновесия, зависящая от энергии кристалла и окружающей среды, – всякое нарушение этой формы неизбежно вызовет ее восстановление.

Совершенно так же поверхностная энергия может уменьшаться под влиянием увеличения тупых ребер, появления многогранных углов и т.д. Мы увидим ниже, что *ребра* могут существовать только в тех случаях, когда поверхностная энергия составляющих их плоскостей равна нулю или близка к нулю. При этом могут существовать углы двоякого характера – острые и тупые. Появление тех или иных углов зависит от капиллярной константы составляющих граничный угол плоскостей, и во всех тех случаях, где эта константа положительная (как, например, в стекле), мы имеем устойчивыми тупые ребра, а где она отрицательная (например, в металлах), устойчивы острые ребра. Замена острого угла тупым для вещества первого рода уменьшает поверхностную энергию, так как устойчивое ребро уменьшает или приближает к нулю поверхностную энергию составляющих его плоскостей. Поэтому чрезвычайно часты комбинации в пределах одной и той же зоны, где тупые углы между гранями заменяют более острые углы, так, например, угол плоскостей A и B острый, углы $C : A$ и $C : B$ более тупые, а такая плоскость, появляясь, уменьшает поверхностную энергию, хотя бы ее капиллярная константа мало отличалась и даже была больше капиллярной константы A и B . В этом последнем случае плоскость C будет только, как ясно из предыдущего, узкая (рис. 32). Очевидно, и дальше плоскости D и E могут в свою очередь заменить углы C/A и B/A более тупыми углами, соответственно каждый A/D и C/D , или C/E и B/E и т.д. Очевидно, следовательно, с точки зрения уменьшения поверхностного натяжения является необходимым развитие в данной зоне плоскостей со все более и более тупыми граничными углами¹¹.

Если мы обратим внимание на характер этого процесса – образования все более и более тупых граничных углов в данной зоне, то совершенно ясно, что

этим путем получаются плоскости со все более и более сложными индексами, и процесс этот вполне аналогичен гроссманновской серии гармонических отрезков, указанной в первой части данного труда. Таким образом, можно сказать, что *появление сложных комбинаций в пределах каждой зоны тесно связано с поверхностным натяжением, т.е. с уменьшением энергии e_2^1 .*

То же самое можно применить и по отношению к *многогранным углам*¹². И здесь их притупление и увеличение многогранности является одной из форм уменьшения энергии e_2^1 кристалла. Любопытно, что этот вывод ясно указывает, что форма полиэдра в значительной мере зависит от e_2^1 , а не от e_1^1 (см. 1).

Очевидно, следовательно, что если кристаллические комбинации полиэдра зависят от уменьшения e_2^1 , они будут зависеть от всех причин, влияющих на e_2^1 . Следовательно, их изменение будет наблюдаться при нарушении среды кристаллизации. *Изменение среды вызывает изменение формы кристаллического полиэдра.* Это изменение может быть самого различного рода – влияние примесей, изменение состава растворителя и т.п. Явления этого рода были замечены очень давно – еще наблюдателями XVIII века. Материал накопился очень большой, но он мало подвергнут был анализу. Остановимся на одном-двух примерах.

Возьмем кристаллизацию NaCl класса $3L^44L^36L^2c9P$ с ярко выраженной формой кристаллизации $e_2^1 > e_1^1 > e_2^2$. Приведем в термостате, в замкнутом сосуде, в насыщенно чистом водном растворе систему в равновесие. У нас в таком случае получится один большой кубический кристалл NaCl. Введем в раствор некоторое небольшое количество мочевины – мы увидим, что кристалл начинает менять форму и постепенно куб перестраивается сперва в комбинацию $\{100\} + \{111\}$, а потом в чистый $\{111\}$. Ни вес, ни состав кристалла не меняется, но для данных условий a_1 куба не является минимальной капиллярной константой, таковой является a_2 октаэдра. Насчет разности

$$\Sigma(a_1 - a_2)$$

будет идти перегруппировка вещества, установка нового равновесия, совершаться работа.

Несколько в иной форме, но зато количественно, был сделан аналитический опыт над квасцами Лекок де Буабодраном¹³. Он взял комбинацию ⟨простых форм⟩ калийных квасцов – $\{111\} + \{100\}$, в которой форма $\{100\}$ была мало развитой. Кристалл, положенный в раствор той же соли, но *щелочной*, увеличился в весе (на 1/8). Однако все вещество отложилось *только* на $\{100\}$, тогда как плоскости $\{111\}$ остались нетронутыми¹⁴.

Мы имеем теперь огромное количество таких наблюдений¹⁵. Уже исследователи XVIII века пытались обобщить их, и Боме¹⁶, например, выводил, что форма кристалла меняется под влиянием изменения быстроты испарения, концентрации раствора, медленности охлаждения, формы и состава сосуда. Он указывал, что, может быть, и «магнитные действия» оказывают влияние на форму кристалла. В общем можно считать это обобщение верным.

Влияние *примесей*, между прочим, сказывается в том, что комбинация меняется по мере *очищения* раствора. Раствор более чистый обычно дает более простые комбинации. Это, например, наблюдается для $4K_2SO_4 \cdot Li_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ¹⁷.

Так же как примеси¹⁸, влияют замена одного растворителя другим, температура¹⁹, поверхностный слой жидкости²⁰, концентрация раствора²¹, величина кристалла, состав сосуда, положение плоскости роста, количество жидкости (раствора), выделяющей кристаллы, форма зародыша, вызывающего кристаллизацию, и другие факторы среды. При этом иногда меняется тип, в других случаях – облик кристаллов.

Мы не имеем в настоящее время возможности точно указать, когда какая из причин сильнее влияет на тип или на облик. По-видимому, химическое изменение среды очень сильно меняет тип, т.е. вызывает появление новых простых форм. Бёдан²² думал даже, что простые формы могут появляться только этим путем, а *другие изменения среды* влияют только на объем полиэдра. Факты, по-видимому, не оправдывают этого заключения Бёдана, как не отвечают они и объяснению Гобера²³, пытавшегося доказать, что при таком изменении изменяется состав кристалла или окружающих его плоскостей.

Из огромного количества наблюдений достаточно привести немногие. Очень резкое изменение дает, например, по опытам Госснера²⁴, $K_2NaS_2O_8$. *Повышение температуры* упрощает форму $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ²⁵ или $4K_2SO_4 \cdot Li_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ²⁶ и усложняет форму метилового эфира борнилксантогеновой кислоты²⁷. В кристаллических скелетах NH_4Cl форма скелетов получаемых сублимаций иная при высокой или низкой температуре²⁸. *В очень насыщенных растворах* цинкового, кобальтового, никелевого купоросов – $MeSO_4 \cdot 4H_2O$ – выпадают двойные вытянутые кристаллы, в малонасыщенных растворах – короткие и толстые призмы²⁹. По Лавалю (1853), в более слабых растворах выпадают большие кристаллы. Для влияния концентрации очень характерна еще *быстрота роста*. Так, совершенно разный облик дают кристаллы фталевой кислоты при быстром и слабом испарении раствора. Целый ряд таких случаев описан Леманом, который опроверг старые сомнения Франкенгейма³⁰. Увеличение кристалла, т.е. увеличение его e_1^2 , не может быть безразличным. Всякий, производивший опыты кристаллизации, знает, что, при прочих равных условиях, увеличение кристалла меняет его комбинацию. По-видимому, прав фон Гауэр, который выставил положение, что при увеличении объема комбинация упрощается³¹. Комбинации меняются и при изменении той плоскости, на которой растет кристалл. Это наблюдается, например, для $4K_2SO_4 \cdot Li_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ³².

Влияние *растворителя* сказывается очень резко. Это, например, можно очень хорошо видеть для серы. Кристаллы ее из скипидара или сероуглерода иные. Еще резче сказывается это для многих других тел, например метил-р-хлорбензоата³³. Фосфор правильной системы из сплава получается в $\{111\}$ и $\{110\}$. Но октаэдры никогда не получаются из различных растворителей: почти всегда получается $\{110\}$ (особенно хорошо из иодметилена и CS_2); из анисового масла, скипидара, масла горьких миндалей получаются $\{110\}$ и $\{110\} \cdot \{100\}$ ³⁴.

Влияние *количества раствора* было выяснено опытами Лекок де Буабодрана над квасцами³⁵. Он заметил, что более сложные формы получаются в тех случаях, когда жидкости *недостаточно*. По его объяснению, в этом случае процесс не доходит до конца, кристалл не приходит к *конечной стадии равновесия*, а останавливается на промежуточной. Очень может быть, мы имеем здесь влияние поверхностного натяжения жидкости.

Влияние *зародыша* было в первый раз указано в очень любопытном опыте Лекок де Буабодрана над квасцами. Он показал, что в некоторых случаях в щелочных пересыщенных растворах квасцов можно вызвать кристаллизацию в виде {100} при прикосновении кубического кристалла квасцов и в виде {111}, когда октаэдрический кристалл квасцов является зародышем для раствора, из которого кубический кристалл уже не вызывает кристаллизацию³⁶. Лекок де Буабодран верно объяснил это явление различной растворимостью плоскостей {100} и {111} в условиях опыта. Плоскости октаэдра при этих условиях менее растворимы, и для них раствор, ненасыщенный для кубических кристаллов, является пересыщенным. Необходимо, однако, заметить, что это возможно лишь при очень малой разности в растворении, почти одинаковой капиллярной константе для {111} и {100} квасцов.

По-видимому, и *состав кристаллизатора* оказывает влияние на процесс кристаллизации. Очень может быть, что мы имеем здесь дело с проявлением кристаллической энергии. К сожалению, у нас очень мало опытов в этом направлении, но нельзя отбрасывать указания старинных наблюдателей, что, например, кристаллы получаются в лучших полиэдрах в оловянных, чем в свинцовых, сосудах³⁷. Конечно, нельзя обобщить этих явлений – должно быть, это относится к определенным веществам. Может быть, сосуд влияет теми долями своего состава, которые переходят в раствор?

Нет надобности приводить новые примеры. Можно безошибочно утверждать, что все вещества меняют форму под влиянием изменений среды и нет вещества, для которого этим путем нельзя было бы изменить форму полиэдра. Огромная область бесконечных опытов и наблюдений в этом отношении до сих пор мало систематизирована и не обработана³⁸.

Еще, может быть, резче это влияние среды сказывается в сложных природных условиях *образования минералов*. Здесь мы видим чрезвычайное разнообразие кристаллической формы полиэдров одного и того же минерала из различных местностей. Это различие так велико, что часто можно по форме кристаллов определить месторождение минерала и узнать условия его генезиса. В горных породах это выражается очень резко: в разных породах один и тот же минерал обладает разной формой, например гранаты или цирконы³⁹.

Таким образом, комбинация простого полиэдра не есть случайное явление. Она зависит от: 1) состава тела и 2) условий его кристаллизации. Господствующей по размерам плоскостей простой формой является форма с минимальной капиллярной константой плоскостей при условиях опыта. Характер комбинации, ее наружный вид, зависящий от величины плоскостей разных простых форм, называется *обликом* кристалла. Можно различать еще *тип* кристалла, когда при кристаллизации меняются не только размеры форм, но и их индексы⁴⁰.

Среди способов изменения облика или даже типа кристалла нельзя не отметить одно явление, которое вызывало и вызывает до сих пор споры. *Можно ли вызвать появление плоскостей простой формы, искусственно отшлифовав одну из ее плоскостей?* Опыты несомненно указывают, что в некоторых случаях можно. Так, например, на углах тетраэдров уксуснокислого урания-натрия нередко не появляются или слабо появляются трехгранные приотступления. Искусственно отшлифовав такие приотступления на одном угле, мы получим их ясно выраженными и на всех других⁴¹. Точно так же в кубических

кристаллах NaClO_3 или NaBrO_3 можно вызвать появление тетраэдра, отшлифовав одну плоскость, ему отвечающую⁴².

Эти опыты и им аналогичные⁴³ указывают, что путем механического изменения формы можно вызвать появление новых простых форм или лучшее развитие ранее появившихся. Надо отметить, что опыты удаются далеко не всегда и требуются какие-то особые условия, ближе не выясненные, для достижения цели⁴⁴. С точки зрения явлений равновесия эти явления имеют огромный интерес. Их можно объяснить, только допустив возможность существований некоторого *трения*, задержки в появлении фигуры равновесия (кристаллического тела), свойственной данным условиям. Механическое появление плоскости разрушает ложное равновесие. Если это объяснение верно, то будут появляться такие случаи только как исключения. К сожалению, явление изучено плохо⁴⁵.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Об огромном значении этих форм кристаллизации в развитии идей см.: *В. Вернадский*. Основы кристаллографии. I.M., 1903. Уже Гамберг правильно отметил эти явления. См.: *Hamborg*. Historie de l'Acad. d. Sciences. Année. 1702. P., 1720, p. 18–19. Об опытах Орлова над появлением при этом двойниковых пластин см.: *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии. I. СПб., 1909.

² *Lachaud et Lepierre*. Bulletin de la Soc. Chim. de Paris. (3). VII. P., 1892, p. 600.

³ *Крам*, 1882.

⁴ См.: *P. Curie*. Bulletin de la Soc. Miner. Fr. VIII. P., 1885; *Г. Вульф*. К вопросу о скорости роста кристаллических граней; *Ego же*. Zeitschrift f. Krystall. XXXIV. L., p. 449; *L. Sohnke*. Zeitschrift f. Krystall. XIII. p. 214; *Viola*. Zeitschrift f. Krystall. XXXVI, 1902, p. 501 и сл.

⁵ *Вульф, H. Hilton*. Centralblatt f. Miner. St., 1901, 754 и сл.; *Ego же*. Geometrical crystall.

⁶ Другой вывод см.: *P. Hilton*, l.c., 1901, 754. Гильтон исправил ошибку, допущенную при выводе Г.В. Вульфом.

⁷ См. любопытные фотографии таких опытов у Раубера. – *Rabuer*. Atlas d. Krystallregeneration. Jür., 1896.

⁸ Впервые ясно высказал в этой форме П. Кюри в 1885 г. – См.: *P. Curie*. Bulletin de la Soc. Miner. VIII. P., 1885. Но еще раньше те же идеи развивал Лекок де Буабодран. Например, он говорил в 1875 г.: «Tout cristal prend la forme pour laquelle la quantité de matière qui subit le changeman d'état est un minimum» [Всякий кристалл принимает ту форму, для которой количество вещества, подвергающееся изменению состояния, является минимальным]. – *Lecoq de Boisbaudran*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. LXXX. P., 1875, p. 1008.

⁹ Старинные наблюдатели были твердо в этом убеждены. См., например: *Leblanc*. Cristallotechnic, P... Очень тщательные опыты Пфаундлера доказали это с очень большой точностью. Лекок де Буабодран (*Lecoq de Boisbaudran*. Comptes rendus de l'Acad. d. Sc. LXXX. P., 1875, p. 1450) неудачно пытался объяснить разницу роста разностью температур.

¹⁰ Франкенгейм пытался объяснить это явление большей поверхностью прикосновения с жидкостью разломанного кристалла, но это его мнение было разбито опытами Гауэра. Луар показал, что положенные рядом в раствор изуродованный и неизуродованный кристаллы увеличиваются в весе с различной скоростью. Все эти явления явно неизбежные с точки зрения термодинамики. Об этих явлениях см.: *L. Pasteur*. 1856; *Frankenheim*, 1860; *Hauer*. Verhandlungen d. geolog. reichsanstalt, 1877; *Loir*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris, XCII, 1166, 1881; *O. Lehmann*. Molecularphysia. I. L., 1888, p. 311 и сл.; *Prisbrom*. Zeitschrift f. Krystall. XXXIX. L., 1904, p. 578.

¹¹ Вывод об устойчивости более тупых граничных углов, исходя из несколько иных соображений, применительно к зональным комбинациям был сделан исходя из исследования явлений сцепления Гольдшмидтом (*V. Goldschmidt*. Zeitschrift f. Krystall. XXIX. L., 1898, p. 49 и сл.) и Виола (*Viola*. Zeitschrift f. Krystall. XXXVI, в 1902, p. 561 и сл. Прямо Виола этого вывода не говорит, он заключается в его формулах). Но раньше это ясно показал Бриллюэн, хотя и не применял непосредственно к данному частному случаю.

- ¹² *V. Goldschmidt*. Zeitschrift f. Krystall. XXIX. P., 1898, p. 50.
- ¹³ *Lecoq de Boisbaudran*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. LXXX. P., 1875, p. 1007.
- ¹⁴ *Lecoq de Boisbaudran*, l.c.; Пфаундлер (*Pfaundler*. Bulletin de la Soc. Chim. de Paris, 1875, p. 491) возражал против этого последнего вывода Лекока, но последний подтвердил его новыми опытами. – См.: *Lecoq de Boisbaudran*, l.c., p. 1450.
- ¹⁵ Литература о влиянии примесей огромна. См. указания ее: *O. Lehmann*. Molecularphysik. I. L., 1888, p. 100 и сл.; *Brauns; Daulte*. Сверх того: *П. Орлов...*; *H. Gerhard*. Mineralog. и Petr. Mittheilungen, XXIV. W., 1906, p. 359; *Т. Молчанов*. Bulletin de la Soc. d. Nature de Moscow. M., 1904, с. 161; *B. Gossner*. Zeitschrift f. Krystallogr. XXXIX. L., 1904, p. 164–168. Для глауберовой соли: *V. Rosicky*. Z.f.K. XLV, 1908, p. 480 и сл. (меньше влияет, чем изменение температуры).
- ¹⁶ *Vauté*. Chymie experim. et rais. II. P., 1773, p. 211.
- ¹⁷ *Л. Иванов*. Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscow. M., 1902. Отт. с. 3.
- ¹⁸ Ср. еще отдельные наблюдения *Zirngiebl*. Z.f.K. XXXVI. L., 1902, p. 131 (кислотность раствора на соли ортосульфобенз. кислоты).
- ¹⁹ О влиянии температуры, кроме общих работ Браунса, Дельгера, см. отдельные наблюдения у: *К. Ненадкевич*. Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscow. II. *Пилипенко*, ib.
- ²⁰ О кристаллизации в тонких пленках см.: *Quincke*. Annalen. d. Physik. 1895, N 12 (тут и литература).
- ²¹ О значении концентрации см.: *Lecoq de Boisbaudran*, l.c. XXIV. P., 1874, p. 868.
- ²² *Beudant*. Annales d. Miner., 1818, p. 239, 289.
- ²³ См., например, для фталевой кислоты: *P. Gaubert*. Comptes. Rendus de l'Acad. d. Sc. P., CXLVII, 1908, p. 632.
- ²⁴ *B. Gossner*, l.c., 1904, p. 164. Z.f.K.
- ²⁵ *К. Ненадкевич*, l.c.
- ²⁶ *Л. Иванов*. Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscow. M., 1902. Отт. с. 3.
- ²⁷ *П. Пилипенко*, l.c.
- ²⁸ *Vauté*. Chimie exper. et rais. II. P., 1773, p. 172, 173.
- ²⁹ См.: *Lecoq de Boisbaudran*, l.c. 1874, p. 868–869.
- ³⁰ См.: *O. Lahmann*, l.c. I. 1888, p. 303.
- ³¹ *Von Huer*. Verhandlungen d. Geolog. Reichsanstalt. W., 1877.
- ³² *Л. Иванов*. Bulletin de la Soc. d. Natur. d. Moscow. M., 1902. Отт. с. 3.
- ³³ *F. Jaeger*. Neues Jahrbuch f. Miner., St., 1903, I. p. 20, 21.
- ³⁴ О кристаллизации фосфора см.: *Retgers*. Zeitschrift f. anorgan. Chemie. V. 1894, p. 211 и сл. *Pelletier* указывает {111} из некоторых масел.
- ³⁵ *Lecoq de Boisbaudran*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. LXXXVIII. P., 1879, p. 630.
- ³⁶ *Lecoq de Boisbaudran*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. LXXXVIII. P., 1879, p. 630.
- ³⁷ Валлерий говорит: «An pulchriores ac majores crystalli obtineri possint in vasis stanneis quam plumbeis, prout non nulli Chemici contendunt, ulteriori relinguimus experiments» [Можно ли получить прекрасные и крупные кристаллы в оловянных и свинцовых сосудах, как говорят некоторые химики, мы не беремся утверждать]. – *J.G. Wallerius*. Chemiae physicae pars. prima. St., 1760, p. 247.
- ³⁸ Очень резкие изменения облик под влиянием изменения условий кристаллизации дает $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br}$ моноклинической системы. См.: *Wagner*. Zeitschrift f. Krystall. XLIII. L., 1907, p. 169.
- ³⁹ Впервые обратил внимание Блюм. *F. Zirkel*. Lehrbuch d. Petrogr. I. Bonn, 1866, p. 6.
- ⁴⁰ См.: *Я. Самойлов*. Барит, с. 40–41.
- ⁴¹ *Von Hauer*. Verhandlungen d. Geologisch. Reichsanstalt. W., 1877.
- ⁴² *Marbach*, 1856.
- ⁴³ Кажется, первый Ваккернагель (*Kastaer's Archiv*. V., 294) пытался – очень неудачно – делать такие опыты. Опыты Ваккернагеля не получили подтверждения. Заслуживают внимания опыты Лавала (1853). Ср.: *Lehmann*, l.c. I. 1888, p. 318 и сл.
- ⁴⁴ Этим объясняется то, что многие экспериментаторы отрицали возможность этих явлений и пытались объяснить результаты, полученные другими, неправильным толкованием. Так думал, например, Франкенгейм. – См.: *Frankenheim*. Annalen d. Physia. XXXVII. L., 1836, p. 518.
- ⁴⁵ Есть и другие объяснения, связанные с кристаллизационными токами. См.: *O. Lehmann*, l.c., I. L., 1888, p. 313.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ТОКИ

Уже в этом последнем примере – перегруппировке $\{100\}$ NaCl в $\{111\}$ – ясно, что при кристаллизации происходят *движения* в среде, в которой находятся растущие кристаллы. Эти движения, вызываемые кристаллизацией, в высшей степени важны, и они изучены довольно хорошо для кристаллизации из растворов и отчасти для кристаллизации путем химических реакций.

Изучение этих движений привело к современной *теории роста кристаллов*, которая резко отличается от первых попыток выяснить этот вопрос. Долгое время шел вопрос о том, растут ли кристаллы оппозицией – наложением вещества извне или интусусцепцией – внедрением вещества внутрь между отложившимися частями кристалла. При этом предполагалось, что вещество выпадает из жидкости без всяких механических приспособлений жидкости, вытягивается из нее *притяжением* растущего кристалла. Эти воззрения¹, имеющие отголоски еще до сих пор, должны быть теперь оставлены в стороне, как научный пережиток прошлого.

В настоящее время несомненно, что *рост* кристалла теснейшим образом связан с *напряжениями жидкости*, вызываемыми растущим кристаллом. При этом *рост* и *движения жидкости* меняются различным определенным образом в теснейшей зависимости от *формы кристаллизации*. Очевидно, *рост* полисинтетического двойника или кристаллического простого полиэдра, по существу, иной.

Можно различить два типа движения жидкости: 1) *кристаллизационные токи*, обусловленные кристаллом, и 2) *волосные токи*, вызванные жидкостью.

Уже давно отдельные наблюдатели замечали, что *раствор*, окружающий кристалл, меняется в своей консистенции при росте кристаллов. Это изменение сказывается в том, что он становится менее насыщенным, чем окружающие части раствора. В 1860 г. Франкенгейм² высказывал совершенно ясно эти наблюдения о связях их с различной насыщенностью частей раствора, вскоре Жамен³ указал на значение вымываемых таким образом токов жидкости для объяснения роста кристаллов.

Наблюдая кристаллизацию окрашенных веществ, как, например, кобальтовых или медных солей, под микроскопом, можно заметить, что каждый растущий кристалл окружен, как говорили первые наблюдатели, «двориком» более светлого раствора. Он вытянул из раствора, его окружающего, большие количества вещества и перевел его в менее насыщенное состояние⁴. Этим самым растущий кристалл внес в окружающий его раствор резкое нарушение однородности раствора и неизбежно вызывает в растворе ряд движений. Вокруг каждого кристалла образуется атмосфера менее насыщенного, а может быть, даже ненасыщенного раствора, очевидно, этим путем удельный вес этих частей жидкости меняется и жидкость начинает двигаться совершенно аналогично тому, что наблюдается при явлениях диффузии или при нагревании жидкости. Получаются в жидкости, в которой растет кристалл, так называемые *кристаллизационные токи*⁵.

Для аналогии обратим внимание на то, что будет делаться с жидкостью, если мы будем нагревать одну какую-нибудь ее точку. Мы увидим, что в таком случае в этой жидкости будет от нагреваемой точки подниматься вверх нагретый, т.е. более легкий, ток жидкости и к этой точке отовсюду

будут притекать более тяжелые – холодные – токи жидкости. В конце концов эти токи переведут через нагреваемую точку всю жидкость и вся она придет во вращательное движение.

Совершенно то же самое будет наблюдаться и для кристалла. Над кристаллом вверх будут подыматься внесенные части растворенного вещества, более легкий ток жидкости, и к нему будут опускаться, притекать, богатым твердым веществом тяжелые токи жидкости. Кристалл будет пропускать через себя всю жидкость и, как губка, будет впитывать в себя ее содержимое. Этим путем кристалл растет, он достает материал для роста из всего раствора. Таким образом, кристалл не является инертным, посторонним телом в растворе – он составляет с ним одну систему, одно целое, влияет на все идущие в нем процессы. Эти *кристаллизационные токи* не представляют только теоретический вывод, их можно сделать видимыми, можно фотографировать. Они играют огромную роль в процессе кристаллизации.

Остановимся на некоторых немногих выводах из данных о кристаллизационных токах. И сперва на их составе.

Уже старинные алхимики, первые точные наблюдатели процесса кристаллизации, обратили внимание на значение кристаллизации для очищения вещества. В самом деле, возьмем два каких-нибудь вещества, не вступающие в химическое соединение, например K_2SO_4 , KCl , NH_4NO_3 и т.д., смешаем порошки этих веществ и начнем их кристаллизовать одновременно из раствора. В таком случае мы заметим, что эти вещества *кристаллизацией разделяются*, отдельно выпадут химически чистые кристаллы KCl , K_2SO_4 , NH_4NO_3 рядом, один возле другого. По разной кристаллической форме эти кристаллы могут быть отобраны. Что происходит в растворе при кристаллизации? В нем подымаются над каждым растущим кристаллом *токи разного состава*. Над растущим кристаллом K_2SO_4 (рис. 33) подымается ток *A*, обедненный K_2SO_4 , но несущий то же самое количество KCl или NH_4NO_3 какое содержится в растворе. Над растущим кристаллом KCl подымается ток, обедненный только KCl (*B*), над NH_4NO_3 , – ток, обедненный только NH_4NO_3 , и т.д. Очевидно, такое совершенно особенное, тесно связанное с химической природой растущего кристалла изменение раствора вызывает приток более тяжелых частей раствора к каждому кристаллу, и путем кристаллизации происходит разделение вещества на отдельные составные части, *очищение* кристаллизации.

Этот опыт в то же самое время резко показывает различие кристаллизационных токов от токов концентрационных. Подобно последним, кристаллизационный ток подымается вверх потому, что он удельно легче. Но в отличие от концентрационных он *химически* отличается от окружающего раствора. Растущий кристалл производит нарушение однородности раствора⁶.

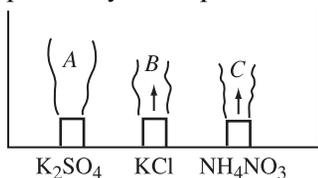


Рис. 33

Кристаллизационные токи показывают, что происходящий процесс имеет некоторые черты химического процесса. То же самое становится еще яснее, если мы обратим внимание на то, что далеко не всегда, далеко не все вещества можно разделить кристаллизацией, т.е. кристаллизационными токами.

Возьмем кристаллизацию K_2SO_4 , $KClO_4$ и «минерального хамелеона». Это последнее вещество, находящееся всюду на окнах аптек в виде малиновой жидкости, состоит из смеси зеленого K_2MnO_4 и малинового $KMnO_4$. Опыт этот был сделан Ретгерсом. В результате кристаллизации получаются зеленые кристаллы $K_2(Mn, S)O_4$ и малиновые мелкие полиэдры $K(MN, Cl)O_4$. Отделить кристаллизацией K_2MnO_4 или K_2SO_4 или $KMnO_4$ и $KClO_4$ друг от друга невозможно. Образуются *изоморфные смеси*, твердые растворы которых относятся к процессу кристаллизации как две, а не как четыре твердые фазы. Этот опыт указывает на характерное изменение кристаллизационных токов. В жидкости поднимаются токи двоякого рода: 1) обедненные $KMnO_4$ и $KClO_4$ и 2) обедненные K_2SO_4 и K_2MnO_4 . К растущим кристаллам притекают более тяжелые токи раствора, но скорость их притекания различна, так как скорость эта, очевидно, зависит от разницы удельных весов поднимающегося и опускающегося токов жидкости. На этом примере мы видим, что характер токов зависит от *химических свойств* растущего кристалла, от того избирательного влияния, какое он оказывает на притекающий к нему раствор.

Явление кристаллизационных токов играет огромную роль в процессах кристаллизации. Остановимся здесь на некоторых немногих приложениях.

Во-первых, как уже указано, быстрота выпадения кристаллов зависит от скорости притяжения вещества к растущему кристаллу, т.е. от скорости кристаллизационных потоков. Эта же скорость – аналогично диффузии – находится в теснейшей связи с разницей удельных объемов (resp. концентраций) поднимающегося тока и окружающей жидкости.

Понятие о *скорости кристаллизации*, приобретши такое значение в современной физической химии, было уже ясно указываемо Франкенгеймом, но впервые измерения были сделаны для фосфора и серы Жернезом⁷. Позже Мур, Тумлирц, Тамман и его ученики занимались этим явлением⁸.

Но эта *скорость кристаллизации* тела, т.е. выпадения его твердой фазы, не является простой функцией диффузии, а тесно связана с какими-то другими, ближе не определенными свойствами вещества⁹. Так, как показал уже Жернез, она растет со степенью переохлажденности вещества, меняется от свойств стенок трубок опыта и т.д.¹⁰ Мы увидим ее зависимость от других явлений волосности.

На сложность процесса указывает и то, что рост кристаллов имеет *предел*, так как постепенно скорость кристаллизационных потоков уменьшается, ибо концентрация раствора выравнивается¹¹.

Скорость кристаллизации представляет собой очень характерную константу для данного химического вещества¹². Ее можно измерять для каждого химического тела. Вещества, отлагающие больше 3 мм вещества в одну минуту, являются уже обладающими большой скоростью кристаллизации. Несомненно, для этого явления есть известный оптимум и для каждого тела скорость кристаллизации меняется в связи с условиями изучения явления. Имея известное диагностическое значение, скорость кристаллизации как очень сложное явление не может обладать большим теоретическим значением.

От концентрационных токов зависит наружная форма кристалла – они обтекают растущие полиэдры, задерживаются на его углах, в мутных частях

кристалла и т.д. Около растущего кристалла, при встрече токов, образуются *вихри*¹³. Эти вихри, однако, частью получаются в связи с волосными токами. Концентрационные токи могут иногда вызывать *углубление*, растворять вещество¹⁴. Вообще кристаллизационные токи местами растворяют, местами отлагают вещество и деформируют идеальную форму кристаллического многогранника. Для получения такого многогранника надо элиминировать действие кристаллизационных потоков – это достигается кристаллизацией вращением, о которой говорилось раньше.

Наконец, нельзя не остановиться еще на одном явлении. Кристаллизация очищает вещество только растворенное, наоборот, кристаллы собирают в себя всю механически возмущенную муть и грязь, которая плавает в растворе. Уже алхимики заметили это и ввели в химию *фильтрацию*, и ученые XVIII века указывали, что для получения чистых кристаллов надо предварительно фильтровать раствор¹⁵. Причина этого понятна: пропуская через себя, благодаря кристаллизационным токам, весь раствор, кристалл пропускает через себя всю механически взмученную часть, которая несется к растущему кристаллу кристаллизационными токами¹⁶. Эта грязь кристаллами задерживается, и получаются характерные *включения* в кристаллах веществ, механически подмешанных к раствору во время его кристаллизации. В конце концов кристалл вберет в себя всю муть раствора. Когда кристаллизация идет в *мутной среде*, получаются кристаллы, заключающие более 50% посторонних тел – так называемые *посткилитические* (*зубчатые*) *структуры*¹⁷. Количество посторонних веществ зависит: 1) от величины посторонних частиц и 2) от скорости кристаллизационных потоков. Поэтому нередко простые отношения между кристаллическим веществом и пылью в посткилитической смеси. Таковы, например, гипсы пустынь и т.д. Эти процессы особенно усиливаются благодаря своеобразной пористости кристаллов и значению волосности при их росте¹⁸. Посткилитические кристаллы получаются при всяких способах их образования: из растворов, путем химических реакций – при низких и при высоких температурах. Таковы, например, кристаллы сурьмы с 20% Рь, полученные при случайной кристаллизации сплавов, богатых сурьмой, и измеренные Ласпейресом¹⁹. Нахождение посткилитических структур несомненно указывает, что и в этих способах кристаллизации образуются кристаллизационные токи.

Все эти явления в конце концов зависят от того нарушения однородности кристаллом среды, в которой происходит его рост, которое выражается в образовании вокруг него «дворика». Очевидно, чем больше различие концентрации среды, окружающей кристалл, и насыщенного раствора, тем сильнее кристаллизационные токи и яснее все указанные выше явления. Но исходное явление – образование *дворика* – есть явление, не охватываемое теорией, и оно зависит до известной степени от *притяжения* зародыша или центра кристаллизации. К сожалению, у нас нет прямых измерений величины этого дворика. Может быть, можно судить о ней по некоторым опытам Гобера, который показал, что «ориентирующее влияние» кристаллов тимола друг на друга заметно на расстояниях, не превышающих 0,05 мм. Легче всего объяснить явления, наблюдавшиеся Гобером, существованием двориков, хотя Гобер объяснял их иначе²⁰.

ПРИМЕЧАНИЯ

- ¹ Обзор старых теорий кристаллизации см.: *Max. Geschichte. d. Krystallokynde. Bad. и Karlsr.*, 1825, p. 56 и сл.; *M. Толстопятов; Lehmann. Molecular physik; Fock. Einleitung in d. Krystallographie.*
- ² *Frankenheim*, 1860.
- ³ *Jamin*, l.c.
- ⁴ Такая ненасыщенная атмосфера видна и из других явлений. Так, например, когда растущий кристаллик приближается к атмосфере другого близкого кристаллика, но, по наблюдениям Лемана, перестает расти. – См.: *O. Lahmann. Molecularphysik. I. L.*, 1888, p. 336.
- ⁵ См. ряд примеров и соображений у: *O. Lahmann*, l.c. 1888, p. 318 и сл.; *Wulff. Zeitschrift f. Krystall. XXXIV. L.*, 1902, p. 449; *Ego же.* О скорости роста кристаллических граней; *S. Weyberg. Zeitschrift f. Krystallogr. XXXVI. L.*, 1902, p. 42 и сл.
- ⁶ Такое химическое различие может быть доказано прямыми наблюдениями. Так, Леман показал, что при совместной кристаллизации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и CuCl_2 в «атмосфере» $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ мы имеем чрезвычайно пересыщенный для CuCl_2 раствор – см.: *O. Lehmann, l.c. I*, 1888, p. 419.
- ⁷ *Gernez. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. XCV. P.*, 1882, p. 1278; *XCVII. 1884*, p. 1298, 1366, 1432.
- ⁸ *E. V. Rickard. Zeitschr. f. Physik. Chemie. XLII. 1902*, p. 28 и сл.
- ⁹ К противоположному выводу приходили Мейер Вильдеман и др. Кажется, первый Нернст ясно высказал, что скорость кристаллизации не зависит в простой функции от диффузии. См. литературу у: *R. Marc. Zeitschrift f. physical. Chemie. LXI. L.*, 1908, p. 385 и сл.
- ¹⁰ *E. Rickard. Zeitschrift f. physic. Chemie. XLII, 1903*, p. 22.
- ¹¹ См. прямые наблюдения для квасцов у: *S. Weyberg. Zeitschrift. f. Krystall. XXXVI. L.*, 1902, p. 42.
- ¹² О скорости кристаллизации см. у: *Tammann, Nernst*; сверх того, *Бородовский.* Журнал русского физико-химического о-ва. СПб., 1903, с. 128 и сл.
- ¹³ Этим вихреобразным движениям некоторые исследователи, например Леман (*O. Lehmann. Molecularphysik. L.*, 1888, p. 356), придавали большое значение и ими объясняют, например, комбинационную штриховку. Это движения, отчасти связанные неизбежно с кристаллизационными токами, где сходятся твердый кристалл, разжиженная «атмосфера», его окружающая, и плотный раствор. Ср.: *S. Weyberg. Zeitschr. f. Kryst. XXXVI. L.*, 1902, p. 53.
- ¹⁴ Этим объясняет Вейберг иногда штриховку в кристаллах квасцов – см.: *S. Weyberg. Zeitschr. f. Krystall. XXXVI. L.*, 1902, p. 46.
- ¹⁵ См., например: *Baumé. Chemie experim et rais. П.Р.*, 1773, p. 178.
- ¹⁶ Сильные токи раствора квасцов захватывают «муть» от разложения квасцов. *S. Weyberg. Zeitschr. f. Krystall. XXXVI. L.*, 1902, p. 42.
- ¹⁷ Сводку посткиллитических структур, макроскопическую для NaCl , минералов см.: *Delkeskamp. Zeitschrift f. Naturwissen, LXXV, 1902*, p. 185.
- ¹⁸ Опытов образования посткиллитических структур очень мало. Ср., впрочем, опыты Вырубова (1867) для NaCl . Ср.: *O. Lehmann, l.c. I*, 1888, p. 369.
- ¹⁹ *H. Laspeyres. Zeitschr. d. deutsch. Geol. Gessellschaft. В.*, 1875 p.
- ²⁰ *P. Gaubert. Bulletin de la Soc. Miner. de France. XXVII. P.*, 1904, p. 236.

ЗНАЧЕНИЕ ВОЛОСНОСТИ В ЯВЛЕНИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кристаллизационные токи, обтекающие кристалл и различные по своему составу, производят очень своеобразные и различные изменения формы кристаллов. Они вызывают растворение одних частей кристалла и более энергичное осаждение вещества на других его частях, меняют нормальные условия роста кристаллического полиэдра. Это видно уже из того, что вращающийся кристалл, в котором элиминируется различное влияние восходящих, нисходящих и обтекающих кристаллизационных токов, отличается наиболее правильной формой и размерами. Существование кристаллизационных токов, рост кристалла в разнородной – с точки зрения концентрации раствора – среде обуславливает те неправильные формы, какие принимает полиэдр

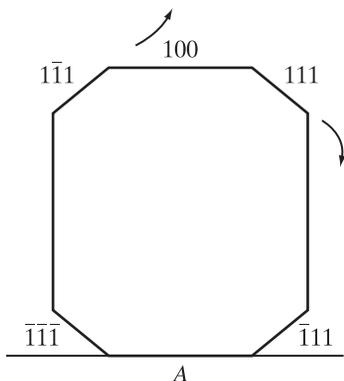


Рис. 34

и которые вызвали закон *Стенона*. Как известно, по этому закону только граничные углы остаются неизменными, тогда как размеры плоскостей, их форма и т.д. меняются вопреки векториальным законностям и симметрии кристалла: они зависят от внешних причин. В самом деле, возьмем (рис. 34) растущую комбинацию правильной системы, состоящую из $\{100\}$ и $\{111\}$. Внизу, где находятся площадки $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ и т.д., условия роста совершенно иные, чем для верхних площадок. Сюда притекает больше вещества и размеры площадок иные – большей частью они зарастают благодаря более интенсивному росту господствующих плоскостей. В то же время, очевидно, и рост площадки *A* находится в со-

вершенно иных условиях, чем рост других плоскостей куба. Таким образом, плоскости одной и той же *простой формы*, перпендикулярные одинаковым векторам, оказываются в готовом многограннике совершенно разной формы и разных размеров.

Я не буду останавливаться на дальнейшем развитии этих явлений: влияние токов совершенно ясно. Остановлюсь только на немногих общих положениях, которые связаны с кристаллизационными токами, но в то же время указывают нам на новые явления, происходящие в кристаллическом веществе. Я остановлюсь на трех явлениях: 1) на значении капиллярных свойств жидкости при росте кристаллов, 2) на характере кристаллических граней под влиянием поверхностной энергии кристалла и 3) на характере кристаллических граней под влиянием обтекающих их кристаллизационных токов.

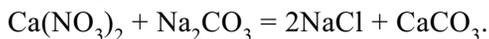
Явления волосности при кристаллизации мало обращают на себя внимание и не принимаются во внимание современными теоретиками кристаллизации. А между тем уже в XVIII веке фон Людольф¹ пытался применить их к объяснению явлений кристаллизации, обращали на них внимание и другие ученые того же века, например Боле.

Растущий кристалл, как мы видели, является центром движения жидкости, в которой он находится. Очевидно, эти движения не могут быть независимы от капиллярных свойств жидкости и находятся с ними в теснейшей зависимости. Под влиянием явлений волосности в растущем кристалле начинаются новые движения, и эти новые движения отражаются на его форме и на его структуре. Не будет ошибочным сказать, что растущий кристалл, обтекаемый кристаллизационными токами, представляет собой сложную систему капиллярных сосудов, расположенных в пространстве согласно законам симметрии. Уже существование губчатых структур (посткилитических) ясно указывает на значение сил волосности в явлении роста кристаллического полиэдра. Еще сильнее открывает значение этих сил изучение других явлений кристаллизации.

Во-первых, чрезвычайно резко сказывается значение капиллярных сил жидкости на кристаллизацию путем *центров кристаллизации*.

Еще первые наблюдатели под микроскопом выпарения кристаллов указали, что они выпадают в виде мельчайших капель, имеющих жидкую или

полужидкую консистенцию, в виде так называемых кристаллитов². Жидкий характер этих выпадающих кристаллов был ясно доказан Линком³ и уже позже Фогельзангом. Работы последних лет Квинке, Бючли и русского ученого фон Веймарка выяснили нам здесь ряд любопытных правильностей. По-видимому, мы имеем здесь несколько разных случаев, которые, может быть, будут позже сведены в одну группу. Едва ли будет ошибочным утверждение, что рассматриваемое явление происходит всегда при зарождении кристаллов благодаря *центрам кристаллизации*. Наиболее резко оно происходит при кристаллизации путем химических реакций, при двойных разложениях. Квинке показал, что при этом вначале выпадает жидкая фаза⁴. Так, например, при кристаллизации CaCO_3 .



Оказывается, что это CaCO_3 выпадает в виде маслообразной жидкости, содержащей, может быть, H_2O и растворы солей. Между этой жидкой каплей и окружающим раствором начинается ряд движений, обмена. В конце концов в разное время происходит застывание капли, переход ее в твердое состояние, часто сросток – сферокристалл.

Но нет надобности такого простого процесса двойных разложений, то же самое происходит и в обычном растворе, например S в Cs_2 . Образуется около центра кристаллизации *капля пересыщенного* раствора S в Cs_2 , переходящая в студнеобразную, аморфную S. Затем в ней начинается перекристаллизация S и образуется губчатая масса, тесно связанная по форме с капиллярными силами, развивающимися на границе двух не смешивающихся жидкостей. Характер процесса был в целом ряде случаев выяснен Квинке. Он показал, что такой же характер выпадения капель жидкости иной концентрации идет при начале кристаллизации в целом ряде случаев и кристаллы появляются на их границе, в тонком капиллярном слое в тонкой *пене*, сообразуясь в своей форме и в своей ориентировке с формой этого слоя и этих капель жидкости. Между ними неизбежно идет обмен диффузионных токов жидкости, и при росте кристалла неизбежно образуются пустые промежутки. В конце концов получают своеобразные сростки, так называемые *сферокристаллы*, сохраняющие форму капли⁵. По-видимому, и явления застывания жидкостей аналогичны – они похожи на застывание студней⁶. Этот переход жидкой фазы в твердую требует разного времени в связи с быстротой токов и другими ближе неопределимыми условиями. Он может длиться секунды, минуты, месяцы.

Из этих опытов ясно, что центры кристаллизации совпадают с каплями и появляются при условиях, нам неизвестных, но они несомненно отвечают особым точкам жидкости, приобретшим вследствие тех или иных условий совершенно особые термодинамические состояния. Это свойство центров кристаллизации резко выражается в том, что зарождающиеся в них кристаллы дают вначале полиморфные разности, отвечающие *t* и *p*, гораздо более высоким, чем те, при которых идет кристаллизация тела. Мы видим здесь, что в начале получают при этом даже не твердые, а полужидкие – студнеобразные – фазы. Около центра кристаллизации образуется студнеобразный мельчайший сгусток жидкости. Раствор, оставаясь жидким, меняет свою консистенцию.

В настоящее время можно в значительной мере выяснить структуру этого студнеобразного тела, характерного, как показал фон Веймарк, для *коллоида*. Он состоит из тончайших мицелл (кристаллов) и окружающей их жидкой атмосферы⁷.

Когда такой сгусток целиком переходит в кристалл, то, как показал Бючли⁸, можно убедиться, что полученное кристаллическое тело имеет характерное *губчатое* строение – оно пористо, проникнуто мелкими волосными канальцами. Эта пористость может быть видна при очень больших увеличениях. Представим себе, таким образом растущий, такой губчатый сгусток в среде жидкости: очевидно, помимо кристаллизационных токов внутри такого сложного пористого тела должны идти благодаря волосности токи концентрированной жидкости. Они разносят питательную жидкость во все уголки того сложного архитектурного здания, каким является растущий кристалл.

Работы фон Веймарка осветили нам другую сторону того же процесса; они указали, что появление таких студнеобразных мельчайших сгустков-зародышей зависит от концентрации раствора, что они появляются для каждого тела, раз только концентрация достигла известной величины. Эти сгустки не жидкие – они аналогичны *студням*, следовательно, обладают известной структурой. Мы знаем теперь, что это строение легче всего может быть представлено как состоящее из мельчайших кристалликов, величина которых равняется частям микронов, окруженных атмосферой жидкости разного состава. Начало кристаллизации и идет в этой сложной среде, в которой идут, таким образом, различные движения жидкости⁹. В этой области уже действуют не кристаллизационные, а волосные токи.

В значительно меньшей степени, но то же самое явление должно иметь место и при росте кристалла путем зародышей, так как и здесь образуются пустые промежутки, по которым передвигаются токи жидкостей. Эти пустые промежутки, каналы, в целом ряде случаев могут быть видны, и их значение было понято еще исследователями XVIII века, например Боме, задолго до проникновения в эту область могущественных средств современного микроскопа.

Уже Боме утверждал, что каждый кристалл представляет собой пористое тело, пронизан пустотами¹⁰. В общем это положение верное. Мы знаем теперь, что в целом ряде случаев кристаллы могут поглощать красящие вещества; кристаллы цеолитов находятся в постоянном обмене с окружающей средой, выделяя и поглощая газы и жидкости и т.д. Иногда каналы и пустоты могут быть видимы – таковы, например, явления *роста эффлоресценцией*, на которые указано раньше и которые дают совершенно те же самые полиэдры, какие получаются обычным путем. Эти полиэдры, растущие эффлоресценцией, дают нам все переходы от совершенно чистых кристаллических полиэдров, в которых не видно пор, до наполненных воздухом и пустотами образований. В действительности пористы и те кристаллы, которые кажутся нам совершенно однородными.

Такое строение сказывается, между прочим, в том, что кристаллы постоянно «захватывают» при росте остаток жидкости, маточного раствора, остающегося в порах и пустотах растущего кристалла. Количество этих жидкостей колеблется и, вероятно, находится в сложном отношении к окружающим условиям¹¹.

Эти маточные растворы вызывают явления *⟨локальной⟩ перекристаллизации* в готовом кристалле и в конце концов приводят к существованию и развитию внутри кристаллов пустых промежутков, ограниченных кристаллографически правильными гранями, так называемых *отрицательных кристаллов*. Они образуются благодаря тому, что пустоты в растущем кристалле, каналы, в нем находящиеся, имеют правильную векториальную ориентировку, как и все другие свойства кристаллов.

Таким образом, мы видим, как сложен процесс роста кристалла и в каком вихре разнообразных движений жидкости он находится. Понятно поэтому, что внутри растущего кристалла образуются захваты питающей его жидкости, идут многочисленные отступления от идеального выражения хода кристаллизационного процесса. Получение однородного кристалла так же трудно достижимо, как получение идеального полиэдра комбинации. Для этого надо достигнуть нерушимого хода движения вечноподвижной жидкости.

Волосные движения жидкостей сказываются еще в одном явлении – в появлении *кристаллических скелетов* и дендритов. Явление это – довольно загадочное – тесно связано, по-видимому, с волосными токами¹². С ними же связано образование *сферокристалла*.

Кристаллические скелеты и дендриты являются частным случаем *параллельных сростков*, однако ничто в свойствах неравенства, отвечающего этим сросткам, не дает возможности предполагать их существование. Неравенство это $e_1^1 > e_2^1 > e_1^2$ указывает только, что все векторы должны располагаться параллельно и что отдельные неделимые твердой фазы должны быть по возможности мелки.

Между тем в кристаллическом скелете или более тонкой его форме – кристаллическом дендрите не только соблюдены эти условия, но неделимые расположены только параллельно определенным кристаллографическим направлениям, так называемым *тектоническим осям*. В промежуточных направлениях вещества нет. Получается впечатление очень похожего на скелет образования, идеальным примером которого может являться обычная снежинка. Это представление о кристаллическом скелете уже давно было перенесено и дальше. Уже Гаусман¹³ считал, что он существует для каждого кристалла в известной стадии его образования. Лишь позже *скелет* переходит в обычные формы. Отголоски этого взгляда и кое-что верное, что в нем отражается, выразилось в понятии тектонических осей и в тех новых теориях роста кристалла, которые связаны с образованием «песочных часов» в структуре полиэдра.

Явление это довольно сложное. Часть его, например, тектонические оси тесно связаны с характером поверхностной энергии кристалла. Но характер этой энергии не объясняет появление кристаллического скелета.

Он объясняется движениями жидкости в связи с явлениями волосности. Давно известны любопытные опыты, указывающие, что при испарении капли жидкости, в которой взмучены механически плавающие в ней частицы, эти частицы после испарения жидкости располагаются в форме дендритов. Любопытны опыты Рэйзина над красками, взмученными в воде. Они при испарении капли дают превосходные дендриты¹⁴.

То же самое мы наблюдаем и при образовании скелетов. Они отражают поле движения в связи с волосностью в застывающих первых каплях жид-

кости (вокруг центров кристаллизации) или в испаряющихся пленках жидкости, образующих дендриты. Кристаллики собираются в узловых линиях этих волосных токов и располагаются параллельно благодаря условиям свойственной им энергии.

Сферокристаллы представляют точно так же случай, не вполне объяснимый при принятии во внимание одной энергии кристалла. Это образования, принадлежащие к типу *кристаллических собраний*, но характер двойниковых законов, им отвечающих, несколько особенный. Можно думать, что это образования типа

$$e_1^1 > e_1^2 > e_2^1.$$

Сферокристаллы могут быть разбиты на две группы: 1) иглистые кристаллы, расходящиеся из одного центра, и 2) радиально расположенные пузыри, в стенках которых находятся кристаллы¹⁵. Образованные этими пузырями тонкие оболочки концентрически налегают друг на друга, и в петлях оболочек вначале осаждаются глобулиты. Эти оболочки придают всему образованию сферическую форму.

Эти сферокристаллы очень часто получаются при росте кристалла центрами кристаллизации, но они известны и в виде больших «конкреций». И в том и в другом случае они сохранили все следы коллоидальной первоначальной структуры.

Их образование связано с характером движения застывающей коллоидальной капли, где образуются вихревые движения, исходящие из ее центра.

Чрезвычайно характерно и любопытно в этих сферокристаллах образование *толчками*, связанными с какими-то пульсациями жидкостей, аналогично тем явлениям, какие происходят при распространении красящих веществ в пористой бумаге.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ *H.V. Ludolff*. Vollständ. d. gründ l. Einleitung in d. Chemie. Srf., 1752. Фон Людольф сравнивал кристаллы с теми правильностями, какие наблюдаются в *пене*. Он считал кристаллы образованными из полых пузырьков. Ср. возражения ему Валлерия: *J.G. Wallerius*. Chemie phys. pars. prima. St., 1760, p. 268.

² О строении кристаллитов как «молекулярных смесей» см.: *Vater*. Zeitschrift f. Krystall. XXVII. L., 1896, p. 512.

³ См.: *Link*. Annalen d. Physia. XLVII, 1839, p. 258; *Vogelsang*, l.c.

⁴ *Quinke*. Annalen d. Physia. VII. L., 1902, p. 643.

⁵ *Quinke*, l.c., 1902, p. 701 и сл., 734.

⁶ *Bütschli*. Untersuchungen üb. Structuren. L., 1898, p. 138.

⁷ См.: *фон Вейнмарк*. Кристаллическое состояние – внутреннее состояние материи. СПб., 1908 (из журн. Рус. физ.-хим. о-ва).

⁸ *Bütschli*, l.c., 1898, p. 116, 133, 235 и т.д.

⁹ Фон Вейнмарк (l.c.) объясняет эти явления иначе и вдается в натурфилософские фантазии. Он возвращается к идеям Вырубова и др. о кристалличности газов и жидкостей.

¹⁰ Любопытно, что это было уже замечено в XVIII веке. Так, например, Боме говорит: «On doit considérer les cristaux des sols comme de vrais faisceaux de tuyaux capillaires, même ce ux qui sont les plus compacts, tels que le tartre vitriolé: ils retiennent entre leurs lames ou couches salines une portion de l'eau de dissolution qui, par conséquent se trouve renfermé dans les tuyaux capillaires des cristaux» [Кристаллы солей следует рассматривать как настоящие пучки капиллярных трубок, даже самые компактные, такие, как купоросный камень: они содержат между солевыми пластинками, или слоями, некоторое количество воды раствора, которая,

- следовательно, находится в капиллярных трубках кристаллов]. – *Baumé*. Chymie experim. et gais. П. Р., 1773, р. 88. Боме ссылается на работы 1760–1761 гг.
- ¹¹ К этому привели измерения Гобера над кристаллами фталевой кислоты (*P. Gaubert*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. CXLVII. P., 1908, p. 632).
- ¹² Теоретические соображения и наблюдения см.: *A. Knop*. Molecularconstitution d. Wachsthum d. Kr., 1867; *O. Lehmann*. Molecularphysik. I. L., 1888, p. 337 и сл.; *Böttger*. Jahresbericht d. physical. Verein zu Frankf. a.M., 1865–1866, s. 57; *М. Толстомятов*. Общие задачи учения о кристаллогенезисе. М., 1869. с. 15, 75; *Harting*. Recherches de morphologie synthet. Amst., 1872; *Hansen*. Arbeiten d. botan. Inst. Würzburg, 1884, s. 183; *V. Goldschmidt*. Z. f. K. XXIX. L., 1898, s. 42.
- ¹³ *Hausmann*. Etwas üb. Krystappisationskraft. Braunsch., 1805, s. 33 и сл.
- ¹⁴ *Raisin*. Proceedings of R. Soc. LXIII, 1898, p. 217.
- ¹⁵ См.: *Quinke*, l.c., 1902, p. 737. Ср.: *Bütschli*, l.c., 1898. p. 116, 144.

ХАРАКТЕР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАНЕЙ

Кристаллические грани, связанные с возможным уменьшением поверхностной энергии кристалла e_2^1 , должны были бы быть по возможности идеальными геометрическими плоскостями. Согласно принципу однородности они должны были бы быть плоскостями зеркальными.

В действительности в огромном большинстве случаев мы этого не видим. Плоскости кристаллов не являются плоскими, являются *исцтрихованными*, покрыты *скульптурами* – небольшими вздутиями. Они не являются ни идеальными плоскостями геометрии, ни зеркальными поверхностями.

Причина этого лежит в характере поверхностной энергии кристалла и тесно связана с равновесием системы кристаллизации. В значительной мере мы можем в настоящее время объяснить все эти явления.

Характер поверхностной энергии кристалла далеко не так прост и однороден, как это с первого взгляда нам кажется. Во-первых, мы должны различать энергию ребер, углов и граней и, во-вторых, энергию граней в связи с их симметрией. Остановимся сперва на первом явлении.

Существование ребер, или телесных углов, или граней далеко не безразлично с точки зрения поверхностной энергии. Все эти явления могут наблюдаться только при определенном ее характере. В самом деле, поверхностная энергия жидкости такова, что мы никогда не получим плоских ребер – они будут всегда изогнуты. Достаточно вспомнить явления, наблюдаемые в мыльных пленках. Жидкости не дадут и плоских граней – их пленки всегда представляют кривые поверхности. Однако и в твердых телах можно получить те или иные ребра, или грани, или углы только при определенном характере их e_2^1 .

Так, например, всем известно, что из стекла нельзя сделать острого ножа, т.е. нельзя сделать ребра с очень малым гранным углом. Такое ребро разрушится или закруглится. Силы поверхности будут противиться образованию такого плоского ребра, они будут его деформировать. В то же время металл легко дает острие.

Очевидно, следовательно, что *существование элементов многогранника связано с определенным характером его энергии*; она должна тратиться на их поддержание.

Бриллюэн пытался определить условия существования этих элементов; он нашел, что ребро является функцией гранного угла, *что оно может быть*

образовано только при условии, что поверхностное натяжение (т.е. свободная поверхностная энергия?) плоскости равна нулю. Это будет в идеальном геометрическом явлении – когда и грань является геометрической плоскостью и ребро идеально ровное и прямое. Небольшая кривизна ребра или отклонение грани от плоскости позволяют им существовать при условии неравенства нулю поверхностного натяжения кристалла. Во всяком случае, всякое появление ребра – а тем более угла – уменьшает энергию плоскости.

С другой стороны, энергия плоскости не может быть одинакова по всем векторам плоскости. Подобно всем свойствам плоскости, она должна быть векториальным свойством и подчиняться симметрии плоскости. Другими словами, на каждой плоскости должны наблюдаться векторы с максимальной поверхностной энергией и векторы с энергией минимальной.

Благодаря неизбежной векториальности поверхностной энергии ее уменьшение во время процесса кристаллизации, т.е. утилизация той ее части, которая является свободной энергией, может достигаться не только уменьшением плоскости ее развития и положением этой плоскости в пространстве, но и уменьшением в пределах этой плоскости максимальных векторов этой энергии. При кристаллизации может происходить работа на плоскости за счет разницы между максимальной и минимальной поверхностной энергией.

Работа эта выражается в придании кристаллическим граням особого характера, деформацией их зеркальной, гладкой и ровной поверхности.

Рассмотрим некоторые случаи, наиболее простые, такого изменения поверхности кристаллических граней под влиянием уменьшения энергии e_2^1 . Возьмем случай, когда есть один вектор, резко отличающийся по величине от других векторов, т.е. возьмем плоскость, асимметричную или еще лучше моносимметрическую (рис. 35).

Например, по EF энергия e_2^1 имеет максимальную величину. Тогда минимальная ее величина будет расположена параллельно CD . Между EF и CD будут расположены другие максимумы и минимумы. Если мы опишем радиусом $CD/2$ круг, то $AF + EB$, вообще говоря, будут представлять избыток энергии e_2^1 , который может играть роль свободной энергии системы, раз только он может произвести какую-нибудь работу и уничтожиться.

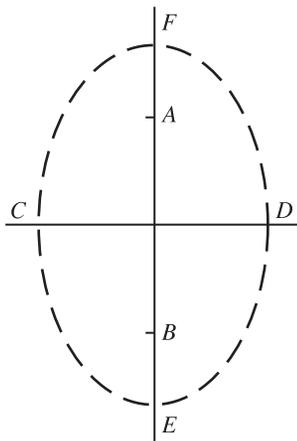


Рис. 35

Совершенно ясно, что такую работу он произвести может: он может вызвать образование ребер и граничных углов на плоскости, сморщить ее, перевести из гладкой в плейчатую плоскость. Этим путем образуется необыкновенно частая комбинационная штриховка кристаллических граней¹.

Штриховка эта пойдет параллельно минимальной поверхностной энергии плоскости (рис. 36). При образовании штриховки поверхностная энергия мелких узких площадочек, которые при этом образуются, будет почти равной или совсем равной нулю и сохранится только энергия ребер, отвечающая минимальной e_2^1 . В результате достигается чрезвычайное уменьшением e_2^1 при увеличении площади ее развития.

Плоскость при этом смещается со своего положения, становится *вицинальной плоскостью* (со свойствами которой мы ознакомимся позже). В том случае, когда плоскость дву-, три- и т.д. симметрична, очевидно, не может образоваться подобная штриховка, но плоскость покрывается характерной *скульптурой*, обязанной своим происхождением тем же самым явлениям уменьшения поверхностной энергии².

Скульптурой плоскости мы называем очень плоские и обычно мелкие возвышения, форма которых отвечает симметрии плоскости, которые, как пупырышками, покрывают всю грань. Происхождение их такое – они связаны с появлением гранных мелких ребер параллельно нескольким направлениям минимума.

Помимо такого изменения характера граней, поверхностная энергия кристалла может уменьшаться, производя и другого рода работу в кристаллических многогранниках. Так, например, очень характерны те изменения, какие происходят с острыми ребрами или острыми многогранными углами. Такие углы и ребра могут наблюдаться только у немногих веществ и обычно они разрушены, аналогично разрушению острых ребер стекла или деформации тупых ребер металлических предметов. Так, например, разрушены всегда острые ребра кристаллов топазов.

Уменьшение поверхностной энергии сказывается еще в неравномерном развитии граней, приводящих к своеобразным и разным обликам кристаллов, на что уже было указано раньше. *Обычно кристаллы вытянуты параллельно минимальному вектору поверхностной энергии развивающихся плоскостей.* Этим объясняется чрезвычайно частое появление иглистых и волосатых форм кристаллов. В свою очередь появление таких форм вызывает чрезвычайно своеобразные движения кристаллизационных и волосных токов и приводит к любопытным явлениям роста кристаллов, на которых останавливаться здесь я не имею возможности.

До сих пор мы имели дело с явлениями роста простых многогранников, – но то же самое относится и к другим формам кристаллизации. Здесь – в параллельных сростках или сложных двойниках – нередко e_2^1 уменьшается чрезвычайно, так как *плоскость как таковая исчезает* – она нацело заменяется системами тупых ребер (штрихов)³ и e_2^1 почти становится равной нулю.

Частным случаем такого развития, параллельно минимальной поверхностной энергии, являются *тектонические оси* кристаллических скелетов. Понятно поэтому, что все условия, меняющие форму кристалла, меняют и кристаллические значения тектонических осей. Так, например, для NH_4Cl тектоническими осями из водных растворов являются L^4 , но для того же самого вещества при кристаллизации из горячих водных растворов слабой HCl тектонической осью является L^3 ⁴.

Наконец, e_2^1 может производить и движения, аналогичные явлениям скольжений, например в случае протокатехиновой кислоты. К этим явлениям я вернусь позже.

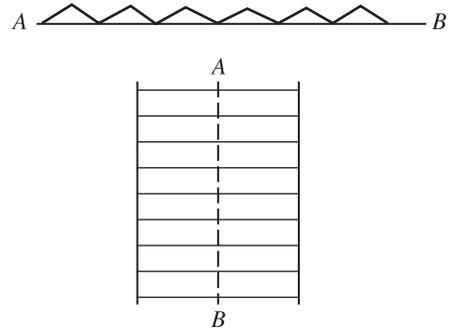


Рис. 36

ПРИМЕЧАНИЯ

- ¹ О появлении «иногда» штрихов под влиянием разъедающего влияния сильных кристаллизационных токов. См. наблюдения для квасцов Вейберга. – *S. Weyberg*. l.c., s. 46.
- ² Эти явления научно впервые были охвачены Скакки и Шарфом. См. главные сводки, к сожалению, в высшей степени неполные у: *A. Scacchi*, l.c.; *Scharff*; *O. Lehmann*. *Molecularphysic*. L., 1889; *Goubert*, l.c.; *B. Вернадский*. Известия П. акад. наук. СПб., 1907.
- ³ Любопытно, что для металлических кристаллов устойчивы острые ребра, для «стеклянных» – тупые. Это связано с разным характером поверхностной энергии.
- ⁴ Опыты Лемана в 1877 г. См.: *O. Lehmann*, l.c., s. 326. Другие примеры, 341 (например, для HCl).

ВИЦИНАЛЬНЫЕ ПЛОСКОСТИ

В явлениях штриховки и скульптур роста кристаллических плоскостей мы имеем явления движения на кристаллических гранях под влиянием векторильности их поверхностной энергии.

Эти движения приводят в общем случае к *смещению* плоскостей, к положению их в пространстве, противоречащему закону Стенона. В этом результате таких движений заключается глубокий интерес данных явлений с точки зрения выяснения структуры кристаллического многогранника.

В самом деле, как при штриховке, так и при скульптуре кристаллическая грань не занимает того положения, как она должна была бы занимать по закону Стенона, но оказывается смещенной в пространстве на некоторый, обычно очень небольшой угол. Так, например, плоскость *AB* станет в *два* положения *AC* и *BD*; при скульптуре для данной плоскости получится три и больше положений (рис. 37). Эти новые положения плоскостей под влиянием поверхностных сил отличаются от нормального положения плоскости на небольшой угол, обычно равный минутам и очень редко достигающий 2–9°. Нельзя не отметить, что большие величины для этого угла являются даже сомнительными.

Такие смещенные плоскости были названы Вебским *вицинальными плоскостями*, причем Вебский придавал им другое значение и происхождение.

Для нас важно их геометрическое значение¹.

Мы называем вицинальной плоскостью, близкую к геометрической, согласно закону Стенона, но с ней не совпадающую. Такие плоскости колеблются в своем положении в зависимости от условий образования кристалла, и граничные углы, ими образованные, являются *непостоянными*. Они чрезвычайно распространены в кристаллических полиэдрах, и грани, расположенные согласно закону Стенона, являются *лишь идеальными средними*. Почти всякие и, может быть, даже всякая естественная плоскость полиэдра обычно

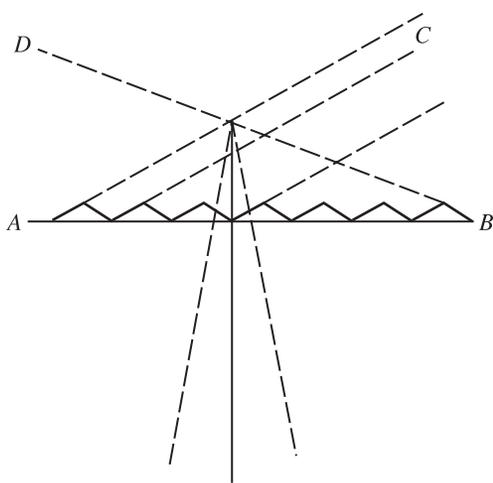


Рис. 37

выведены из своего идеального положения, так как, как мы увидим, вицинальные плоскости образуются под влиянием чрезвычайно разнообразных причин. При изменении кристаллов отклонения в величине граничных углов превышают возможные ошибки наблюдения; в среднем в каждом веществе плоскости смещены в пределах до $1/2^\circ$, и вещество, дающее такие отклонения в положении плоскостей, считается дающим хорошие кристаллы².

Любопытны прямые (гонометрические) наблюдения изменения положения кристаллического полиэдра в растворе. Такие измерения были сделаны Майерсом³, причем оказалось, что при росте кристаллов квасцов рефлексы плоскостей $\{111\}$ постоянно меняются. Никогда не получается идеальный угол, а получается несколько рефлексов. Обычно плоскости $\{111\}$ замещаются двумя и больше вицинальными площадками, принадлежащими к $\{hkk\}$ (пирамидальному октаэдру). Такой рост вицинальными плоскостями совершается как в движущейся, так и в спокойной среде, причем положение вицинальных плоскостей постоянно меняется.

В общем будет правильно утверждение, что *все без исключения плоскости кристалла являются смещенными, вицинальными*⁴. Однако отсюда также мало можно заключить о неправильности закона Стенона, как мало можно говорить о неправильности законов Кеплера на основании отклонений планетных путей от эллиптических орбит.

И в том и в другом случае мы имеем в наблюдаемых отклонениях возмущающее влияние новых, не принятых во внимание при установке законов, причин.

Закон Стенона есть закон, выражающий только соотношение между векторами кристалла, – он тесно связан со строением внутренней энергии кристаллического вещества (рис. 38). Он показывает, что углы φ , φ' , φ'' и т.д. – углы между векторами – постоянны, какую бы наружную форму ни имели грани кристаллического полиэдра. И эти углы не меняются при росте кристалла. Эти углы находятся в определенном соотношении к граничным углам α , α' , α'' ..., причем

$$\varphi = 180^\circ - \alpha \text{ и т.д.}$$

Но граничные углы находятся в теснейшей связи с поверхностными слоями кристалла и деформируются под влиянием тех сил, которые на этой поверхности развиваются. Под влиянием этих сил их величина меняется и они равны β , β' , β'' и т.д. – плоскости становятся в вицинальные положения.

Для вывода углов α , α' и т.д. надо элиминировать те отклонения от положения граней, которые вызываются поверхностными силами. Это достигается повторностью измерений (т.е. статистическим усреднением), так как в огромном большинстве случаев вицинальные смещения происходят в разные стороны, ибо они происходят под влиянием разных причин.

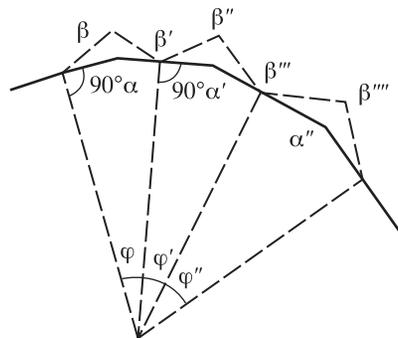


Рис. 38

Вицинальные смещения образуются под влиянием:

- 1) движений, связанных с уменьшением e_2^1 при кристаллизации;
- 2) движений, связанных со своеобразной текучестью поверхностного слоя кристалла;
- 3) разъеданий и отложений вещества, связанных с кристаллизационными и волосными токами при процессе кристаллизации;
- 4) разъеданий вещества при растворении и химических реакциях;
- 5) при механических деформациях кристаллического вещества.

Образование вицинальных площадок при явлениях роста под влиянием энергии e_2^1 было уже указано раньше⁵. Обычно при этом получают мелкие площадки. Однако могут появляться и большие смещения. Так, например, в кристаллах флюорита при прорастании кубических кристаллов этого тела плоскость куба флюорита превращается в четыре обычно иштрихованные плоскости $\{hkO\}$, причем ребра, разделяющие отдельные плоскости пирамидального куба, исходят от постороннего кристалла. Около него как бы образуется вздутие – поднятие всей или части грани куба⁶. Образуются вицинальные площадки $\{hkO\}$. Иногда эти площадки являются иштрихованными – получается ряд тупых ребер. Совершенно так же под влиянием поверхностной энергии изменяются *острые* углы – притупляются, например, в арагонитах⁷. Наконец, такие смещения очень часты в двойниковых образованиях⁸. Здесь около входящих углов захватывают иногда сплошь всю плоскость. Иногда мелкие площадки при комбинационной штриховке или при таких смещениях так мелки, что образуются плоскости, очень приближающиеся к *кривым поверхностям*. Так, например, мелкие ромбоэдры доломита очень часто дают сросток, представляющий большой ромбоэдр того же тела, все грани которого седлообразно изогнуты.

Кривые поверхности, тоже обычно вицинальные к плоским граням, весьма обычны, но генезис их чрезвычайно часто связан с явлениями растворов, скольжений, движениями токов при кристаллизации. Однако нельзя не заметить, как было уже указано раньше, в кристаллах не существуют идеально правильные плоскости геометрии, что около ребер и около углов мы наблюдаем смещения в положении кристаллических граней под влиянием соприкосновения участков вещества с различной поверхностной энергией. В маленьких плоскостях только середина плоскости более ровная⁹.

Текучесть поверхностного слоя должна сказываться особенно резко во всех этих явлениях. К сожалению, она совсем не изучена. Но, может быть, ею объясняются кривые поверхности ограничения, которые так часто наблюдаются в скульптурах, на контурах граней кристалла.

Гораздо более выяснена роль кристаллизационных и волосных токов. Среди вызываемых этими токами явлений можно отметить своеобразные *фигуры роста*, которые получают на кристаллических гранях, на которых сидит растущий кристалл, например на сосуде, или на которой он висит, на верхней поверхностной пленке жидкости, в которой кристалл выделяется¹⁰. Фигура роста обычно имеет более или менее воронкообразную форму, тесно связана с внутренними каналами. Обыкновенно стенки этой воронки, большей частью очень плоской, являются «нештрихованными», т.е. состоят из мельчайших вицинальных площадок. Фигура роста отвечает симметрии плоскости. *Плоскость роста* занимает совершенно определенное положение

в кристалле и меняется в связи с изменением среды. От положения плоскости роста зависит до известной степени облик и даже тип кристаллического полиэдра. К сожалению, положение плоскости роста неясно; некоторые исследователи указывают, что это та плоскость, которая растет меньше других¹¹.

Фигура роста получается больше под влиянием волосности, чем кристаллизационных токов. Иной характер носят изменения плоскостей, связанные с движением кристаллизационных токов. Эти токи вызывают: 1) борозды, которые соответствуют движению более слабых, менее насыщенных токов жидкости¹², 2) холмики, связанные с местами встречи разных токов и отвечающие тем узловым местам, куда наносится, но откуда не сносится вещество, и 3) мелким системам плоскостей, появляющимся на местах сглаживаемых ребер и углов.

Все эти своеобразные деформации плоскостей ограничены вицинальными площадками¹³. Их комбинация придает нередко чрезвычайную сложность кристаллической грани и далеко отводит ее от идеального представления, какое мы имеем о ней в геометрической кристаллографии.

Очевидно, симметрия плоскости не может охватывать целиком этих явлений, зависящих от движений жидкости. Но в общем и здесь она имеет место, следовательно, и движения жидкости на кристаллической поверхности оказываются подчиненными симметрии кристаллического класса.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Литература о вицинальных плоскостях огромная. См. неполный ее обзор у: *P. Gaubert*. Bulletin de la Soc. Fr. de miner. XXVII. P., 1904, p. 8 и сл. Из главных работ: *Websky*, *Scacchi*, l.c.; *Wulff*. l.c.; *V. Goldschmidt*, l.c.

² См. наблюдения Браунса (*Brauns*. N. Jahrbuch f. Min. St. 1887, I. 139) для PbN_2O_6 , аммиачных квасцов, шпинелей. Из 120 измеренных углов 86 дали отклонения в пределах $1'-5'$, 9 – больше $10'$. Выбраны были наилучшие образованные кристаллы.

³ *H.A. Miers*. Zeitschr. f. Krystall. XXXIX. L., 1904, p. 229 и сл.

⁴ Майерс считает, что все плоскости, наблюдаемые на кристаллических полиэдрах, вицинальны. См.: *H.A. Miers*. Z.f.k. XXXIX. L., 1904, p. 270.

⁵ На значение поверхностного натяжения, т.е. энергии e_2^1 , указывал уже для таких случаев Беккенкамп. – См.: *Beckenkamp*. Z.f.K. XXXVI. L., 1902, p. 115—116.

⁶ *V. Goldschmidt*. Z. f. K. XXIX. L., 1898, p. 8.

⁷ *V. Goldschmidt*. l.c., 1898, p. 9.

⁸ Ср.: *V. Goldschmidt*. ib. XXIX. L., 1898, p. 370.

⁹ Ср.: *W. Nicol* und *V. Goldschmidt*. Zeitschr. f. Krystall. XXXVIII. L., 1903, p. 61.

¹⁰ О фигуре роста см.: *V. Goldschmidt*. Zeitschr. f. Krystall. XL. L., 1905, p. 380 и сл.

¹¹ Для квасцов – *S. Weiberg*. Zeitschrift f. Krystall. XXXIX. L., 1902, p. 47.

¹² Для квасцов – *S. Weyberg*. Zeitschrift f. Krystall. XXXVI. L., 1902, p. 46 – связывает с комбинационными штрихами.

¹³ *G. Wulff*. Zeitschr. f. Krystall. XXXIV, 1902, p. 461 – Вульф объясняет кристаллизационными токами и образование всех вицинальных плоскостей.

ПРИЛОЖЕНИЕ ПРИНЦИПА ГИББСА – ЛЕ ШАТЕЛЬЕ К ЯВЛЕНИЯМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Наряду с правилом фаз и принципом свободной энергии, приложение которых к явлениям кристаллизации были нами рассмотрены в предыдущих главах, к явлениям равновесия должен быть приложен еще один принцип, высказанный в непонятной форме в частном случае впервые Гиббсом и в 1884 г.

ясно обоснованный Ле Шателье. Закон этот представляет собой, как впервые указал Ле Шателье¹, эмпирическое обобщение, основывающееся, однако, на огромном количестве фактов и потому имеющее большую достоверность. Правда, возможно сводить этот принцип ко второму положению термодинамики, с которым в нем много общего; однако такое сведение ничего нового нам не дает и лишь запутывает вопрос, по существу, очень ясный. Ибо второе положение термодинамики до сих пор не получило достаточно ясного и полного определения. И ни одно из них не охватывает целиком закона Ле Шателье². Поэтому я буду рассматривать принцип Ле Шателье как закон чисто опытный, полученный в результате многочисленных наблюдений, до сих пор не встречавший исключений.

Любопытно, что приложение этого закона к явлениям кристаллизации открывает перед нами целую область явлений, никогда систематически не разрабатывавшуюся, и потому приходится подыскивать случайно наблюдавшиеся явления, сюда относящиеся. Однако, как мы увидим, такие явления имеют огромное значение для понимания процесса кристаллизации. В то же самое время совершенно неожиданно этим путем получают объяснение области явлений кристаллизации, казалось, далекие от всяких теоретических обоснований и разработанные исключительно эмпирическим путем.

Принцип Гиббса–Ле Шателье можно формулировать различным образом. Вкратце можно его выразить следующим образом. При изменении какого-нибудь фактора системы равновесия в каком-нибудь определенном направлении в системе развиваются процессы, стремящиеся компенсировать это изменение, т.е. вызвать изменение данного фактора в противоположном направлении. Так, например, в системе, состоящей из двух фаз воды, при увеличении t вызывается процесс, связанный с понижением t , т.е. поглощением тепла: вода начинает испаряться. И обратно, в той же самой системе при понижении t (охлаждении) начинаются процессы, связанные с повышением t , т.е. выделением тепла: вода начинает осажаться (т.е. кристаллизоваться). На этом примере чрезвычайно ярко видно, что принцип Ле Шателье дает нам очень удобное правило для предвидения направления процесса в системе при определенном изменении какого-нибудь ее фактора³. Иногда этому принципу придают форму, связанную еще более тесно с правилом фаз, считая его верным только для универсальной системы⁴. Действительно, в универсальной системе мы видим наиболее чистое и яркое проявление этого принципа. Однако это не меняет дела, ибо всякую кристаллизацию можно всегда свести к такого рода системам, ибо мы можем всегда поставить опыт кристаллизации в условиях, при которых будет меняться (обладать свободой) только один фактор равновесия системы.

Таким образом, согласно закону Ле Шателье, всякий фактор процесса кристаллизации, меняющий, например, форму кристаллизации, тип или облик выделяющихся кристаллов, вызывает в системе кристаллизации стремление возратить этот фактор в прежнее состояние. Так, например, мы знаем, что повышение температуры меняет тип кристаллов, а иногда даже вызывает образование двойников. Это повышение температуры, очевидно, связано с отдачей тепла в систему. Согласно закону Ле Шателье, в такой системе должны одновременно развиваться процессы, вызывающие выделение тепла, стремящиеся компенсировать тепло, внесенное в систему. Таким процессом

и является кристаллизация, и, следовательно, *кристаллизация должна сопровождаться выделением тепла*. И не только кристаллизация в неопределенном виде, но и изменение типа или облика кристалла или изменение формы кристаллизации, ибо все эти явления кристаллизации меняются при увеличении температуры среды, в которой идет кристаллизация, т.е. меняются при изменении фактора t системы равновесия.

Это приводит нас к другой формулировке принципа Ле Шателье, очень удобной в явлениях кристаллизации, именно к следующей: *Если в системе равновесия при деформации системы (т.е. ее отклонении от равновесия) происходит изменение какого-нибудь фактора системы, т.е. выделение энергии, то обратное данному изменению того же фактора должно вызвать ту же самую деформацию системы, (но в обратном направлении)*. В частном случае системы воды, рассмотренном раньше, очевидно: раз при ее испарении понижается фактор t – повышение t должно вызвать испарение и т.д.

В такой форме принцип Ле Шателье имеет огромное приложение в кристаллографии. Ибо существуют многочисленные и разнообразные факторы, вызывающие изменение формы кристалла во время кристаллизации.

Следовательно, система кристаллизации, согласно принципу Ле Шателье, должна служить местом разнообразных процессов, связанных с обратным наблюдаемому изменением самих факторов внешней среды.

Это изменение факторов кристаллизации удобно может быть заменено изменением равновесия энергии, отвечающей данной системе. Всякая кристаллизация – как выпадение кристаллов, так и изменение их формы – сопровождается выделением разных форм энергии, и закон Ле Шателье может быть сведен на данном изучаемом примере к следующему положению: *при кристаллизации неизбежно выделяются те формы энергии, обратное изменение которых обуславливает процесс кристаллизации*.

К сожалению, наблюдения над выделением энергии при кристаллизации совершенно не производятся. Можно сказать, что только в последнее время под влиянием возросшего интереса к явлениям свечения стали внимательнее интересоваться явлениями кристаллолюминесценции, играющей, как мы увидим, очень важную роль в процессе кристаллизации.

Дело усложняется еще тем, что в кристаллизации мы должны различать два процесса, оба сопровождающихся выделением энергии и подчиняющихся закону Ле Шателье: 1) выпадение данной твердой фазы и 2) изменение типа и облика кристалла или формы кристаллизации.

Однако закон Ле Шателье дает нам совершенно непреложную возможность выяснить, какие формы энергии должны выделяться во втором – единственно интересующем нас случае. Назовем эти изменения формы кристаллических полиэдров и формы кристаллизации *ростом кристалла*. В таком случае мы можем сказать, что *при росте кристалла будут выделяться те формы энергии, которые оказывают влияние на этот рост*.

Здесь мы уже имеем, правда, не очень большой, но довольно точный опытный материал, собранный главным образом старыми экспериментаторами. Как мы видели раньше, формы энергии, влияющие на рост кристаллов, могут быть сведены к следующим типам:

- 1) давление, т.е. изменение фактора p ;
- 2) температура, т.е. изменение фактора t ;

- 3) капиллярные свойства среды;
- 4) явления электрического поля и, может быть,
- 5) магнитного поля.

Но в то же самое время и, с другой стороны, наблюдение тех форм энергии, выделением которых *сопровождается* кристаллизация, позволяет нам с той же степенью точности предвидеть, какие формы энергии могут менять процесс кристаллизации.

Мы увидим, что при малой изученности этих явлений эти две путеводные нити должны быть приняты во внимание одновременно. Здесь существует огромная область приложения опыта и наблюдения, которая должна открыть нам любопытные новые явления.

Пьезокристаллизация. Среди всех этих явлений остановимся сперва на одном, изучение которого должно иметь огромное значение и которое особенно резко ставит вопрос о связи явлений кристаллизации с явлениями волосности.

Это явления, связанные с *движениями*, происходящими при кристаллизации, причем при кристаллизации выделяется механическая энергия.

Мы должны различать здесь явления двоякого рода: 1) явления, связанные с движениями, вызываемыми в жидкости (или в газообразной среде), в которой происходит кристаллизация, и 2) в *давлении*, которое оказывает растущий и меняющий свою форму кристалл на окружающие предметы.

Логически неизбежно отсюда следует, что *давление* окружающей среды не может быть безразличным для процесса кристаллизации. И действительно, мы увидим, что существует ряд мало изученных явлений, получивших даже особое название *пьезокристаллизации*, которые связаны с влиянием давления на процесс кристаллизации.

Нет надобности долго останавливаться на тех формах проявления механической энергии, которые связаны с движениями жидкостей или газов при кристаллизации. Они подробно указаны в предыдущих главах и выражаются частью в виде особых кристаллизационных токов, частью в виде обычных для жидкости явлений диффузии или волосности, вызванных своеобразными особенностями роста выделяющегося кристаллического тела. Она выражается в растворении и в отложении твердого вещества, в поднятиях кристаллических плоскостей, в их сморщивании. Это все, однако, явления молекулярного характера. Но могут или нет кристаллы производить благодаря кристаллизации механическую работу, аналогичную явлениям волосности?

Положительный ответ на этот вопрос совершенно ясен, так как мы имеем здесь дело только с количественным, а не качественным различием. В явлениях посткритических структур мы имеем даже такую внешнюю механическую работу кристаллизации, проявление «кристаллизационной силы», как, по существу, правильно понимал это явление Бёдан, первый подвергший его научному исследованию⁵.

Но, помимо этого, мы имеем целый ряд других наблюдений механического характера. Оставляя для следующей главы явления, связанные с деформацией и механическим передвижением частей самого растущего кристалла, отметим, что кристаллы, встречая другие растущие кристаллы, изгибаются и искривляются, например кристаллы хлористой меди⁶. При кристаллизации небольшие предметы передвигаются. Очень ярко это видно в многочисленных опытах Лемана над передвижением пузырьков воздуха, который гонится

растущим кристаллом. В расплавленных металлах благодаря этому кристаллы поднимаются над расплавленной жидкостью⁷. К сожалению, явления эти чрезвычайно мало изучены по сравнению с тем значением, какое они имеют в природных процессах⁸.

В природных процессах «кристаллообразующая сила» – механические передвижения масс под влиянием сложных процессов кристаллизации – играет гораздо большую роль, чем мы привыкли думать.

Остановимся на двух явлениях – на движении ледников и на его значении в образовании трещин в разломах под влиянием процессов кристаллизации.

Первый процесс – явления перекристаллизации – для объяснения движения ледников был применен уже давно. Для H_2O , кристаллизующейся, по-видимому, в классе L^33P , чрезвычайно характерно образование простых полиэдров или параллельных сростков. Снежинки и иней⁹ представляют ясный пример последнего ряда, но обычный лед, по-видимому, дает другую форму кристаллизации, отвечающую формуле $e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$, т.е. выкристаллизовывается в простых полиэдрах. При переходе фирнового снега в лед, при увеличении давления происходит переход от формы кристаллизации $e_1^1 > e_2^1 > e_2^1$ в $e_1^1 < e_2^1 > e_1^2$. Благодаря этому происходит *рост* кристалла – неделимые H_2O стремятся увеличиться. Вся масса слежалого снега *приходит в движение*, совершается молекулярная перегруппировка. В результате этого молекулярного, невидимого движения происходит движение всей массы льда. Под влиянием этого движения лед расползается, как расползается растущая и движущаяся масса бродящей жидкости. Нельзя не отметить, что и здесь не может оставаться безразличной та масса газа, которая захвачена фирновым снегом и которая перемещается при движении молекулярно перегруппировывающегося льда. Но главная механическая работа здесь не в изменении упругости газовых включений, а в той кристаллообразующей силе, которая связана с ростом кристалла. Она является источником тех огромных механических процессов, которые производятся двигающимися ледниками. Явления, связанные со смерзанием, переходом воды из жидкого в твердое состояние и обратно, с расширением льда от нагревания и т.д., являются лишь частными нотами в том же самом основном процессе, где главный тон дает сила кристаллизации.

Другим проявлением механического характера кристаллизационной силы, может быть, не менее мало оцененным, чем выше указанный пример ледников, является образование кристаллических полиэдров не в пустоте, а в *твердой среде*, где им приходится преодолевать значительное сопротивление, оказываемое окружающей твердой средой. Этим путем могут образовываться в земной коре трещины и могут разламываться значительные участки земной коры. Может быть, роль этих процессов значительно больше, чем мы представляем. Дело будущего ее выяснить¹⁰.

Эти два примера позволяют только наметить некоторые явления природы, где может проявляться кристаллизационная сила, но надо думать, что мы можем видеть аналогичные ее проявления и в других разнообразных природных процессах, где участие ее обычно не принимается во внимание. Так, давление, связанное с кристаллизацией, должно отражаться на механических деформациях внутри разнообразных пород, обычно объясняемых газообразовательными процессами. В этом смысле особенно любопытно изучить

деформации кристаллических выделений разных генераций в данной породе. Может быть, роль этих явлений и в движениях участков земной коры гораздо больше, чем мы думаем. Но все это области, совершенно не захваченные опытом и даже мало улавливаемые мыслью естествоиспытателя.

С другой стороны, уже давно было замечено, что *кристаллизация* целого ряда веществ идет особенно легко под влиянием больших давлений, исчисляемых сотнями и тысячами атмосфер. К сожалению, здесь опыт отстал от наблюдения. Опытные наблюдения мы имеем почти исключительно в работах Спринга, который показал, что давление в несколько тысяч атмосфер превращает аморфные порошки различных веществ, например PbS, в кристаллические. Точно так же, может быть, синтез алмаза, сделанный Муассаном, связан с влиянием давления, благоприятствующего кристаллизации. Может быть, также и некоторые другие синтезы получения кристаллических соединений в запаянных трубках связаны с тем же самым благоприятным влиянием давления.

Гораздо большее значение имеют здесь наблюдения в природе, где давно явления этого рода известны в грандиозных размерах и получали различные объяснения. В более глубоких слоях земной коры, в области регионального метаморфизма, динамометаморфизма и т.д., роль давления, исчисляемого в тысячах атмосфер, чрезвычайно ярко выражена как в получении новых химических соединений, так и в явлениях кристаллизации. Эта последняя роль давления была подчеркнута Вейншенком, который даже назвал эти явления *пьезокристаллизацией*. Несмотря на многочисленные возражения, существование явлений пьезокристаллизации кажется мне несомненным. Логически, с точки зрения принципа Ле Шателье, оно должно быть неизбежно.

Наряду с пьезокристаллизацией нельзя не обратить внимание на то, что при кристаллизации происходит выделение и других форм энергии – тепловой, световой, электрической и т.д. К сожалению, мы здесь должны идти ощупью на основании очень малоизученного материала.

Наибольшее внимание обращали на себя явления выделения тепловой и световой энергий при кристаллизации. В первом случае мы имеем дело с ясным приложением принципа Ле Шателье, ибо тепловая энергия меняет форму кристаллизации, тип и облик кристаллов. Во-втором, мы лишь теоретически должны это предполагать на основании этого принципа точно так же, как свет и электричество, по-видимому, выделяемое при некоторых процессах кристаллизации, до сих пор не отмечены в числе факторов, влияющих на явления кристаллизации¹¹.

По отношению же к теплоте мы знаем ее могучее влияние на явления кристаллизации, следовательно, и выделение теплоты во время кристаллизации не может быть в этом отношении безразличным.

Мы не имеем никаких количественных измерений; надо, однако, полагать, что при данных условиях количество выделяемой формы энергии является постоянной величиной.

Чрезвычайно трудно выделения энергии при кристаллизации отличить от тех форм энергии, которые связаны с *переходом тела из одной фазы в другую*, например со скрытой теплотой плавления или перехода. Мы предполагаем, что эта последняя теплота связана с внутренними молекулярными изменениями в положении кристаллических молекул, с изменением кристаллической

сетки и т.д. Но *теплота кристаллизации* отлична от этих форм теплоты и связана с *выпадением кристаллов*, а не с их образованием, не со скрытой теплотой образования твердой фазы. Провести в этом случае отличие обеих форм энергии чрезвычайно затруднительно. Мы не знаем, является ли теплота, выделяемая при кристаллизации вещества из раствора, следствием образования твердой фазы, или действительно теплотой кристаллизации. То же самое надо сказать и обо всех других формах энергии, при этом выделяемых. Только небольшая ее величина заставляет склоняться к мнению, что мы имеем здесь дело с теплотой кристаллизации, а не со скрытой теплотой молекулярного превращения.

Впервые, по-видимому, Лавуазье¹² указал, что при кристаллизации выделяется тепло, отличное от скрытой теплоты плавления данного тела. Но дальнейшего внимания эти явления на себя не обратили.

В последнее время обратили на себя внимание *выделения света при кристаллизации*. Эти явления были замечены в конце XVII столетия и ближе изучены в XVIII веке. Позже, в XIX столетии, они оказались довольно распространенными. Явления, здесь наблюдаемые, получили даже особое название *кристаллолюминесценции*¹³.

При кристаллизации некоторых веществ, например двойной соли K_2SO_4 с Na_2SO_4 ¹⁴, замечается чрезвычайно характерное выделение света; между растущими кристаллами перескакивают искры и получается целый рой искр. Аналогичные явления наблюдаются и в целом ряде других случаев.

Следовательно, в общей форме мы можем выразить принцип Ле Шателье в применении к явлениям кристаллизации так, что *всякая кристаллизация связана с выделением различных форм энергии в окружающую среду*, причем это выделение частью сопровождается изменением формы кристаллизации, частью – типа и облика кристалла. Соответственным образом и обратное.

Очевидно, из наблюдения тех агентов внешней среды, которые влияют на форму кристаллизации или на тип или облик кристаллов, мы можем судить и о тех изменениях, какие вносятся системой кристаллизации в окружающую среду. Мы можем этим путем предвидеть, какие формы энергии будут выделяться при кристаллизации.

Явления эти во многом до сих пор темны и загадочны. Мы не знаем, выделяется ли энергия *света* или это есть проявление выделения *электричества*. На последнее указывает то, что все кристаллолюминесцирующие вещества в то же самое время выделяют электричество при трении и вместе с тем принадлежат к веществам, не обладающим центром симметрии¹⁵. По-видимому, мы имеем здесь явление, аналогичное пирозлектричеству.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ *Le Chatelier*. Recherches experim. et théor. sur. les equilibres chimiquer. P., 1888, p. 48 и сл.

² См., например, очень мало удачные рассуждения у Д. Хвольсона.

³ См.: *Le Chatelier*, l.c., P., 1888. p. 48, 210. Другие формулировки у Д. Хвольсона (l.c.), который совершенно неправильно называет этот принцип законом Ле Шателье–Брауна. Браун развил свои соображения позже Ле Шателье.

⁴ См.. например, формулировку и правильную оценку этого закона у: А. Горбов. Химические элементы и их простейшие соединения. I. СПб., (1909), с. 41.

⁵ *Beudant*, l.c.

⁶ *O. Lehmann*. Molecularphysia. I. L., 1888, p. 351.

⁷ *O. Lehmann*, l.c. I, 1888, p. 344.

⁸ См. любопытные примеры мелкой механической работы у: *O. Lehmann*, l.c. I, 1888, p. 345 и сл.

⁹ Принадлежность инея к классу Λ^3P не может считаться доказанной. Может быть, он принадлежит к ромбической системе.

¹⁰ Роль этих явлений в деформациях механического характера в земной коре впервые была выдвинута, кажется, Беккером и Дзем. – См.: *G. Becker a. Day*. Proceedings at Washington Acad. of Sc. VII, 283. Ср. так же: *W. Lindgren*. Econ. geology. II. Launc., 1907, p. 107.

¹¹ Указания были давно. См. литературу у: *Lehmann*. Molecularphysia, l.c. Из старых наблюдателей см.: *Schweigger*. Ср. опыты Шмидта над влиянием сильного электрического поля на кристаллизацию S из CS_2 . Кристаллы S располагаются параллельно. *Schmidt*. W.

¹² *Lavoisier*. Observations sur la physique, 1773, I, p. 12.

¹³ См.: *Treib...* Chemiluminiscenz. Л. Чугаев; *Gernez*, l.c.

¹⁴ См.: *Б. Линденер*.

¹⁵ *В. Вернадский*. Известия И. акад. наук, 1906.

ОЧЕРК РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ*

... Во всем труде сознательно проводятся указания на исторический ход развития науки. Изложение научных данных связывается с их историей, по возможности оно делается на основании самостоятельного изучения старинной и новой литературы. При этом мне пришлось выдвинуть и вспомнить многих ученых, имена и работы которых покрылись пылью забвения. Как увидит читатель, с этой точки зрения он встретится здесь не раз с утверждениями, не согласными с указаниями наиболее распространенных руководств и научных трудов.

Нередко приходится слышать, что научное изложение может делаться чисто логически, без всякой связи с историческим развитием знания. Нетрудно убедиться, что такое утверждение основано на недоразумении. Историческое начало всегда проникает всякое научное изложение. Можно только толковать лишь о том, давать ли ему место в научном изложении явно и сознательно или оставлять проявляться помимо воли автора. Дело в том, что, даже при чисто догматическом изложении предмета, всякий исследователь ограничен в своих послылках пределами того, что добыто работой прежних поколений и что, конечно, не представляет полного выражения действительности. Пройдет немного лет, изложение «устареет», приобретут значение новые факты или выводы, которые сделаны из оставленных без внимания исследователем явлений. Тогда ясно проявится историческая временная подкладка его работы и отпадут его выводы, казалось, неизбежно вытекавшие из действительности.

Явное проявление исторического сознания особенно необходимо при изложении современного состояния какой-нибудь науки, так как только этим путем возможно сохранить для будущего исследователя указания на взгляды и факты, которые кажутся автору ложными или неважными, но которые ход времен как раз выдвигает вперед как правильные или научно-полезные...

1. Кристаллография занимается изучением законов твердого состояния материи. Наряду с учением о газах и жидкостях она составляет один из отделов

* Из книги «Основы кристаллографии» (М., 1903). Публикуется по тексту раздела из книги: *Вернадский В.И.* Избранные труды: Кристаллография / Под ред. В.С. Урусова. М.: Наука, 1988.

физики частичных сил. Однако исторически кристаллография развивалась совершенно независимо от физики: связь ее с другими физическими науками до сих пор не вошла в общее научное сознание.

Причиной этого являются главным образом самые объекты ее исследований; ими вызывается своеобразие методов кристаллографии, векториальный характер наблюдаемых в ней закономерностей.

Долгое время предметом изучения кристаллографии служили геометрически правильные тела – многогранники, которые при разных условиях наблюдались в природе или получались искусственно. Изучение их наружной формы и раскрытие ее законов началось раньше, чем были выяснены физические явления, выразителем которых служат эти многогранники.

Они стали предметом изучения, классификации, подобно тому как изучались животные, растения, минералы, ископаемые – без всякого предварительного решения вопроса об их происхождении. Они изучались, как отдельные произведения Природы, как частные проявления наблюдаемых в ней закономерностей. Лишь благодаря возможности воспроизводить кристаллические многогранники опытом, получать их искусственно много времени спустя была понята их природа. Соответственно с изменением взгляда на кристаллические многогранники изменялись воззрения на задачи и предмет кристаллографии, на положение ее в системе наук.

2. Кристаллические многогранники, геометрически правильные формы, какие принимают некоторые вещества, при определенных условиях, известны всякому. Мы видим их в форме снежинок, миллиардами падающими в хлопьях снега, в форме красивых узоров инея и льда на окнах, в соли и сахаре и в других предметах домашнего обихода. Нередко они принимают форму совершенно правильных геометрических полиэдров, иногда – как в снеге – дают ясное выражение геометрических законов в правильности узора. Они попадались человеку всюду во время самых ранних, первых попыток рудного дела, они нередко привлекали его своей красотой и получили широкое применение в виде драгоценных камней. От одного из таких соединений, прозрачного бесцветного горного хрусталя¹, свободной окиси кремния, произошло и название «кристаллами» всех таких геометрических тел, получающихся путем внутренних сил вещества. *Κρύσταλλος*, т.е. льдом, древние греки называли горный хрусталь по его сходству со льдом благодаря его прозрачности, позже то же название было перенесено на стекло, благодаря тому же самому его признаку. Такой перенос не был случайностью. В это время люди, вдумывавшиеся в естественные тела, предполагали, что горный хрусталь и другие аналогичные вещества представляют разные стадии одного и того же процесса, первую неустойчивую форму которого мы видим во льде, образующемся путем затвердевания жидкой воды. Путем неизвестного таинственного процесса каждое вещество может сделаться твердым, бесцветным, прозрачным. Отсюда зародилось представление об особых силах *кристаллизации*, приводящих вещество в состояние, аналогичное горному хрусталу, льду, стеклу. По мнению одних, оно достигалось действием интенсивного холода, по мнению других – высокого жара. Изменяясь в своем содержании, это представление о кристаллизации, выведенное в туманной эпохе зарожде-

¹ «Хрусталь» – испорченное, укоренившееся в русском языке слово «кристалл».

ния науки, сохранилось до нашего времени и является первым обобщением в этом отделе знания.

3. Кристаллы давно обратили на себя внимание исследователей природы. Указание на них мы находим в произведениях древних греческих и римских писателей, рассуждающих о камнях, о строении земной коры. В *Ляпидариях*, в которых в течение многих веков передавались знания о неодушевленных при родных телах, мы часто встречаем указания на кристаллы. В этих ляпидариях сохранилась сумма скопившихся вековым опытом наблюдений над камнями, минералами и горными породами, вырабатывались мистические и натурфилософские воззрения, давались медицинские и технические рецепты. От времен древней греческой науки они в Западной Европе развивались до XVI–XVII столетия, держались у нас и на востоке Европы до XVIII века, и отголоски их исчезают на наших глазах в XIX веке в некоторых японских, китайских и арабских сочинениях.

Однако разнообразная форма природных геометрических тел не обращала на себя во всех этих произведениях достаточно глубокого внимания. На нее смотрели как на более или менее случайное свойство вещества и лишь изредка связывали с ней мистические представления.

4. Начало кристаллографии. XVII век. Лишь мало-помалу, со времени пробуждения интереса к изучению природы, начинается более внимательное отношение и кристаллам. Еще в сочинениях, приписываемых арабскому химику VIII века Геберу, но которые представляют произведения неизвестного ученого конца XIII или начала XIV столетий, мы находим ясные и определенные указания на постоянство геометрической формы кристаллов при получении химических соединений. Псевдо-Гебер настаивает на различии во внешнем геометрическом виде разных химических тел и на постоянстве явлений кристаллизации, т.е. на получении соединений в одинаковых многогранниках, в тех случаях, когда химическое вещество является в чистом виде, причем эти полиэдры для разных тел различны. Мало-помалу в связи с развитием опытной химии в трудах алхимиков и врачей, благодаря накоплению наблюдений в области рудного дела (Бирингуччо, Агрикола), в зависимости от распространения некоторых систем древней философии, главным образом неоплатонизма и эпикурейства, в общее сознание все более и более входит представление о формах кристаллов как указателях неизвестных, но важных законов природы. В то же время материал, подлежащий изучению, увеличивается: в музеях и собраниях частных лиц и научных кружков начинают скопляться разнообразные кристаллы вместе с окаменелостями, раковинами и т.п. Процесс совершался в тиши, мало оставил ясных и уловимых следов, но в изданных каталогах немногих отдельных музеев, в переписке ученых или в их трудах рассеяны многочисленные указания на отдельные, когда-то существовавшие собрания, на интерес, какой возбуждали геометрические тела, возникшие в природе без участия человека, но похожие на создания его геометрии. В некоторые европейские музеи перешли и в них сохранились образцы этих первых собирателей до начала XVII столетия. К началу XVII века под этими разносторонними влияниями сложились первые обобщения в кристаллографии и они получили ясную форму главным образом в работах Кеплера, Дависсона и Гассенди.

5. Эти три лица работали независимо друг от друга и находились под сильным и глубоким влиянием натурфилософских течений и возродившейся

древней философии. Первый по времени – И. Кеплер (1571–1630), знаменитый астроном, явился и в философии провозвестником нового духа, это человек нового времени; более молодые Дависсон и Гассенди (1592–1655) гораздо теснее связаны с духом средних веков, главным образом с зародившимися в них мистическими и атомистическими воззрениями. Первой научной работой в кристаллографии явился небольшой труд Кеплера «О снеге» (1615). В нем впервые точно и ясно выражен закон сохранения постоянства граничных углов, правда для одного только вещества – снега. Эта работа явилась следствием увлечения Кеплера гармонией мира, его исканий разнообразных численных и геометрических соотношений в природных явлениях. Значение работы Кеплера заключается в том, что он впервые доказал, что кристаллы подчиняются законам геометрии*. Один из его старших современников Энцилий прекрасно выразил это чувство: «*Natura geometriam exercuit sub terrae visceribus, mirabili orificio*» [В <своей> изумительной работе в недрах Земли природа следует <законам> геометрии].

6. Совершенную противоположность Кеплеру представлял другой старинный кристаллограф – шотландский врач и эмигрант Вильям Дависсон. Это был последователь Парацельса, главным образом позднейших мистических его адептов (Северина), живший в то время, когда само учение Парацельса уже потеряло почти всякое научное значение. Он соединял с туманным и неясным мировоззрением натурфилософа тонкий и ясный ум экспериментатора. Дависсон был первым профессором химии в Париже в *Jardin du Roi*, и здесь в 1630 г. издал он свою «*Philosophie pyrotechnique*», в которой дал впервые попытку научной кристаллографии. Дависсону принадлежит идея о простой форме и о комбинации; зависимость наружной формы выделяющихся многогранников от химического состава и постоянство определенной формы кристаллов для одного и того же химического соединения были выражены им ясно и определенно. У Дависсона мы находим вновь указания на закон постоянства граничных углов, выраженный для снега Кеплером.

7. Почти одновременно с ним философ Гассенди впервые перешел от наружной формы кристалла к представлению об их внутреннем строении. Гассенди, историческая заслуга которого в возрождении атомистической гипотезы громадна и философское значение которого до сих пор не достаточно оценено, перерабатывал с точки зрения атомизма все представления о строении материи. Прийдя вновь к заключению о постоянстве получающихся для каждого химического соединения кристаллических многогранников и о различии их для тел разного состава, он заключил, что эти полиэдры суть выразители формы атомов данного тела. Когда он заметил, что большие и маленькие многогранники одного и того же вещества одинаковы, что маленькие вырастают в большие, не меняя формы, он предположил, что в кристаллах вполне отражается форма атомов твердого вещества и что они растут послойным наложением этих атомов. Формой получающихся мно-

* Первые зарождения идей о молекулярной структуре кристалла можно видеть еще в самом начале XVII века у Кеплера, который предполагал, что снежинки состоят из мельчайших шарообразных частичек, соприкасающихся по известным законам и дающих этим путем различные геометрические фигуры. С тех пор в той или иной форме эта идея постоянно возрождалась и возрождается в кристаллографии» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 131).

гогранников он не вполне удачно пытался даже объяснить некоторые свойства тел*.

8. Таким образом, к середине XVII столетия в не вполне точной, но ясной форме были поставлены главные вопросы, которые в XIX веке были вновь развиты в более общем виде и послужили основой всех наших научных воззрений в этой области. Мысли Кеплера, Дависсона, Гассенди не прошли бесследно; их влияние видно в воззрениях многих ученых этого времени; под прямым или косвенным их воздействием некоторые из этих мнений вошли в общий научный обиход. Наконец, во второй половине и к концу XVII столетия они получили ясное и строгое выражение и доказательство в трудах Николауса Стенсена (Стенона), Э. Бартолина и Х. Гюйгенса, Основные принципы кристаллографии были окончательно выведены работами этих лиц. Однако их труды были поняты лишь в XIX веке; они были совершенно забыты в течение двух столетий, чего никак нельзя было ожидать из ясности, точности и глубины их содержания.

9. Николаус Стенсен (1631–1686) и Э. Бартолин были почти современниками и тесно связаны с научным кружком, группировавшимся вокруг

* В первой половине XIX века в атомистических представлениях о материи совершился глубокий переворот, главным образом под сильным влиянием философской мысли и философской критики. Около середины XVIII столетия (с 1745 по 1785 г.) физик и философ, гражданин Дубровицкой Республики, аббат Р.И. Бошкович развивал идеи об атомистическом строении Вселенной, в которых в значительной степени идеализировал атомы. Он доказал, что для понимания явлений, как они вытекают из законов Ньютона, нет надобности придавать атомам протяжение. Он впервые свел атомы к *точкам*, рассматривая их как центры сил, которыми наделены атомы, или сводя их к центрам массы. Этим простым представлением Бошковича о центрах сил, точках-атомах, разделенных друг от друга неизбежными промежутками, не только достигалась совершенно новая постановка вопроса о строении материи, но получалось чрезвычайно удобное орудие научной работы в этой области. Вековечный спор между чисто атомистическим и чисто динамическим представлением о материи исчезал, так как отпадал вопрос о бесконечной или конечной ее *делимости*. Благодаря этому в научных работах не было надобности обращать внимание на *форму* атомов, на первый план выдвигалось *единство всех явлений*, объясняемых атомистическим методом, какой бы облик они не принимали для наших органов чувств. Приобретали значение только движения атомов или их расстояния или присущая им энергия. Бошкович впервые после древнегреческих атомистов восстановил единообразие атомов, он свел все явления на изменение одного фактора, придав ему удобную для мысли форму. В этом смысле он ближе к Левкиппу или Демокриту, чем к атомистам нового времени, к Гассенди и его последователям. Он завершил математически-монистическое представление о Вселенной, которое было достигнуто Ньютоновой идеей *всемирного* тяготения.

Идеи Бошковича пробивались медленно и только во второй половине XIX столетия выступили более ясно в представлениях о материи. Однако их влияние на Дальтона и, следовательно, на все развитие современной химии было несомненно. В кристаллографии их впервые пытались ввести в 1813–1814 годах Волластон и особенно Ампер. Под сильным его влиянием в 1820-х годах французские теоретики физики, главным образом Пуассон и Коши, прилагали эти идеи к объяснению некоторых физических свойств кристаллов (1826 и сл.), главным образом в теории упругости, и для этого придавали кристаллам строение, близкое к пространственным решеткам; Бодримой (1835–1876) развивал те же идеи в химии. Почти одновременно в лице Зеебера и Тило (1824) видим мы предшественников молекулярных теорий в Германии. Но все эти слабые попытки исчезли после работ Франкенгейма (1835 и сл.), Делафоса (1840) и главным образом Бравэ (1848–1852), так как эти ученые впервые связали их с учением о симметрии. Мы видели, что их труды привели к установлению 32 строений, к пространственным решеткам, к идеям симметрии, но они привели также и к молекулярным теориям кристалла» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 134).

Лейденского университета. Они оба – по-видимому, независимо – вывели и доказали основные законы наружной формы кристалла, хотя шли совершенно разным путем. Младший из них Стенсен, так же как и Бартолин, датчанин родом, издал свои работы в 1669 г. во Флоренции в знаменитом незаконченном сочинении «*De solido inter solidum naturaliter contento*». Это программа большого намеченного труда о твердом веществе, наблюдаемом на Земле. В этой программе ясно, просто и чрезвычайно сжато и точно изложены основные принципы современной геологии, минералогии и кристаллографии. А между тем труд Стенсона, который читался и пользовался авторитетом в течение всего XVIII столетия, совершенно не был настоящим образом понят и только в начале XIX века его значение и правильное толкование стало нам ясным. На него с большим уважением указывает Бюффон, исходивший в геологии из совершенно иных воззрений, его знают и переводят ученые, группирующиеся вокруг Английского королевского общества времен Ньютона, и ценят в этих немногих ясных страницах одни частности, а не то, что выдвигается в них нами.

Эта работа Стенсена была его лебединой песней в области естествознания. Блестящий анатом, сделавшийся знаменитым почти юношей, один из первых исследователей мозга, обладавший чрезвычайно широким научным образованием, Стенсон работал с исключительной энергией в области геологических и органических наук о природе. Среди его работ в душе его зародились глубокие сомнения; перед ним с необыкновенной ясностью стала тщета точного знания; с ним произошел перелом, очень напоминающий душевную драму Паскаля. Он сознательно бросил занятия наукой, перешел в католичество, стал монахом и окончил жизнь в исключительно суровой и нищенской обстановке католического миссионера среди чуждого и враждебного ему протестантского населения Германии. Перед этим переломом он издал программу своего сочинения, поручив своему ученику Г. Якобеусу докончить и издать собранный им большой материал для полной работы. Этот труд никогда не увидел света.

В этой работе Стенсон впервые точно и определенно высказал *закон постоянства гранных углов* для всех веществ и указал характер роста кристаллов – послойным наложением частиц. Наклон кристаллических плоскостей не меняется, по объяснению Стенсона, при росте кристалла, хотя очертания и размеры их могут претерпевать всякие изменения. Законы геометрии всецело приложимы к кристаллическим многогранникам, если обращать внимание только на взаимный наклон плоскостей, оставляя в стороне очертания и размеры граней. Кристаллические полиэдры с одинаковыми гранными углами, но с разной формой плоскостей идентичны. Такие многогранники всецело сравнимы с идеальными телами геометрии, и все законы геометрии всецело к ним применимы.

Обобщение Стенсона является важнейшим шагом в развитии нашей науки. В конце XVII и в начале XVIII столетий оно не прошло бесследно. Стенсон доказал его для горного хрусталя и гематита. Почти одновременно с ним и, по-видимому, от него независимо Э. Бартолин вывел его для исландского шпата, несколько позже (1695) Левенгук – для гипса, а в самом конце XVII столетия неогранный по заслугам английский ученый Р. Бойль и еще более ясно болонский врач и математик Доминик Гульельмини (1655–1710) доказали

общность закона Стенона для всех кристаллов, его приложимость к искусственным выпадениям солей. У Гульельмини мы видим ясное представление о простой форме и комбинации, начатки классификации простых форм.

10. В конце того же столетия, в 1670 г., в Копенгаген были привезены из Исландии огромные куски прозрачного минерала, названного исландским шпатом. Они попали в руки профессору Копенгагенского университета Э. Бартолину (1625–1698). Этот очень известный тогда ученый, один из самых блестящих представителей Бартолинов – семьи, сыгравшей видную роль в истории науки XVII столетия, близкий человек Стенону, подверг вещество точному исследованию, сделал в нем открытия, которые были совершенно неожиданны и не понятны с точки зрения тогдашних воззрений. Бартолин открыл: 1) так называемое свойство *спайности*^{*}, т.е. способность вещества при ударе распадаться на многогранники одинаковой формы. Эти полиэдры спайности, по нашим воззрениям, аналогичны каплям жидкого тела и являются характерным выражением структуры чистого твердого вещества и 2) явления *двупреломления света* и зависимости света, проходящего через куски шпата, от геометрической формы его осколков по спайности. Это явление лежит теперь в основе всей физической кристаллографии. Бартолин напечатал свои работы несколько раз сперва в «Acta Eruditorum» в Лейпциге, потом отдельно в Копенгагене, в «Philosophical Transactions» в Лондоне. Он разослал одновременно образцы вещества многим ученым и академиям. Работа Бартолина была встречена с недоверием. Английское Королевское общество назначило комиссию, в которую входили такие ученые, как Ньютон, Бойль, Гук и другие, и докладчик комиссии Р. Гук выразил ее мнение, что описанные Бартолином явления случайны и указанные им правильности не существуют. Работа Бартолина была надолго забыта, хотя, как известно, в общем верна и написана для нас вполне ясно, просто и убедительно.

11. Через 20 лет, к самому концу столетия, в 1691 г.², к этому вопросу вернулся Христиан Гюйгенс (1629–1695), один из величайших научных мыслителей всех времен и народов. Он подтвердил правильность исследований Бартолина для кальцита, открыл двупреломление в кварце; расширив наблюдения над исландским шпатом, он впервые дал точное и ясное выражение однородности строения кристаллического вещества. Гюйгенс указал, что физические свойства кристалла связаны с его наружной формой и что лучи света меняются в зависимости от того, по какому направлению они идут в кристалле. Этим он впервые выразил понятие о *векториальности* строения твердого вещества, т.е. о том, что разные направления в нем обладают неодинаковыми свойствами. При этом он заметил, что в каждом осколке спайности оптические свойства зависят от направления одинаковым образом. Поэтому можно каждый кристалл счесть за однородное тело, во всякой точке которого оптические (и прочие физические) свойства подчиняются одинаковым законам.

* «Явление спайности уже давно обратило на себя внимание ученых (§ 10), и уже Бергман и Гаюи (§ 16) предположили, что мельчайшие полиэдры спайности дают понятие о форме молекул твердого тела. Они считали кристалл составленным из полиэдрических молекул, тесно приложенных друг к другу параллельными рядами» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 52).

² Первые его работы в этом направлении были сделаны еще в 1670-х годах, вскоре вслед за открытием их Бартолином.

Правильность, выражаемая в наружной форме кристалла, повторяется в его внутреннем строении. Развивая далее мысль, впервые выраженную Гассенди и Дависсоном, следы которой можно найти еще у некоторых его современников, например у Гука и Бартолина, Гюйгенс дает впервые теорию строения кристаллического вещества и считает, что оно состоит из мельчайших молекул определенной формы, расположенных в пространстве строго параллельно друг другу. Гюйгенс впервые встал на ту дорогу, по которой идет развитие современной теории строения кристаллического вещества. Работы его по оптике не были приняты его современниками. Вместе с ними были оставлены без внимания доказательства связи между формой кристалла и наблюдаемыми в нем световыми эффектами, приведенные Бартолином и Гюйгенсом. Точно так же забыта и теория строения кристаллического вещества, данная Гюйгенсом. Все эти идеи возродились лишь к началу XIX столетия.

12. Кристаллография в XVIII веке до Ромэ де Лиля. Таким образом, к началу XVIII века мы видим ясное выражение всех основных законов кристаллографии; но эти открытия не оказали прямого влияния на развитие науки и не были поняты современниками. Развитие мысли пошло иным путем.

Сперва в самом начале XVIII столетия еще заметно продолжение работ в прежнем направлении. Среди них выделяются работы над выяснением зарождения кристаллов (под микроскопом), начало которым было положено в конце XVII столетия самоучкой ученым, бюргером города Дельфт, А. Левенгуком. Эти исследования привели к выводу, что и для мельчайших кристаллов целиком повторяются все явления, известные для многогранников, видимых глазом. Ни при каких условиях нельзя было заметить зарождения кристаллов из каких-нибудь иных форм.

Исходя из этих исследований в начале XVIII века, идея о строении кристаллов из мелких многогранников получила значительное распространение среди ученых, и интересное выражение ее мы видим в работах Ля Гира, одинокого последователя Гюйгенса.

13. К половине того же столетия было сделано еще одно расширение мысли в области кристаллических явлений. В конце XVII столетия из Цейлона в Голландию были привезены кристаллы турмалина, и в 1707 г. Гарман указал, что они обладают свойством притягивать во время охлаждения или нагревания посторонние тела. В 1762 г. эти явления были подвергнуты точному исследованию петербургским академиком Эпинусом, который впервые правильно определил и характер их, как явлений пироэлектричества. Еще до него Кантон (1759) и В. Уильсон (1762) указали на тесную зависимость этих явлений от наружной формы кристаллов. После работ Эпинуса электрические свойства турмалина многократно изучались и дали начало своеобразным и стоящим донине в стороне теориям кристаллической структуры.

14. Однако такие исследования в течение XVIII столетия были исключением. Это был век дифференцирования наук о природе; в это столетие состоялось разделение естественно-исторических дисциплин и выработались специалисты в определенных областях. Процесс этот совершился чрезвычайно быстро; он проявился в начале XVIII столетия, получил развитие в последней его четверти и вполне закончился уже в начале XIX века. Его отголоски и окончательное дробление наук происходят еще на наших глазах. В самом его начале создалась более резкая граница между чисто наблюдательными

науками и опытным знанием. Области естественной истории отделились от физики и химии, причем развитие последних отделов усилилось лишь к концу второй половины столетия, между тем как первые десятилетия XVIII века были временем необыкновенного расширения нашего наблюдательного материала как в области наук биологических, так и наук о мертвой природе. Это была эпоха классификаций и схем, которые приучили человеческий ум к точному наблюдению в бесконечном разнообразии природных явлений. Между исследователями в обеих отраслях естествознания быстро образовалась глубокая грань, выработался свой язык, получилось резкое различие методов, специализировалось знание литературы и фактов. Особенно сильно было это явление в начале, в XVIII столетии, пока в областях физики, химии и естественных наук не создались удобные схемы и не выработался простой язык символов. Но они окончательно вылились лишь в самом конце XVIII века и в начале XIX.

Область кристаллографии, по существу, принадлежащая к наукам опытным и являющаяся для нас частью физики, в это время вошла в ряд наук чисто наблюдательных, и исследователи природы кристаллов почти всего XVIII столетия не имели понятия о своих предшественниках XVII века. Природные многогранники, кристаллические минералы изучались и подвергались систематизации, т.е. классификации и схематизации, совершенно так же как изучались ископаемые, окаменелости и т.п. Понятие о связи внутреннего строения и наружной формы кристалла исчезло; весь интерес перенесся на изучение одной наружной формы, которая считалась простым внешним признаком солей и минералов. Этот взгляд надолго проник в кристаллографию и минералогию, сделался обычным господствующим течением XIX века; он исчезает на наших глазах. Мы еще до сих пор видим в некоторых сочинениях и в научном преподавании отдельных ученых своеобразие приспособления таких идей к современному материалу науки.

В начале наружная форма изучалась чисто эмпирически, применение к ней законов геометрии не подозревалось. Вся работа, сделанная учеными XVII столетия, была вновь повторена; указанные ими законы были вновь независимо открыты. Только благодаря привычкам чистых натуралистов область исследования была расширена, стала изучаться форма не отдельных кристаллов, не отдельно случайно взятых веществ, а по возможности стали исследовать все природные полиэдры. В этом стремлении захватить в свое изучение все находящиеся в природе тела одинакового типа заключается один из основных элементов наблюдательного естествознания и залог всех его открытий. С течением времени накопился огромный материал наблюдений над формой кристаллов; он привел к попыткам систематизации, в трудах Каппелера (1723), Линнея и Кёлера (1749) и др. Исследования этого характера были сведены в 1772 г. в работе Ромэ де Лиля «*Essai de cristallographie*». В этом труде собрана и систематизирована работа наблюдателей почти за целое столетие; в нем не заключается никакой геометрической идеи, никаких обобщений; здесь дается лишь точное и тщательное описание внешней формы кристаллов и временами мелькает сознание геометрической ее правильности. В этом первом опыте Ромэ де Лиль шел обычным путем натуралиста; через несколько лет он в новой переработке своего труда восстановил традиции кристаллографов XVII века и явился создателем современной кристаллографии.

15. Реформа Ромэ де Лиля и Гаюи. Жан Батист Ромэ де Лиль (1736–1790) был первым специалистом кристаллографом. Военный инженер по образованию, он много лет провел в Индии, Китае и на Востоке; вернувшись на родину, он поселился в Париже и принадлежал к многочисленному кругу ученых французского светского общества старого порядка, в котором были сильно распространены интересы к вопросам философии и наук о природе. Люди этого направления не имели места среди университетов Франции; они получали возможность научной работы, если не имели собственных средств, лишь благодаря небольшим королевским пенсиям, поддержке частных богатых лиц, являлись хранителями и устроителями частных или королевских научных собраний. Они получали средства, устраивая публичные лекции и курсы, которые в свободной и широкой степени оживляли салонную жизнь французского общества до революции. Ромэ де Лиль впервые в этом образованном кругу читал лекции кристаллографии, которые были первыми курсами нашей науки, когда-либо читанными. Этим путем после издания в 1772 г. своей кристаллографии он неуклонно продолжал дальнейшие занятия, собрал богатейшую коллекцию кристаллов и изучил в Париже 14 других частных собраний; после 11 лет усиленной работы он выпустил второе издание своего труда, которое является совершенно новым сочинением. Оно доказывает резкое изменение взглядов, направления и идей Ромэ де Лиля и служит исходной точкой всего современного развития кристаллографии.

Изданное в 1783 г. сочинение Ромэ де Лиля «*Traité de Cristallographie*» построено целиком на измерении граничных углов. В нем вновь излагается закон постоянства граничных углов и впервые описан изобретенный для Ромэ де Лиля его учеником Каранжо, построенный механиком Венсаром первый *гонометр*. Это был грубый прибор, позволявший делать измерения углов между кристаллическими гранями с точностью до 10–15 минут. Со времени введения этого основного прибора дальнейшее развитие кристаллографии шло непрерывно. В нее вновь и окончательно были введены законы геометрии. Ромэ де Лиль пытался различить основные типы среди множества кристаллических многогранников; у него мы видим первые зачатки кристаллических систем и простых форм. Продолжая идеи Деместа (1743–1783), оригинального французского врача, подвергнувшего переработке первое издание его кристаллографии, Ромэ де Лиль дал некоторые правила, которыми надо пользоваться, чтобы видеть законности, скрытые случайным несовершенством кристаллических форм. Это были первые слабые начинания учения о симметрии.

16. Главное значение его труда, однако, заключается в доказательстве общности закона постоянства граничных углов для всех кристаллов и во введении в науку гониометра. Быстрое развитие науки о кристаллах почти немедленно оставило в стороне Ромэ де Лиля. Сейчас же по выходе его труда его младший современник, соперник и соотечественник аббат Гаюи, исходя из его данных, дал новый язык кристаллографии, открыл новые законы и, выбрав все ценное, сразу сделал устарелым и громоздким многолетний труд своего старшего предшественника. Аббат Рене Жюст Гаюи (1743–1822) принадлежал к тому же самому кругу лиц, в котором вращался и Ромэ де Лиль. Сотрудник нового издания Большой энциклопедии, он был преподавателем физики в одном из связанных с Сорбонной колледжей (*Collège Lemoine*) и, подобно Ромэ де Лиллю, описывал, изучал и приводил в порядок минералогические

собрания частных любителей. Гаюи обладал широким умом систематика, легко схватывал общие принципы, которые позволяли разбираться в хаосе природных явлений. Его первые работы вышли до появления труда Ромэ де Лиля в 1781 г.; в них он ясно выражает свою теорию строения кристаллов, основанную на идеях, которые в гораздо более общей форме были высказаны Гюйгенсом и в ближайшее к Гаюи время повторены замечательным шведским ученым Торберном Бергманом (1773), по следам которого шел Гаюи. Появление в свете в 1783 г. труда Ромэ де Лиля дало ему в руки необходимый богатейший материал, и немедленно уже в следующем 1784 г. он напечатал свой знаменитый «*Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*». В этом труде он первый ясно вывел основной закон кристаллографии – закон параметров, т.е. существование простых численных соотношений между положением граней одного и того же химического соединения³. Этим открытием он сразу поставил на прочную почву все приложения точных измерительных соотношений к кристаллам. Открытая им законность не была им вполне понята; Вейсс и Малюс впервые (1809) придали ей более общую форму*. Гаюи же предположил, что каждый кристалл составлен из невиданных глазу кристаллических молекул, расположенных параллельными рядами и обладающих той же геометрической фигурой, какая получается при спайности; из такого расположения неизбежно вытекала соизмеримость параметров для одного и того же кристалла. Это неверное предположение Гаюи является ненужным сужением явления, и открытый им закон имеет гораздо более глубокое значение. Закон параметров, т.е. гармоническое распределение граней каждого химического соединения в пространстве и иное, не соизмеримое с данным, распределение их для всякого другого химического тела, может быть поставлен наряду с законностями Дальтона и Авогадро о взаимных соотношениях атомов, вступающих в химические соединения или с теми простыми численными выражениями, с какими мы встречаемся в физических явлениях, порождаемых волнообразными колебаниями эфира или материи. Во всяком случае, он несомненно тесно связан с молекулярной структурой вещества. Неверное предположение Гаюи о строении кристаллов из молекул, обладающих определенной, уловимой формой, не прошло, однако, бесследно; оно сразу позволило ввести вычисления для решения разнообразных вопросов наружной формы кристаллических многогранников, явилось удобной рабочей гипотезой, упростило способы обозначения кристаллов. В то же время, применив закон постоянства гранных углов к мельчайшим частицам вещества, Гаюи поставил вопрос о связи химического состава тела с кристаллической формой его многогранников на вполне научную почву. Почти одновременно с работами Гаюи, на границе XVIII–XIX столетий в химии совершался великий процесс развития, и одним из центров этой “химической революции”, по выражению Бертло, был круг тех самых людей, среди которых в Париже вращался Гаюи: Лавуазье, Бертолле, Фуркруа, Воклен и др. Гаюи был тесно связан и близко

* «Впервые Малюс (1809), изучая наиболее распространенные ромбоэдры кальцита (CaCO_3 , $\lambda^3 3L^2 c3P$), заметил, что их отрезки по осям X , Y и U относятся между собой, как числа, принадлежащие к одной и той же геометрической прогрессии. Позже эти идеи независимо от Малюса были развиты Моосом (1823–1839) и сыграли крупную роль в истории кристаллографии» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 194).

³ Менее ясно та же идея была высказана Торберном Бергманом в 1773 г.

знаком с лицами, участвовавшими в этом движении, работал вместе с Лавуазье. Горячо приняв новые химические воззрения, он пользовался законом параметров, переработал огромный материал, быстро накапливавшийся со всех сторон благодаря интенсивному развитию естествознания. Он ввел в научное сознание еще две глубокие, крайне важные идеи: 1) развил мысли Деместа и Ромэ де Лиля, он утвердил в науке о кристаллах идею *симметрии*: он впервые заметил закономерную повторяемость определенных элементов многогранника, и 2) он применил идею симметрии не только к форме многогранников, но и к *физическим свойствам* их, так как ясно сознавал тесную связь между той и другими. Идея о возможности познать путем изучения кристалла форму атомов, найти, овладевши ею, новые неизвестные явления природы, придавала своеобразную поэтическую окраску его трудам; она вдохнула жизнь в колоссальную, тяжелую, мелочную работу, сделанную в это время Гаюи и его ближайшими последователями. Гаюи сразу сделался центром научной мировой работы в этой области и все время оставался на высоте современного ему уровня науки. Глубоким старцем, незадолго до смерти, в новых изданиях «Кристаллографии» (1822) и в четырехтомной «Минералогии» (1822–1823) он дал доказательство неиссякающей рабочей силы, свежести ума и способностей, понимания и переработки новых течений.

17. Геометрическая кристаллография после Гаюи. Однако ему не было суждено обогатить науку в долгий промежуток времени после 1784 г. новыми широкими открытиями. Воспользовавшись работой Ромэ де Лиля, он направил ее в сторону – в сторону изучения внутреннего строения вещества. Одновременно, однако, не замерло и то течение, выразителем которого явился Ромэ де Лиль, ставившее на первое место изучение внешней формы кристаллических многогранников. Оно выразилось как в точном описании наружной формы наблюдаемых тел, так и в блестящей разработке геометрической кристаллографии. Немногие французские ученые приняли участие в этой работе, как, например, ученик Ромэ де Лиля граф де Бурнон (1751–1825) или А. Леви (1794–1841). Главный же центр этого научного движения перенесся в Германию, где в многочисленных университетах образовались кафедры минералогии и их заняли точные и страстные исследователи кристаллов. Во главе их должен быть поставлен кристаллограф и натурфилософ Христиан Самуил Вейсс, профессор Берлинского университета (1780–1851); он положил начало точному геометрическому исследованию кристаллов и собрал огромный материал наблюдений. Натурфилософ по направлению, противник атомистики и оригинальный представитель своеобразных динамических воззрений на строение вещества, Вейсс первый положил начало учению о *векторах* в кристалле, введя в кристаллографию учение об осях (1804–1809)*.

* Уже в 1818 г. Вейсс, изучая взаимные отношения отрезков полиэдров правильной системы, указал, что между ними наблюдаются простые числовые соотношения, совершенно тождественные с отношениями, наблюдаемыми между тонами нашей музыки. Вейсс не разрабатывал далее этого вопроса, но в 1829 г. Ю. Грассман, развивая идеи о векториальных силах кристалла, указал на многочисленные аналогии между отрезками, которые делают плоскости одной и той же зоны или параметры одного и того же химического вещества и между соотношениями музыкальных тонов; как образно выразился Грассман, кристаллический полиэдр представляет застывший аккорд – аккорд гармонических молекулярных колебаний твердого тела, тех движений, которые происходили по векторам, перпендикулярным к его плоскостям,

В своих работах он развил мысли оригинального натурфилософа, кристаллографа и ботаника, профессора в Эрфурте И.Я. Бернгарди (1770–1850). Бернгарди отличался чрезвычайно разносторонним и цельным мировоззрением и шел в своих работах самостоятельным, независимым от других исследователей путем. Ему ничего не удалось сделать крупного, законченного, но как в кристаллографии, так и в ботанике он стоял далеко впереди своего времени, всюду прокладывая новые пути, высказывал новые мысли и оказывал несомненное влияние на ход современного ему научного развития. Он будил мысль исследователей. Идя по его следам, Вейсс подверг критике теорию Гаюи и указал на полную независимость открытого Гаюи закона параметров от того или иного представления о строении кристалла. В те же годы он начал развивать идею о расположении плоскостей в кристалле по известным поясам, идею *зон*, открытые им при этом законности были позже связаны Нейманом (1823) с законом параметров, являются особым, своеобразным его выражением. В 1814 г. он впервые вводит понятие о *гемиздрии* и кладет начало учению о симметрии кристаллических многогранников. В 1815 г., развивая идеи Бернгарди (1807), он точно устанавливает те 6 кристаллических *систем*, которые и теперь являются основой описательной кристаллографии*. В ряде блестящих работ, в той же первой четверти XIX века. Вейсс положил начало геометрическому изучению законов *двойников* в связи с идеей о симметрии кристаллических тел. Эта идея *симметрии* была им выражена очень туманно, хотя она вытекала из его философских воззрений. Вейсс не понял значения ее широкого и блестящего математического развития, которое лежит в основе современных нам учений о кристаллах; он не дошел до ее окончательного выражения. В 1830-х годах она была блестяще обработана его ближайшими учениками и последователями – Гесселем и Франкенгеймом; однако их работы были также не поняты Вейссом, как и другими современными ему кристаллографами.

18. Изящество и простота открытых Вейссом законностей сразу вызвали необычайно быстрое развитие геометрической кристаллографии. Одни и те

во время его кристаллизации. В конце 1890-х годов к тем же идеям вернулся в ряде работ Гольдшмидт (1897–1901), повторивший в значительной мере неизвестные соображения Грассмана» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 195).

«Грассман исходил из несомненного факта, что в твердом кристаллическом веществе частичные силы обладают векториальностью и векторы, соответствующие им, имеют определенную рациональную величину. Он допускает далее, что кристаллические грани появляются в строгой зависимости от величины векториальных сил, причем наиболее обычными, наблюдаемыми в многогранниках данного вещества являются всегда три вектора – три измерения; иначе не получилось бы тела в нашем пространстве. Перпендикулярно к ним получаются три основные плоскости, а все остальные находятся в определенном отношении к основным и всегда лежат перпендикулярно к векторам, полученным от сложения трех основных сил. Другими словами, Грассман допускает взаимное влияние векторов к тем сил, которым они соответствуют; в результате такого влияния получаются новые плоскости» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 203).

* «Кристаллические системы были выработаны путем долгой эмпирической работы, к ним подошли почти ошупью. Первые ясные указания на наши современные кристаллические системы видим мы в работе Бернгарди (1807 г.), которая не обратила на себя внимание. Бернгарди выделил все те же 6 кристаллических систем, которых и мы теперь придерживаемся. Он исходил из чисто геометрических соображений» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 114).

же явления получили и здесь, подобно тому как мы это нередко наблюдаем в истории геометрии, совершенно различный облик и различную обработку в зависимости от принятых в основу правильностей. Из идей Вейсса вышли два течения геометрической кристаллографии. С одной стороны, началось развитие учения о зонах, вызвавшее своеобразное приложение аналитической и проективной геометрии к учению о кристаллах. Разработкой кристаллографии в этом направлении почти одновременно занялись Нейман в Кёнигсберге (1798–1895) и Миллер в Кембридже (1801–1880). Введя и разработав особые приемы символического обозначения кристаллических плоскостей (индексы), идея которого была дана Уэвеллем (1825), Миллер (1835 и сл.) приложил к изучению кристалла начала сферической проекции; он чрезвычайно упростил методы и приемы вычислений и нашел многочисленные любопытные соотношения в зональной группировке кристаллических граней. Долгое время, однако, идеи Миллера оставались в стороне от общего течения научной работы. Их принимали немногие английские и американские кристаллографы*. На континенте Европы получило перевес другое течение, которое было представлено школой немецких кристаллографов; во главе ее должен быть поставлен Карл Фридрих Науман, профессор в Лейпциге (1797–1873), развивший дальше идеи Вейсса в связи с законом параметров и правильностью наружной формы многогранников. Многочисленные кристаллографы всего мира находились под его влиянием; его идеи господствовали и в нашей стране, где их представляли ученик Вейсса А. Купфер (1799–1865) и Н.И. Кокшаров (1818–1893), быстро отодвинувшие мало оригинальных последователей Гаюи. Оба течения геометрической кристаллографии опирались на неясно выраженное учение о симметрии.

19. Таким образом, к началу 1830-х годов в науке одновременно существуют совершенно различные переработки кристаллографии, каждая из которых представляет законченное целое, позволяющее точно и правильно, хотя различными путями, объяснять наблюдаемые факты. Небольшая группа последователей Гаюи, почти исключительно связанная с французским ученым миром, продолжает развивать дальше сложные схемы молекулярных структур. Немногочисленные ученые Кембриджской школы группируются главным образом в Англии и Америке, вырабатывая то изложение, которое господствует в настоящее время. Широко развивалась формальная кристаллография, тесно связанная с жизнью немецких университетов. В стороне от этих течений чисто дедуктивного характера находились немногие кристаллографы-эмпирики. Они пытались уменьшить схематизирующее влияние дедуктив-

* «Уже в 1804 г. Бернгарди определенно и ясно высказал основные принципы *сферической стереографической* проекции кристаллов, но проведена эта мысль была впервые в 1823 г. Ф. Нейманом. Довольно долго она мало обращала на себя внимание, пока в конце следующего десятилетия ее не развил дальше и не связал с ней все вычисления кристаллов Миллер в Кембридже. Однако на континент она стала проникать лишь постепенно и окончательно вошла в общее употребление не раньше конца 1870–1880-х годов.

В 1834 г. Квенстедт предложил другой способ кристаллографических проекций – так называемую *гномическую проекцию*. Эта проекция имеет несомненно известное значение и преимущество для решения некоторых частных вопросов. Она была впервые предложена Квенстедтом, когда он был еще студентом и слушал лекции Вейсса, и Вейсс сразу стал ее употреблять в своих работах (1834). В 1835 г. Квенстедт опубликовал этот метод проекций, и он быстро вошел в употребление» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 235).

ного метода и геометрической разработки физического явления. Они стояли вне тесной зависимости от тех или иных геометрических воззрений. Таковы были Брейтгаупт (1791–1873) во Фрайберге и Моос (1773–1839) в Вене. Разработка геометрических правильностей в это время составляла только одну часть научного развития; одновременно сильно разрасталось изучение физических и химических свойств кристаллов, как природных, так и искусственных. Относительно немногочисленные научные силы подавлялись сырым материалом, приносимым минералогией и химией, количество которого все увеличивалось благодаря основной идее описательного естествознания, его стремлению охватить своими схемами все сущее, ничего не выпуская и не выбрасывая. Особое внимание невольно направлялось на нахождение правильностей физических или химических, аналогичных закону зон или параметров. К 30-м годам XIX столетия такие правильности были найдены*.

* «Из характера векторов вытекает еще одно важное изменение закона Гауи, которое легко получает объяснение, совершенно аналогичное энантиоморфным структурам. Это явление так называемого *гемиморфизма*. Давно замеченное, оно долгое время являлось камнем преткновения для кристаллографов и до сих пор не может считаться вполне выясненным. Слово гемиморфизм было употреблено впервые Брейтгауптом (1833) для обозначения кристаллов, в которых некоторые (иногда все) оси симметрии или координатные оси являются полярными векторами. Но это название только констатировало давно наблюдавшиеся явления, которые были замечены еще в XVIII столетии при изучении формы турмалина (§ 13). При охлаждении или нагревании таких гемиморфных кристаллов (λ^3P) оказалось, что один конец (по отношению к $Z = \lambda^3$) кристалла наэлектризован положительно, а другой – отрицательно. На обоих электрически различных концах кристалла (его полюсах) развиты разные простые формы. Очень легко можно было убедиться, что характеристики простых форм на разных концах кристалла тесно связаны с отношением этих концов к электрическим явлениям; они остаются неизменными для всех кристаллов данного вещества. Поэтому удобно, как это было сделано впервые Розе и Риссом (1843), называть один конец полиэдра, который электризуется при охлаждении положительно (а при нагревании отрицательно), *аналогичным полюсом* (знаком +) кристалла, а противоположный его конец *антилогичным полюсом* (знаком –). Очень удобно употреблять эти названия для разных концов полярных векторов, но при этом, конечно, надо иметь в виду, что иногда по направлению к аналогичному концу вектора наблюдается для данной линии наибольшая величина частичных сил (для простых форм аналогичного полюса), иногда наоборот.

Очень скоро те же явления были обнаружены и для разных других веществ – иногда очень резко и ярко, как в примере турмалина, иногда же мало заметно, в телах правильной системы и в некоторых строениях гексагональной. Подобно тому как это наблюдается для гемиздрии, и здесь развивается половина плоскостей голоэдрической формы (например, для {0001} турмалина вместо двух плоскостей голоэдрического пинакоида развивается только одна плоскость). Исходя из этого наблюдения, уже Моос и его ближайшие ученики, главным образом Науман, пытались открыть какую-нибудь законность в исчислении тех или иных плоскостей, но эти теоретические попытки к 1860–1870-м годам ясно привели к совершенно ненаблюдаемым в природе многогранникам. В конце концов они вызвали у многих натуралистов мнение, что нет явления, называемого гемиморфизмом, и что наблюдаемое недоразвитие плоскостей является результатом химической структуры или случайностей роста кристаллов.

Между тем уже в 1830 г. Гессель, исходя из законов симметрии, дал полное и правильное решение вопроса и вывел все гемиморфные формы: тот же вывод в 1840-х и 1860-х годах был сделан независимо Бравэ и Гадолиным и, наконец, в 1870–1880-х годах проник в общее сознание кристаллографов.

К этому времени стало совершенно несомненным, что вещества, гемиморфные в том смысле, как это понятие было употреблено Брейтгауптом, могут встречаться только в некоторых определенных кристаллических строениях, в тесной зависимости от их элементов симметрии» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 225).

20. Создание кристаллооптики. Особенно два отдела – оптика и химическая кристаллография – достигли значительного развития. К середине XVIII столетия, главным образом под влиянием идей Ньютона, в науке закрепилось воззрение на свет как на проявление истечения материи из светящихся тел. Более правильные теории Гюйгенса (1691) о свете как волнообразном движении эфира были забыты до самого конца XVIII столетия. Только немногие отдельные ученые, главным образом в среде Петербургской академии наук, как Л. Эйлер и М.В. Ломоносов, в это время подвергали критике господствовавшие воззрения и указывали на то, что факты отвечают ближе и точнее волнообразной теории Гюйгенса. Физики решительно стояли на почве теории Ньютона, лишь немногие малооригинальные, пережившие свое время картезианцы переносили через чуждый им XVIII век идею волнообразного движения света по схеме Декарта. В среде Петербургской академии теория Гюйгенса имела своего последователя и выразителя до самого конца столетия в лице Эйлера, но Эйлер не работал в этой области, его ученики придерживались других взглядов. Петербургские академики не приняли доводов Эйлера и Ломоносова. В 1784 г., через год после смерти Эйлера в похвальном ему слове, в заседании Петербургской академии, произнесенном Фуссом, эта сторона его работ отмечается с большой осторожностью и не подчеркивается. А еще позже, в начале XIX столетия, петербургские академики одними из последних вполне признали окончательное крушение теории Ньютона и еще в 1826 г. стояли всецело на ее почве. Между тем в год смерти Эйлера уже накоплялись факты, подготовившие великую научную революцию. В этот год начал свои работы Гаюи, который вскоре указал на трудность объяснения оптических свойств кристаллов по теории Ньютона и на большую вероятность гипотезы Гюйгенса (1788). Он первый подметил факт, что тела правильной системы не дают двупреломления. В самом конце столетия в Англии начались работы Т. Юнга, который ввел идею об интерференции и в ряде работ подверг резкой критике воззрения Ньютона. Но только в 1819 г. – после того, как Френель, изучая явления интерференции поляризованного света, развил идею о поперечности колебаний эфира, – оказалось возможным приложить теорию волнообразного колебания света к объяснению всех наблюдаемых явлений⁴. Световые свойства кристаллов были выяснены чрезвычайно быстро в течение немногих лет, трудами главным образом английских и французских физиков. Оптика кристаллов сразу стала на прочную почву.

21. Работы шли в двух направлениях. С одной стороны, открывались новые явления, накоплялись аналогичные факты и эмпирически отыскивались различные классы кристаллов. Эти оптические классы кристаллов сравнивались с системами, выведенными из одних геометрических свойств. Таким чисто индуктивным путем работали как последователи Гюйгенса, так и Ньютона – Гаюи, Малюс, Био, Араго во Франции, Брюстер и Гершель в Англии. Впервые Гаюи выделил *оптически изотропные* кристаллы правильной системы, позже Бернгарди нашел *оптическую ось* в телах одноосных. Малюс открыл тела *двуосные*. Более всех выдвинулись работы талантливого экспериментатора шотландца Дэйвида Брюстера (1781–1868). Только после его

⁴ Эта идея о поперечности колебаний эфира несколько раньше (1817) была высказана Т. Юнгом.

работы стало возможным отделение двuosных и одноосных систем и отличие с оптической точки зрения тел ромбической, моноклинической и триклинической систем. Брюстер первый кладет начало (1813–1818) изучению интерференционных фигур кристаллов в сходящемся свете; одновременно с Био он открывает фигуры одноосных кристаллов, а позже один – двuosных. Эти явления сейчас же были подтверждены другими исследователями, и в 1820 г. Д. Гершель определил фигуру их для двuosных тел как лемнискату. Объяснение их на основании теории Френеля дано лишь в 1830-х годах Эри и Нейманом.

Во всех областях физики кристаллов Брюстер собрал огромное количество новых фактов, немногие из которых не вошли еще в научное сознание. И между тем до конца жизни, до 1868 г., неуклонно продолжая работать в этой области, упрямый шотландец Брюстер не признавал господствующей теории и оставался последователем теории Ньютона. Последнюю точку опоры он искал в разработке явлений свечения тел – фосфоресценции, флюоресценции и т.д., тех явлений, которые до сих пор не поддались правильному и точному объяснению с точки зрения волнообразной теории света; в этих явлениях на наших глазах в самое последнее время возродились, было, попытки объяснений с помощью старой теории истечения Ньютона.

22. Почти одновременно в 1811 г. Араго нашел в кристаллах и другое явление, лежащее в основе наших воззрений в кристаллооптике. В кварце, в пластинке, выточенной перпендикулярно вертикальной оси, он открыл *вращение* плоскости поляризации света. Явление было долго не понято и сперва детально изучено ньютонианцами, Био и Брюстером. Правильное объяснение дано позже Френелем. Наибольшее значение с точки зрения строения вещества имела открытая Д. Гершелем в 1821 г. зависимость между направлением вращения плоскости поляризации в кристаллах и их наружной формой. Гершель заметил, что правовращающие кварцы развивают правые простые формы, а левовращающие – левые. Долгое время это открытие, позже расширенное Пастером и Марбахом, оставалось совершенно в стороне от наших представлений о строении вещества, и только в последние годы выяснилось его глубокое значение и тесная связь с определенным характером симметрии кристалла*.

* «... Пастер (1848–1864) заметил, что вещества, вращающие вправо плоскость поляризации света, дают при кристаллизации многогранники, энантиоморфные с полиэдрами левых изомеров тех же соединений. Пастер уже обратил внимание на то, что такие полиэдры никогда не обладают плоскостями симметрии. Подобно кварцу, и в этих веществах (кристаллизуются в двuosных системах) оказалось возможным различить правые и левые многогранники...» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 207).

«... Еще в 1822 г. Моос доказывал возможность существования многогранников правильной системы (строение $3\lambda^2 4L^3$, тогда неизвестное), которые никогда не наблюдались в природе и должны были содержать вчетверо меньше плоскостей, чем простая форма с максимальным их количеством (сорокавосемьгранник, $\{hkl\}$). Моос восстановил форму этих простых многогранников, так называемых тетартоэдров. Нет надобности останавливаться на выводе Мооса; он основан на чисто эмпирическом обобщении Вейсса, показавшего, что некоторые полиэдры выводятся из других многогранников, если только вследствие особого строения вещества половина плоскостей этих последних не развивается в известном закономерном порядке (случаи так называемые *гемиздриш*). Рассматривая возможные случаи такого исчезания половины плоскостей, Вейсс вывел из голоэдрических форм соответствующие им гемиздриш.

В то же приблизительно время встречено и другое явление. В 1808 г. Кордые заметил разноцветность некоторых кристаллов; это свойство было скоро изучено более тщательно Брюстером и Гершелем, причем оказалось, что оно находится в тесной связи с симметрией кристалла и поляризацией света. Этими работами было положено начало учению о *плеохроизме*, некоторые явления которого пока не поддаются существующим световым теориям, так как, вероятно, зависят от резких и своеобразных влияний весомой материи на эфир.

23. Все эти работы имели чисто эмпирический характер. Открытия делались, наука развивалась и двигалась путем обсуждения вновь открываемых явлений, исходя как из верных, так и из ложных теорий. Но вскоре нашлись люди, которые сразу сумели овладеть накопившимся материалом и придать ему форму стройной и изящной научной теории. Такого рода людьми были в начале независимо друг от друга работавшие Т. Юнг и О.К. Френель. Заслуги их с точки зрения разработки принципов волнообразной теории света могут быть сравниваемы, но в оптике кристаллов Френель занимает совершенно исключительное место и теоретическое значение его работ не было ясно ни ему самому, ни ближайшим к нему поколениям. О.К. Френель (1788–1827), инженер по профессии, начал заниматься вопросами оптики случайно. В 1814 г. он, как воинствующий роялист, был отставлен от службы; свободное время он употребил на занятие наукой. Еще к началу 1815 г. он не знал, что за явление называется поляризацией света, в том же году, однако, появились уже его первые теоретические работы в 1818–1819 гг. все главные положения его теории были даны и блестяще, своеобразно разработаны, а между 1821–1823 годами выяснены основные положения теории двупреломления. Но для изучения строения вещества не столько важна математическая разработка основных положений волнообразного колебания света, как введение Френелем *теории эллипсоида* для объяснения световых явлений кристалла.

Проникнутый идеями о стремлении процессов природы выражаться в простых числах, Моос предположил возможность повторения того же явления и получения многогранников с $1/4$, $1/8$... количеством плоскостей исходной формы (*тетартоэдриа, одгоэдриа*). Работа Мооса не обратила на себя должного внимания. Лишь в 1854 г. Марбах случайно заметил, что кубические кристаллы NaClO_3 , правильной системы, вращают плоскость поляризации света, причем одни кристаллы вращают ее вправо, другие – влево на тот же угол. В отличие от веществ, изученных Пастером, эта способность в NaClO_3 свойственна только кристаллам. Открытие Марбаха обратило внимание на незадолго перед тем сделанные наблюдения Раммельсберга (1853), доказавшего, что кристаллы этого вещества не отвечают идеям гемиздрии, развитым Вейссом, и им противоречат. Исходя из наблюдений Марбаха, Науман (1855) объяснил это противоречие и доказал, что здесь встретился случай тетартоэдрии, предсказанный Моосом. По аналогии с наблюдением Гершеля он высказал предположение, что в левовращающих веществах будут встречаться одни тетартоэдры (левые), а в правых – другие, им энантиоморфные (правые). И действительно, в комбинациях, как вскоре показал Марбах, полиэдры правых и левых кристаллов NaClO_3 оказались энантиоморфными.

Это открытие имело огромное значение в истории кристаллографии. Здесь встретились с ярко выраженным случаем *научного предсказания*. Поэтому понятно, что открытие Марбаха–Раммельсберга было принято за доказательство верности идей господствовавшей в то время формальной кристаллографии и что оно в значительной мере способствовало ее упрочению. И, однако, это предсказание было сделано ощупью, путем чисто морфологического изучения внешней формы; существовавший уже в то время в учении о симметрии совершенно общий вывод энантиоморфных форм, исходя из строения вещества, остался совершенно незамеченным и непонятым современниками...» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 208).

Зачатки этих воззрений мы встречаем еще у Гюйгенса; но только после введения их Френелем в кристаллооптику выяснилось, что по всем физическим свойствам – световым, тепловым, электрическим, магнитным, упругости – твердое однородное вещество распадается на три класса, законы которых могут быть выражены шаром, эллипсоидом вращения или в общей форме эллипсоидом о трех осях. Мы знаем теперь, что это приложимо ко всем тем физическим явлениям, во время которых однородность строения твердого вещества не нарушается. Все такие явления могут быть выражены аналогичными формулами; к ним могут быть приложены все рассуждения, выведенные по аналогии с любым наиболее изученным свойством. Здесь мы встречаемся с любопытным и важным для теории познания случаем в истории науки – примером области, где законно господствует научная аналогия как могучий метод проникновения в неизведанное. С этой точки зрения история физической кристаллографии крайне важна и поучительна.

Только после этих работ Френеля правильно и окончательно выяснилось значение наружной геометрической формы кристаллов – простого выразителя одного из классов физических явлений вещества, так как кристалл по другим своим свойствам не дает и следа полиэдрического внутреннего строения. Как полиэдрическая структура кристалла, так и эллипсоидальное его строение зависит от метода работы и свойств нашего мышления, но эта истина проникает и овладевает наукой медленно, только теперь.

24. Световые явления обладают поляризацией, связанной с поперечным колебанием эфира. Эти явления поляризации, замеченные, но не понятые Бартолином и Гюйгенсом, были впервые открыты Малюсом (1808). Френель точно выяснил их тесную связь с кристаллическим строением, он указал, что кристалл оказывает резко различное сопротивление движению волн в тесной зависимости от положения к его элементам симметрии так называемой плоскости поляризации, т.е. траекторией точек светового эфира: он впервые с этой точки зрения дал теорию распространения лучей с круговой поляризацией. Как бы ни относиться к будущей судьбе теории Френеля, если даже основания его теоретических воззрений на структуру светового эфира и не верны, общее положение, которое сводит все эти явления на закон эллипсоида, т.е. дает выражение ясного и определенного математического характера, несомненно навсегда останется. К 1830-м годам работа в этой области была закончена; теоретические возражения против теории Френеля только что зарождались. Оптика кристаллов трудами Френеля достигла блестящего состояния и сразу стала рядом с наиболее обработанными частями физики, механики, кристаллографии. В ней начала господствовать дедукция. Изучение других физических явлений вскоре подтвердило общность закона эллипсоида, сперва для тепловых явлений, благодаря экспериментальным и теоретическим работам Митчерлиха (1825) и Неймана.

25. Развитие химической кристаллографии до середины XIX века. К тому времени (к 1830-м годам) выработались обобщения в другой области, в области химических свойств кристаллов, которые в начале казались более прочными, чем это представляется в настоящее время. В последние годы здесь быстро исчезли и стали сомнительными некоторые законности, которые еще не так давно казались точно и незыблемо установленными. В первую половину XIX века господствовало учение об изоморфизме; оно оказало

глубокое и разнообразное влияние в химии, кристаллографии и минералогии и вызвало много, нередко важных, работ и открытий. Дальнейшее развитие близких научных дисциплин совершенно изменило взгляд на изоморфизм, и от него остались лишь отдельные части, само основное явление получило другой облик и выражение. Однако и в эпоху господства изоморфизма существовали отдельные ученые, которые стояли особняком или составляли немногочисленную оппозицию господствующему течению; роль этих ученых нам представляется ныне совершенно иначе, чем их современниками, и в изложении научного развития мы далеко отходим в своем представлении от того, что было в сознании поколений ученых, ближайших к Митчерлиху. В этом историческом наброске химической кристаллографии я не имею в виду дать картину хода ее научного развития, изложение ошибок, опытов, проб и усилий, приведших к новой мысли в этой области; моей задачей является лишь проследить зарождение и развитие идей и воззрений, которые ныне представляются верными, живут и развиваются в современной научной среде. Я оставляю в стороне отжившие веяния и пережитые научные фазы, хотя бы они имели до сих пор последователей и сыграли крупную роль в прошлом науки.

26. В конце XVIII и в начале XIX столетий Гаюи высказал общее положение, которое долгое время определяло характер научной работы в этой области. Он исходил из верной мысли, которая более или менее ясно уже высказывалась Бойлем, Гульельмини, Ромэ де Лилем, Деместом, что *кристаллическая форма есть постоянное и неизменное свойство химического соединения*. По его мнению, кристаллическая форма выражает ясно и точно атомное строение материи. Почти одновременно с обобщением Гаюи появились работы Дальтона, быстро воспринятые французскими химиками, в кругу которых вращался Гаюи. По этим воззрениям, в формуле каждого химического соединения законным образом отражается атомистическое строение вещества. Основная идея Гаюи поэтому логически понятна. Точно так же как каждое химическое соединение выражается определенной формулой, для него неизменной, точно так же оно обладает и неизменной для него, отличной от других тел, кристаллической фигурой. И то и другое есть простое выражение его атомистического строения. Возражения против идей Гаюи вышли из круга противников Дальтона. Среди них наиболее талантливым и глубоким был один из величайших ученых этого времени сотрудник и друг Лавуазье – Клод Луи Бертолле (1748–1822). В возражениях Дальтону и его последователям Бертолле выдвинул значение растворов и других неопределенных химических соединений, явился основателем и творцом современных учений общей химии. В возражениях Гаюи в 1803 г. он впервые определенно указал: 1) на существование различных несоизмеримых кристаллических форм для одного и того же химического соединения и 2) на существование однородных кристаллов, состав которых не может быть выражен атомными формулами. Первое явление представляет то, что мы называем теперь полиморфизмом, второе – развилось в учение об изоморфных смесях, и на его исследовании сосредоточиваются надежды будущего развития механики твердого вещества.

27. Учение о полиморфизме. Развитие учения о полиморфизме привело не к тем результатам, которых ожидал Бертолле. Еще в конце XVIII столетия, в 1788 г., Клапрот открыл, что состав кальцита и арагонита выражается одной

и той же формулой, но что эти два тела кристаллографически совершенно различны. К началу XIX века они были подвергнуты многочисленным исследованиям и вызвали оживленный научный спор, продолжавшийся до 1820-х годов. В эти годы было открыто еще несколько веществ с теми же свойствами. Но только в 1821 г. молодой ученик Берцелиуса Эйльхард Митчерлих (1794–1863) в блестящих работах положил конец отрицанию факта, открыв явления полиморфизма в различных солях и в сере. Митчерлих первый указал на решающее значение температуры для получения любой полиморфной разности, но он не понял значения этого наблюдения, и все теоретические попытки объяснить явления полиморфизма, сделанные им и его многочисленными последователями, были неудачны. Полиморфные тела считались ими непонятным, редким, более или менее случайным явлением в царстве кристаллов. Однако уже к 1830-м годам относятся замечательные работы Бреславльского профессора М. Франкенгейма (1801–1869), талантливого и самостоятельного ученого, стоявшего в стороне от общего течения науки и проводившего в своих работах мысли, которых мы придерживаемся в настоящее время, но которые не оказали влияния на воззрения его времени. В этих работах Франкенгейм впервые свел явления полиморфизма на различные состояния твердого тела, указал на их зависимость от температуры, на полную (не только формальную) аналогию точек перехода с точками плавления, кипения и т.д. Уже Франкенгейм заметил, что полиморфизм есть чрезвычайно распространенное свойство тел. Он вновь придал силу идее Гаюи, утверждавшего, что для каждого химического соединения возможно только одно определенное кристаллическое строение, вводя в это воззрение поправку: при данных температуре и давлении. В развитии этих идей Франкенгейма заключается будущее нашей науки.

28. Изоморфные смеси. Бертолле одновременно обратил внимание и на другое явление в мире кристаллов, противоречившее, по его мнению, атомистической структуре химических тел, – на способность некоторых веществ образовывать так называемые *изоморфные смеси*. Это явление было уже известно ученым XVIII столетия – Моннэ, Ромэ де Лиллю, Леблану. Леблан проделал даже в этой области ряд разнообразных и чрезвычайно любопытных опытов. Но, конечно, эти наблюдения могли получить значение только после того, как формула химических соединений стала выражаться в простых атомных отношениях, т.е. в XIX столетии, после работ Дальтона. Приняв воззрение Дальтона и приложив теории новой химии к кристаллографии, Гаюи выставил положение, что каждый кристалл, подчиняющийся закону параметров, выражается определенной и неизменной атомной формулой. Против этого положения выступил Бертолле. В ряде тщательных работ – самого Бертолле и Бёдана в Париже, Фукса и Бернгарди в Германии – было неопровержимо доказано существование кристаллов, не выражаемых атомной формулой. Однако современники не приняли этих выводов, и лишь после работ Митчерлиха, в середине 1820-х годов явление изоморфных смесей вошло прочно и бесповоротно в научный обиход. Митчерлих рассматривал такие смеси как особые явления, сопровождающие «изоморфизм», т.е. близость химического состава и кристаллической формы. Он пытался свести их на особые свойства некоторых элементов, способных, как он говорил, изоморфно замещать друг друга, т.е. давать соединения почти идентичной кристаллической структуры

при замене в химической формуле одного такого элемента другим. Эта туманная и искусственная идея Митчерлиха сразу встретилась с многочисленными исключениями и в течение десятков лет вызвала бесконечный ряд попыток примерений ее с опытом и наблюдением. Несмотря на все остроумие, тонкость анализа, неизмеримый труд и огромную выдержку, столь привычные натуралистам XIX столетия, в конце концов все эти попытки оказались тщетными, и в настоящее время учение Митчерлиха медленно, с борьбой, но неудержимо отходит в область прошедшего. Оно заменяется другим воззрением, которое ставит изоморфные смеси в тесную связь с растворами. Эта идея была уже развита с необычайной прозорливостью Бертолле в его «Химической статике» почти 100 лет назад и в конце 1830-х годов, по-видимому, самостоятельно начала проявляться и проводиться в работах Франкенгейма. Но, помимо таких принципиально противоречащих им воззрений, идеи Митчерлиха и его последователей встретили множество возражений, касавшихся тех или иных высказываемых обобщений. Среди них наибольшее значение имеют возражения против мысли Митчерлиха, будто только соединения аналогичного состава могут образовывать изоморфные смеси. Впервые, также в 1830-х годах, начались многолетние работы с целью опровергнуть эту идею Митчерлиха; они производились здесь в Москве, в частной лаборатории аптеки, в свободное от тяжелого заработка время, неутомимым и замечательным исследователем русских минералов Р.И. Германом (1805–1879), заслуги которого далеко не оценены по достоинству до сих пор и ждут признания. Герман пытался заменить изоморфизм Митчерлиха не вполне удобной теорией гетерометрии, но основная мысль его – об образовании изоморфных смесей химически различными по формуле соединениями – совершенно правильна и в настоящее время все более приобретает научную почву.

29. Создание теории кристаллических строений. Таким образом, в 1830–1840-х годах везде, во всех областях кристаллографии научная мысль достигла блестящих результатов и отдельные исследователи подошли к явлениям, которые требовали синтеза, так как представляли уже тогда крупнейшие обобщения, достигнутые в кристаллографии. Пользуясь всем опытным материалом уже тогда, начиная с 1830-х годов и в ближайшее десятилетие, отдельные исследователи достигают более широких представлений, пытаются дать общую теорию строения кристаллической материи. Всех этих исследователей постигла одинаковая судьба: они были признаны долгое время спустя, много лет после смерти. Труды некоторых из них, например Гесселя, были извлечены из забвения уже тогда, когда вся сделанная ими работа была переделана учеными, стоявшими от них независимо. В области научного синтеза в кристаллографии первыми самостоятельными работниками были Делафос и его ученик Бравэ, исходившие из идей Гаюи, Гессель и Франкенгейм, независимо разрабатывавшие и продолжавшие воззрения Вейсса. В это время были впервые исследованы основные принципы симметрии, регулирующие все физические свойства кристаллов, и правильно поняты многочисленные случаи гемиморфизма, так же как гемиморфизм, который до тех пор считался чем-то случайным. Исходя из законов симметрии И.Ф. Гессель (1796–1872) в Марбурге впервые открыл среди кристаллов независимые немногие определенные классы, 32 строения, и дал ясное представление о всех возможных среди них многогранниках. Исходя из тех же принципов, им независимо

открытых несколько позже, в 1840–1850-х годах, Бравэ перенес вопрос глубже и в ясных, простых типах дал законы полиэдрического распределения молекулярных систем твердого тела*. Огюст Бравэ (1811–1863) был сперва морским офицером, потом профессором математики и астрономии. Он занимался главным образом вопросами физической географии и метеорологической оптики и случайно перешел к изучению кристаллов, при решении некоторых вопросов о кристаллизации льда, необходимых ему для объяснения кругов около солнца и луны. Он смотрел на природу глазами геометра, и это Платонове чувство природы проявилось как в одной из его первых научных работ о симметрии в растениях, так в его трудах по метеорологической оптике, в воззрениях на кристаллы. В кристаллографических работах О. Бравэ проявил необычайную ясность, изящество и глубину мысли, и его мемуары, несмотря на все новые работы в этой области, сохранили до сих пор свое значение. Ему не удалось закончить блестяще начатое дело. Потеряв вскоре единственного малолетнего сына, он думал забыть в научной работе и здесь среди усиленных занятий вдруг потерял память и через несколько лет умер в полном и мучительном сознании своего несчастья.

Ни Делафос, ни Франкенгейм не достигли таких общих результатов, как Гессель и Бравэ. Забытые в свое время работы их возродились в 1870-х годах. К этому времени в 1865 г. петербургский академик А.В. Гадолин (1828–1893) в замечательно стройной работе вывел вновь иным путем основные явления симметрии и 32 класса кристаллов; во Франции начались блестящие исследования последователя и продолжателя Бравэ – Э. Малляра. В Германии Л. Зонке (1842–1898), развивая идеи натурфилософа Винера, пытался дать теорию строения, исходя из общих законов правильного распределения в пространстве точек, без нарушения однородности, при сохранении между ними хотя бы небольших неизменных расстояний.

С тех пор за последние 20 лет теория кристаллического строения достигла чрезвычайно широкого и полного развития. Здесь появились, подобно тому как это мы видели в истории геометрической кристаллографии, многочисленные и разнообразные обработки с помощью разных приемов одних и тех же вопросов. Среди этих исследований видное место занимают работы ученика Гадолина – Е.С. Федорова, решившего вопрос в наиболее общей форме и пытающегося проложить новые дальнейшие пути в туманное будущее, исследования чистого математика Шенфлиса и работы Кюри, ученика Малляра, который в немногих, но глубоких заметках дал правильное толкование принципам и работам Бравэ. Победа теории строения кристаллов, ее развитие принадлежат нашему времени; она проникает и перерабатывает все открываемые явления. В общем основные результаты в этой области

* «Как много раз указывалось, ни в пространственных решетках, ни в существовании 32 строе- ний, ни в симметрии мы не делаем *никаких* гипотез о строении материи, стоим на прочной почве фактов. Но уже Бравэ сделал такую гипотезу и пошел дальше фактов. Он предполо- жил, что часть явлений в кристалле вызывается только массой кристаллической молекулы, не зависит от ее размеров или формы. Это проявления сцепления. Для таких явлений моле- кулу можно заменить точкой, в которой как бы сосредоточена ее масса. Совершенно так, как в явлениях тяготения имеет значение только масса тела, а не его размеры или формы. Эти атомы-точки правильно рассеяны в пространстве и образуют разнообразные пространствен- ные решетки» (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 135).

достигнуты. Здесь возможна и усиленно продолжается лишь детальная разработка частных, но влияние этих воззрений на развитие науки еще не достигло предела, и в области химической кристаллографии лежит почти не затронутое поле исследований.

В результате этих работ мы имеем полную и точную геометрическую теорию распределения кристаллических молекул в твердом теле и, пользуясь ее данными, можем смело, спокойно, свободно прилагать вычисление и расчет к миру молекул. В этом отношении теория кристаллических строений является наиболее обработанной частью молекулярной физики; к ней приближается только кинетическая теория газов, но в основе последней лежат более спорные положения. Между тем теория строения кристаллов разработана на несомненных основаниях – общих законах симметрии, векториальности свойств твердого тела, его однородности, неуничтожаемости материи.

Эта теория дает нам совершенно точные и несомненные научные представления о 32 твердых состояниях химических соединений. С жидкостью и газом надо сравнивать теперь не твердое тело вообще, а одно из 32 для него возможных состояний. В настоящее время – особенно после работ Зонке и Федорова – появились попытки различить на основании группировки атомов еще более мелкие дробления твердой материи, но эти попытки пока не привели к конкретным результатам. Эта область теоретической кристаллографии ставит перед исследователем две неразрешенные, едва затронутые задачи: 1) проверку ее детальных выводов опытом и наблюдением – коренной путь натуралиста, 2) философскую ее критику, в связи с учением о познании.

143. Федоров, имея предшественником Гесселя, поставил вопрос о строении кристалла на новую почву. Распределение точек-молекул, из которых состоит кристалл, должно быть однородно, т.е. повторяться одинаковым образом в пространстве. Поэтому задачу такого распределения точек в пространстве можно выразить иначе. Разобьем пространство на однородные участки всеми возможными способами; этим путем мы получим все расположения точек, возможные в пространстве и соответствующие однородному телу. Задачей исследования, следовательно, является разбить пространство на все отдельные многогранники, которые займут его без промежутков (т.е. пространство и будет разделено этим путем на все возможные однородные участки)⁵.

Полиэдры, обладающие такими свойствами, по отношению к пространству Федоров назвал *стереоэдрами*. Эти стереоэдры, очевидно, не располагаются строго параллельно друг другу. Например, представим пространство разбитым на участки, ограниченные тетраэдрами (рис. 1). Очевидно, тетраэдры могут заполнить пространство без промежутков, если мы будем складывать их гранями *ABC* и т.д., но при этом они не расположатся строго параллельно, т.е. одинаковые их оси не будут строго параллельны, например, L^3 ,

⁵ Совершенно те же идеи развивал в 1861–1876-х годах в многочисленных недоконченных мемуарах Бодримон. Он исходил из строения кристалла из идеальных полиэдров, заполняющих однородным образом пространство без промежутков. Эти полиэдры – *particules* – Бодримона идентичны с параллелоэдрами Федорова. Бодримон делал отсюда ряд разнообразных выводов, но математическая разработка вопроса сделана им не полно и учение о симметрии не было им ясно осознано.

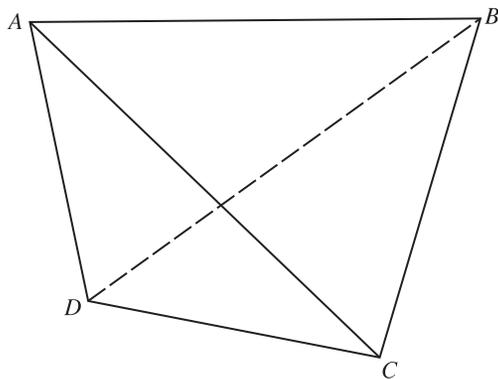


Рис. 1

выходящие в вершинах тетраэдра C и т.д.⁶ Такие стереоэдры, однако, собираются в сложные фигуры – *параллелоэдры*, которые оказываются расположенными параллельно и заполняют пространство без промежутков. Параллелоэдры ограничены всегда парами параллельных плоскостей⁷.

Получив таким образом все возможные случаи однородного деления пространства, Федоров делает гипотезу, что стереоэдр соответствует кристаллической молекуле (по идее Бравэ) вместе с окружающим ее, зависящим от нее, пространством; стереоэдры собираются в более крупные единицы – параллелоэдры, геометрические свойства которых отражаются на явлениях, которые в кристалле выражаются геометрическими поверхностями, строго параллельно расположенными в пространстве.

Изучая все геометрические свойства таких комплексов, Федоров, подобно Зонке, вводит в объяснение правильностей еще и винтовые оси симметрии, так как имеет дело с бесконечными системами стереоэдров. В конце концов он впервые приходит к тем же 230 группировкам однородного деления пространства, к которому приведены были позже воззрения Зонке Шенфлисом (Основы кристаллографии. М., 1903. С. 142–144).

83. Основы учения о симметрии древни, как геометрия. Бессознательное применение и искание правильностей в распределении предметов в пространстве, т.е. искание симметрии, привело к созданию геометрии, этой основной отрасли человеческого мышления. Искание симметрии лежало и в основе изучения очень многих физических явлений; оно видно и в морфологических исследованиях биологов. Однако здесь применялись лишь самые первоначальные понятия симметрии, которые были очевидны сами собой, не требовали никакой разработки и никакого определения. Таковы, например, представления о плоскости симметрии, т.е. о мысленной плоскости, делящей наше тело на две одинаковые части, и т.д. Учение о симметрии выделилось

⁶ При изучении параллелизма линий надо принимать во внимание возможное различие отдельных направлений одной и той же линии. Параллельные линии только тогда идентичны, когда их одинаковые направления обращены в одну и ту же сторону.

⁷ Очевидно, параллелепипедальные ячейки представляют один из случаев параллелоэдров; ясно, что они могут быть разбиты плоскостями на более простые стереоэдры, которые заполнят пространство, но не будут между собой параллельны.

как самостоятельный отдел геометрии только тогда, когда при исследовании кристаллов столкнулись с векториальностью их строения. Первые зачатки учения о симметрии (§ 16) замечаются уже у кристаллографов XVIII века; Гаюи в 1815 г. пытался эмпирически выразить некоторые ее принципы на основании встречающихся в природе случаев. Вскоре, однако, вопрос был разработан в общей форме Гесселем (1830) и Франкенгеймом (1833 и сл.). Основные теоремы симметрии находятся уже в работе Гесселя; они были выражены им в трудной, мало понятной форме и не оказали влияния на ход развития мысли в этой области. Так же мало обратили они на себя внимание и позже, когда в 1863 году Гессель, вновь переработав вопрос, привел его в более стройную систему. В это время основные принципы учения о симметрии были уже выражены в блестящих мемуарах Бравэ (1849 и сл.). Бравэ не исчерпал» явлений сложной симметрии, он воспользовался этим понятием лишь отчасти, ограничиваясь необходимыми случаями для понимания явлений кристаллографии своего времени, но он окончательно установил кристаллографию на принципах симметрии. Независимо от него к этим вопросам пришли около того же времени чистые геометры, особенно Мёбиус (1849 и сл.), главные работы которого в этой области были изданы, однако, много лет позже, в посмертном собрании его сочинений (1883–1884), и не оказали прямого влияния на разработку учения о симметрии. После Бравэ начался ряд работ кристаллографов, которые тянутся непрерывно до нашего времени. В 1867 году А.В. Гадолин разрабатывает вопрос с общей точки зрения исходя из наружной формы кристаллических многогранников; в 1866–1868 гг. Жордан (Jordan) пытается развить принципы симметрии применительно к многогранникам геометрии и к полиэдрическим распределениям точек в пространстве: в 1876 году начинаются работы Зонке, развивающего идеи Жордана по отношению к кристаллическому состоянию материи⁸ (1879–1896). Из других исследований в этой области необходимо упомянуть о трудах Э. Малляра, переработавшего, с точки зрения идей симметрии, все области кристаллографии (1877–1894), работах Е.С. Федорова (1883 и сл.), давшего самое полное и очень своеобразное развитие идей симметрии в приложении к многогранникам, многоугольникам, к полиэдрическому делению пространства. На основании изучения симметрии таких геометрических явлений Федоров строит полную теорию кристаллических строений (§ 120). Несколько позже, в 1884 г., начались работы Кюри, логически разработавшего и продолжившего идеи Бравэ. Исходя из общих идей симметрии П. Кюри, вероятно, глубже других разработал основные ее принципы – он впервые связал с симметрией многогранников симметрию других геометрических поверхностей, введя понятие об осях безразличного порядка (§ 100) и выделив симметрии конечных и бесконечных средин. В более поздней работе (1894) Кюри разработал учение о симметрии в применении к другим областям физики и указал на любопытные и важные стороны вопросов, которые открываются при такой разработке физических явлений. Наконец, в 1890-х же годах учение о симметрии было развито и с чисто математической точки зрения, главным образом в работах Шенфлиса (1891). В последние годы появились многочисленные

⁸ Первые работы Зонке в этой области были сделаны еще в 1867 г. до выхода главных мемуаров Жордана.

исследования в области учения о симметрии, главным образом в применении к кристаллографии, в трудах Миннигероде (1884 и сл.), Барлоу (1892 и сл.), Ю.В. Вульфа (1894 и сл.), Виола (1897 и сл.) и многих других. Соединенными усилиями этих лиц учение о симметрии в настоящее время достигло значительного развития и теория сильно опередила наблюдение.

30. Развитие измерительных приборов и методов вычислений. Почти одновременно с победой теории строения кристаллов во всех областях науки шла за последние 70–80 лет необыкновенно энергичная и усиленная деятельность. Одной из важнейших задач ее явилось усовершенствование и улучшение методов научной работы. Два основных прибора кристаллографии в это время достигли совершенства – гониометр и поляризационный микроскоп. Наряду с ними стали другие приспособления для исследования главным образом световых свойств кристаллов. *Гониометр*, изобретенный в 1780-х годах Каранжо, очень скоро сменился прибором более точным, основанным на законах отражения света, который был построен Волластоном в 1809 г. Прибор этот распространился чрезвычайно быстро: по-видимому, независимо от Волластона, та же идея почти в то время была приведена в исполнение Малюсом и Брюстером. В 1820-х годах Митчерлих ввел в него коллиматоры, в 1839 г. Бабине – горизонтальный круг⁹, и к середине 1880-х годов гониометр стал в высшей степени простым, точным и изящным прибором. Это один из совершеннейших аппаратов научной техники. В 1890-х годах началась разработка нового типа гониометра¹⁰, которому, очевидно, принадлежит будущее, так как он дает более удобное обозначение простых форм; однако этот так называемый *теодолитный гониометр*, почти одновременно изобретенный Федоровым, Чапским и Гольдшмидтом, далеко еще не достиг своей окончательной формы.

31. Еще быстрее шло развитие *оптических методов* исследования. Основы *поляризационного аппарата* даны в 1811 г. Малюсом (1775–1812); вскоре Брюстер и Араго придали ему довольно удобную форму, причем в начале, с 1813 г., употреблялись введенные Араго и Зеебеком турмалиновые поляризаторы. В 1828 г. Николь изобрел названную его именем призму из исландского шпата, а вскоре, в 1830-х годах, Нёренберг построил поляризационный аппарат, сохранившийся в общих чертах неизменным до настоящего времени. Тогда же создан был и прибор для измерения углов оптических осей – одно из видоизменений гониометра. Основными приборами научной работы в этой области явились, однако, микроскоп и рефрактометр. В течение XIX столетия *поляризационный микроскоп* быстро достиг блестящего развития, так как удалось вполне применить к нему все усовершенствования, выработанные биологами. Введение поляризованного света с определенной измеримой траекторией колебаний, работа в однородном свете определенной длины волн позволили придать этому прибору точность и сделать из него научный измерительный аппарат. Превращение микроскопа в измерительный прибор представляет любопытную страницу в истории человеческого мышления. В начале XIX столетия улучшение поляризационного микроскопа достигнуто главным образом трудами французских оптиков и ученых, опти-

⁹ Еще раньше аналогичным приемом пользовался Малюс (1809 г.), употребляя круг Борда.

¹⁰ Попытки такого гониометра много раньше делались Миллером.

ческими техниками Солейля, Нашэ и др.; здесь впервые появилась основная часть прибора – вращающийся столик. Позже, к концу столетия, центр улучшений в этой области перешел в Германию, главным образом в оптические институты Фюсса в Берлине и Цейса в Йене. Работа над его улучшением еще не закончена, но задача ее ясна: поляризационный микроскоп должен, подобно телескопу, сделаться измерительным прибором, позволяющим точно вычислять количественно все световые векторы и измерять их расположение в пространстве в связи с молекулярной структурой твердого тела. Другим основным прибором кристаллографа служит *рефрактометр*, измеряющий преломление света. Долгое время для этого употреблялся гониометр, но с 1878 г. Кольрауш, воспользовавшись старой идеей Волластона (1802), построил новый прибор – отраженный рефрактометр, который скоро, почти сразу, достиг значительного совершенства и развития. Таким образом, к нашему времени основные приборы кристаллооптики были выработаны, они приобрели форму, удобную для быстрой и точной текущей работы. Наконец, во второй половине XIX века выяснилась необходимость в новом приспособлении, которое в оптике кристаллов играет ту же роль, какую в некоторых отделах химии и бактериологии исполняет термостат. Кристаллы начали в это время изучать в пространствах с определенной формой лучистой энергии, т.е. *в свете одной длины волны*. В удобной для работы форме задача решена пока лишь в грубых чертах, но ясно, что легкое получение таких пространств с точно измеримой лучистой энергией является теперь главной задачей измерительной кристаллооптики. На ее достижение направлены усилия, и оно не представляет непреодолимых трудностей.

32. Наряду с улучшением основных измерительных приборов шло быстрое развитие *методов вычисления и проекции* – этих неизбежных приемов всякой научной работы в кристаллографии. Первые довольно грубые вычислительные способы были даны уже в работах Гаюи. В 1829 г. Нейман сделал крупнейший шаг в этой области, введя понятие полюсов плоскостей, т.е. заменив кристаллическую грань точкой и открыв таким образом путь для приложения к кристаллам приемов вычислений, выработанных вековым опытом астрономов. Эта идея была высказана уже <за> 20 лет до него Бернгарди, но осталась без разработки и применения. В 1830-х годах Миллер, воспользовавшись идеями Неймана, ввел в кристаллографию методы аналитической геометрии и сферической проекции. Но эти теперь наиболее употребительные приемы работы проникали в науку медленно: они окончательно вошли в жизнь через 70 лет после обобщения Неймана, в 1890-х годах. Развитие формальной кристаллографии после Вейсса вызвало огромную вычислительную работу и в конце концов привело к значительной разработке графических и математических приемов. В этом отношении должны быть отмечены работы Купфера, Квенстедта, Наумана, Леви, Ланга. Мало-помалу, однако, все исследователи перешли к принципам Неймана и приемам Миллера, еще более упрочив и улучшив их. Казалось, эта область достигла окончательной формы своего развития. Однако благодаря введению теории строения за последние 20 лет снова замечается в ней усиленная деятельность. Благодаря изменению характера задач утомительные вычисления могут быть с успехом заменены графическими приемами (работы Е.С. Федорова, Пенфильда и др.). В общем, очевидно, здесь возможны лишь усовершенствования, сокращающие время,

которое тратится на технику вычислений. Это тот же исторический процесс, который со второй половины XIX столетия наблюдается всюду в вычислительных научных дисциплинах.

33. Современное развитие и ближайшие задачи кристаллографии. 1830–1840-е годы в научной мысли в кристаллографии являются эпохой перелома. Хотя в это время основные принципы не проникли вполне в научную среду и законы симметрии были осознаны немногими исследователями, но отдельные ученые достигли пределов обобщений, которые являются наиболее широкими и теперь в этой области. Очевидно, отдельные лица должны были стремиться идти дальше. И действительно, с этого времени начинается усиленное изучение явлений, которые как тогда, так и теперь не поддаются объяснению, основанному исключительно на законах симметрии. В эту область направляется работа современной кристаллографии, и в широком развитии этих явлений лежит будущее нашей науки. Исследования идут в двух направлениях: 1) в некоторых отделах физической кристаллографии и 2) в химии кристаллов. Но, помимо этой, более или менее сознательной работы, для решения всех вопросов и для проникновения в неизведанную бесконечную область природы не следует забывать испробованную веками и основную в естествознании описательную работу, должно осуществлять стремление охватить своим сознанием все, вокруг происходящее. Это центральный нерв всей нашей работы в науке, залог всех ее успехов в будущем. Задачей кристаллографии является исследование всех без исключения твердых соединений – составление полного *кристаллографического каталога* вещества со всеми данными, какие могут быть выражены числами: с элементами многогранников, с индексами простых форм, с постоянными эллипсоидов разных свойств и т.д. Это колоссальная работа будущего. Она может быть совершена по частям только коллективной работой ученых и институтов всего мира, подобно тому как достигли своих результатов астрономы. Эта задача XX века. Но несомненно, уже во второй половине XIX столетия, главным образом с 1880-х годов, под влиянием минералогических институтов и журналов, связанных с немецкими университетами, эта работа все более и более координируется и прочное начало такого каталога твердого вещества положено (работы Раммельсберга, Дюфэ, Грота и др.). При систематическом его составлении природа откроет нам многое, что не рисуется самой пылкой научной фантазии.

34. Одновременно с этой чисто наблюдательной работой шло расширение кристаллографии опытным путем. Наиболее важно изучение явлений, которые не поддаются целиком учению о симметрии. Это подходы к дальнейшему более крупному научному синтезу. В физической кристаллографии такое исследование шло в двух областях: 1) в явлениях, связанных с молекулярными передвижениями кристалла, и 2) в свойствах твердого вещества, которые основаны на резком взаимодействии между материей и эфиром. Эти последние явления (пьезоэлектричество, плеохроизм, свечение кристаллов и т.д.) до сих пор не вышли из области эмпирических факторов и грубых обобщений; в этой области больше гипотез, чем строгих научных обобщений. Но в других явлениях мы видим ясные законности и хотя не имеем окончательных теорий, но вполне сознаем направление и ход научной мысли в ближайшем будущем. Среди этих явлений на первом месте должны быть поставлены так

называемые явления кристаллизации. Первые опыты над кристаллизацией начались еще в XVII столетии; в кругу лиц, группировавшихся в XVIII веке около Ромэ де Лиля, техника этих опытов была поставлена на значительную высоту. В конце того же столетия начал свои исследования великий неудачник Никола Леблан. Он первый дал общие способы получения кристаллических многогранников, выяснил строгую закономерность процесса кристаллизации и поставил огромное количество разнообразнейших опытов. Врач по образованию, приближенный герцога Орлеанского, Леблан незадолго до 1789 г. изобрел свой способ получения соды, произведший в конце концов своего рода революцию в технике. Но его способом воспользовались другие. Все его начинания и все его средства погибли в годы французской революции: доведенный до полной нищеты Леблан не находил ни денег, ни досуга для своих работ. После многолетних тщетных попыток кончить работу в 1802 г. Леблан издал, на частные средства (Молара) подробный план предположенных исследований, выражая полную уверенность в будущем значении этих едва начатых опытов. Через несколько лет он в отчаянии глубоким стариком окончил жизнь самоубийством (1806). В своем недоконченном наброске, в крайне редкой ныне брошюре «De la cristallotechnie», он дал основные, до сих пор верные наблюдения над кристаллизацией и установил влияние внешних условий на рост кристаллических полиэдров. Через несколько лет в том же направлении и почти по его плану начались работы талантливого французского ученого Бёдана, который точно подтвердил и развил эмпирические законы кристаллизации. Многочисленные более новые опытные исследования прибавили лишь частности. Однако расширение наших знаний было здесь достигнуто путем наблюдений. Уже Гаюи и Вейсс указывали на чрезвычайную близость веществ различных систем между собой. Гаюи даже ввел понятие о *предельных формах*, находящихся на границе двух систем. В 1820–1830-х годах Брейтгаупт, исходя из близости всех систем к правильной, пытался построить своеобразную прогрессионную теорию кристаллических тел. Эти первые замечания мало обратили на себя внимание; лишь впоследствии, после сейчас же забытых попыток Брука и Митчела, независимо от них Малляр блестящим эмпирическим анализом указал в 1884 г., что вещества всех систем под влиянием каких-то причин, более глубоких, чем симметрия, дают распределение молекул, близкое к структуре более симметричных систем, и что все тела по молекулярному строению близки к системе правильной. Все эти явления – загадочные закономерности при кристаллизации и чрезвычайное приближение всех веществ к сетке правильной системы – должны получить объяснение от одной общей причины. Она найдена в основных принципах учения об энергии и об условиях равновесия молекулярных систем. Первые зародыши воззрений этого рода для твердого вещества встречаем мы еще в конце XVIII столетия в работах до сих пор не оцененного Кулона. В середине XIX века эти идеи для кристаллизации льда зарождаются у двух оригинальных и самостоятельных физиков, стоявших вне господствующих школ, у Д. Томсона и Фарадея. Наконец, в Коннектикуте в замечательных, только ныне оцененных работах в 1876 г. У. Гиббс дает первую полную теорию кристаллизации, основанную на законах энергии. В 1885 г. независимо от Гиббса аналогичные идеи развивает Кюри. Эти идеи Гиббса и Кюри несомненно дали верное направление научной мысли; в их

развитии заключается будущее нашей науки. Они намечают обобщение более широкое и глубокое, чем учение о симметрии.

35. Другая область явлений кристаллизации – так называемые *двойниковые сростки* – обратила на себя внимание также в конце XVIII столетия. Законами двойниковых сростаний занялись кристаллографы со времен Ромэ де Лиля. Уже Вейсс указывал, что с помощью двойников кристаллы низшей симметрии дают полиэдры, приближающиеся к высшим. После Вейсса на разбор двойниковых сростаний было потрачено много труда и много остроумия. Но только после 1876 г., после работ Э. Малляра (1838–1894), указавшего на значение этих явлений в природе и на их распространенность, кристаллографы впервые поняли важность этого типа кристаллизации. Изучив многочисленные оптические аномалии, развил гипотезу об элементах псевдосимметрии, Малляр впервые объяснил и вычислил сложные многогранники высшей симметрии, полученные сростанием мельчайших полиэдров низшей. Развитие этого отдела, подобно другим явлениям роста, заключается в приложении к нему принципов энергетики и учений о равновесии механических систем.

36. Еще один отдел кристаллофизики достиг некоторого развития в XIX столетии. Это так называемые *явления вытравливания* – область исследований, едва затронутых опытом и наблюдением. Они указывают нам на правильность, какая наблюдается в ходе химических процессов, испарения, плавления, растворения, диссоциации и т.п. по разным направлениям в кристаллическом теле. Эта правильность подчиняется законам симметрии, но ими не объясняется. Явления этого рода были впервые замечены в кристаллах в первые годы XIX столетия Брюстером и позже Дэниэллем (1817). Однако они не обратили на себя внимания и были забыты. В 1855 г. их исследовал Лейдольт, но только с конца 1860-х годов, после работ Баумгауэра, эти явления получили значение в кристаллографии. До сих пор они изучаются лишь с внешней стороны и служат самым точным и важным методом для определения симметрии строения. Все попытки проникнуть в них глубже были неудачны, и очевидно, решение вопроса может быть достигнуто лишь на почве новых воззрений энергетики и физической химии.

37. Наконец, надо отметить еще одну область явлений, еще более трудную и запутанную. Это так называемые *явления скольжения*, область закономерных молекулярных передвижений без нарушения однородности вещества, происходящих путем давления, нагревания и т.п. Уже кристаллографы XVII столетия наблюдали их в исландском шпате. В начале XIX века Брюстер произвел ряд наблюдений над этими явлениями, в 1860-х годах опыты Рейша обратили на них общее внимание. Но только после того, как в 1879 г. Баумгауэр сделал удивительный опыт молекулярного передвижения кальцита под влиянием слабого давления и определил характер этих явлений как сдвига молекулярных слоев или скольжения, перед нами ясно стало глубокое теоретическое значение этих явлений. Дальнейшие исследования показали, что и здесь симметрия лишь в общих чертах определяет наблюдаемые правильности и что за пределами ее начинается область законностей, регулируемых другими принципами. И здесь будущее заключается в приложении энергетики и учений о равновесии механических систем. Изучение этих явлений особенно важно, так как путем его можно надеяться подойти к механической теории твердого вещества.

38. Хотя мы еще далеки от крупных обобщений, мы всюду в этих явлениях чувствуем приближение новых законов, перед нами ясно раскрываются достижимые широкие горизонты будущего. В этом отношении кристаллография не стоит одиноко. Во второй половине XIX века в ней своеобразно переживался тот же процесс развития, который проходил и в других отделах так называемой физики частичных сил и привел к созданию физической химии. В ней поднялись те же вопросы, подошли те же решения. Проникновение в нее учения об энергии, этого основного *credo* современного натуралиста, и широкое приложение учений о равновесии, этого нового отпрыска векового и нерушимого чувства мировой гармонии, являются в кристаллографии, как и в физической химии, основными тонами научного развития ближайшего времени. Это и понятно. Не придавая многим натурфилософским воззрениям новейшей энергетики того положительного значения, какое признают за ней Гельм или Оствальд, нельзя не считаться с той совершенно новой обработкой, какую под влиянием этих идей на наших глазах получили разнообразнейшие свойства жидкостей и газов, свойства, вполне аналогичные многим из тех, которые служат предметом изучения кристаллографии. Переработка кристаллографии под влиянием этих идей в связи с изменением, вносимым в самые эти идеи учением о симметрии, является неизбежной и важной работой ближайшего будущего. Особенно сильно должны чувствоваться эти веяния в *химической кристаллографии*, действительно, в ней теперь начинают выясняться широкие и далекие горизонты. В 1840–1850-х годах Пастер и Ладрей независимо друг от друга указали на близость формы некоторых полиморфных веществ и на принадлежность их многогранников к предельным (в смысле Гаюи) формам. Они нашли, что при полиморфных изменениях некоторые пояса плоскостей не смещаются – это тот же процесс, который является характерным признаком скольжения. С 1870-х годов, после работ Лемана и др., оказалось, что все процессы перехода полиморфных тел одно в другое аналогичны взаимным переходам жидких или газообразных веществ и что к ним приложимы все законности, известные для этих явлений в физической химии. Особенно важно распространение на кристаллы учения о фазах и применение калориметра. В этой области открывается перед нами наука будущего – термокристаллография.

39. Развитие новой химии оказало еще более значительное влияние на так называемый изоморфизм. Перед научной критикой поблекли старые теории. Из случайного признака изоморфизма изоморфные смеси приобрели первостепенное значение в кристаллографии как прямые аналоги растворам в области твердого тела. Эта старая идея Бертолле и Франкенгейма была восстановлена Вант-Гоффом в 1890 г. Изучение физических свойств этих смесей впервые привело в 1878 г. Дюфе к мнению, что некоторые их свойства аддитивны, и этим путем здесь открылась возможность предвидения и вычисления. Работа только что начинается.

В области изоморфизма, т.е. в вопросе о влиянии химического состава на кристаллическое строение, мы еще далеки от прочных обобщений. Пока выясняется только, что иногда кристаллическая структура меняется пропорционально атомному весу элементов или их групп. Закон этого изменения однако остается скрыт. Это самая трудная и самая интересная область кристаллографии, так как с ее решением связана разгадка строений твердых соедине-

ний. Вопросы дня здесь тесно подходят к нам и трудно из-за них различить будущее направление научной работы. Но и из этого краткого исторического очерка развития идей в кристаллографии ясно должно вытекать глубокое значение изучаемых в ней вопросов для нашего научного мировоззрения. Философское значение этой отрасли физики выступает еще резче и определеннее при систематическом изложении ее конкретных явлений.

341. В результате более чем вековой работы – начиная с Ромэ де Лиля, с 1784 г., кристаллографически изучено немного более 6000 соединений¹¹. Количество это ничтожно по сравнению даже с известными нам теперь твердыми продуктами химии, число которых считается десятками тысяч.

Мы не можем в настоящее время определить, какое количество из изученных 6000 соединений относится к каждому строению, так как в очень многих из них – большинстве – строение не определено точно. Дело в том, что только с 1880–1890-х годов, после окончательного упрочнения идей Гесселя–Бравэ, начали точно определять строения (классы); раньше в огромном большинстве случаев определяли только *системы*.

По отношению к этим системам получают некоторые правильности, или, вернее, особенности, имеющие для нас тем больший интерес, что они не предвидятся никакой из выставленных ныне теорий и, вероятно, обуславливаются какими-нибудь причинами, которые пока не принимаются в расчет при выводе законов и обобщений кристаллографии.

Среди всех изученных веществ к началу 1902 г. было определено¹²:

Системы	Количество					
	Минералы	Искусств. тела	Сумма	%	% на одно строение ¹³	% на одну группу ¹⁴
1. Правильная	127	202	329	5,80	1,16	5,80
2. Квадратная	49	224	273	4,82	0,60	
3. Гексагональная	116	320	436	7,69	0,63	
4. Ромбическая	210	1493	1703	30,06	10,02	81,67
5. Моноклиническая	215	2128	2343	41,36	13,79	
6. Триклиническая	46	535	581	10,26	5,13	

¹¹ В 1845 г. по подсчету венских академиков Гайдингера и др. таких веществ было известно всего около 510, в 1869 г. по Франкенгейму число это увеличилось до 1944.

¹² Цифры эти, имеющие, конечно, относительный характер, были получены следующим образом. Для минералов я воспользовался таблицами Грота (Tabellar. Uebers. d. Mineralien, 3 изд. L., 1899), которые дополнил новейшими данными текущей литературы. При этом изоморфные смеси брались отдельно только тогда, когда их растворители были различны, например FeSiO_3 и MgSiO_3 брались в расчет вместо всех авгитов ромбической системы и т.д. Для получения числа соединений искусственных (из коих были выключены тела, встречающиеся в природе) я воспользовался сводкой Раммельсберга: Handb. d. Krystallogr. Chemie I–II. 1881–1882, причем после 1881 г. дополнил ее по статьям и рефератам в «Zeitschrift für Krystallographie», кончая 35-м его томом. Конечно, такой подсчет неполон; много пропусков, особенно у Раммельсберга; но едва ли ошибка может достигать одного-двух процентов.

¹³ Эта цифра имеет исключительно схематическое значение, так как ясно, что кристаллические строения распределены неравномерно.

¹⁴ См. § 128.

342. За последние 20 лет в среднем ежегодно кристаллографически исследуется около 130–150 новых веществ; следовательно, введя поправку на два года (считая как возможные пропуски, так и работу 1902 г.), имеется в среднем к началу 1903 г. около 6000 веществ, кристаллографически изученных.

Среди них видно поразительное преобладание моноклинической системы, которая одна составляет около 42% всех встреченных веществ, а вся двусная группа достигает 80%; из числа всех 32 строений пять являются резко преобладающими.

Можно легко убедиться, что этот вывод далеко не случайный, обусловленный современным состоянием знаний, ибо, если мы ограничимся знанием 1882 г. (отчасти вопреки старому подсчету Франкенгейма в 1869 г.), мы получим в общем те же самые результаты (§ 343).

В действительности этот результат должен быть еще более резко выражен, чем это видно в данной таблице, ибо очень многие вещества правильной и одноосных систем оптически аномальны, т.е. могут состоять из сростков неделимых низшей симметрии. Это явление так обычно, что одно время Малляр, Г.Н. Вырубов и др. склонялись к идее, что вообще все изотропные и одноосные кристаллы являются лишь сростками двусных тел. И действительно, очень вероятно, что некоторые – может быть, довольно многие – из веществ, перечисленных в таблице к этим системам, в действительности должны были бы быть отнесены к двусным веществам, но нет данных, которые указывали бы на вероятность обратной ошибки.

Таким образом, как общий результат подсчета, несомненно, следует, что двусные вещества, и особенно моноклиническая система, почему-то являются при изучаемых условиях господствующими и как бы наиболее резко отвечают свойствам твердого вещества при обычных условиях нашей научной работы.

343. Можно было бы думать, что причину этого явления надо искать в химических свойствах веществ, так как преобладание двусных тел значительно менее резко выражено в минералах (всего около 29%), чем в искусственных веществах. Но как раз весьма вероятна ошибка для минералов более симметричных систем; именно для них выдвинуто представление об их строении из тонких сростков двусных веществ. Очень возможно, что, приняв такие минералы (например, гранаты, анальцимы и т.д.) действительно за двусные сростки, % минералов, действительно выкристаллизовывающихся в изотропной и одноосной группах, окажется соответствующим обычному % для искусственных химических соединений. Возможно видеть в этом для минералов даже подтверждение идей Малляра.

Другую причину можно было бы искать в иных недостатках таблицы, например в преобладании в ней хорошо кристаллизующихся веществ, почему бы то ни было исследуемых в настоящее время¹⁵. Но этому противоречит обстоятельство, что процентное отношение не изменится, если даже взять другой период истории науки; так, например, для искусственных соединений до 1882 г. (по Раммельсбергу) мы имеем для 2377 веществ:

¹⁵ Так, например, из органических соединений особенно много изучено веществ с асимметрическим углеродом, кристаллы которых представляют интерес для физика и химика и которые в огромном большинстве двусны.

		%	
Правильная сингония	124	5,21	(теперь 5,80)
Квадратная	132	5,55	(" 4,82)
Гексагональная	173	7,28	(" 7,69)
Ромбическая	747	31,42	(" 30,06)
Моноклиническая	966	40,64	(" 41,36)
Триклиническая	235	9,88	(" 10,26)

Наконец, можно было бы случайные обстоятельства, например, некоторые вещества, хорошо кристаллизующиеся, легко доступные и способные образовывать многочисленные изоморфные ряды, перевешивают чашку весов в пользу двусосных систем. Таковы, например, соли винных кислот (большей частью двусосные) или группа двойных сернокислых солей с $6\text{H}_2\text{O}$ (например, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которая дала так много для познания физических свойств кристаллов (моноклиническая) и т.д. Но в действительности наблюдается скорее влияние таких многочисленных изоморфных рядов на увеличение тел правильной системы – сернистые металлы (изоморфного ряда Fe), квасцы, шпинели и т.д. (все правильной сист.) преобладают по числу членов над другими изоморфными рядами.

344. Остается, следовательно, признать этот «факт и считаться с ним при изучении природных явлений. *Двусосные фазы твердой материи по каким-то причинам являются более устойчивыми при обычных условиях, чем остальные ее состояния, и три строения моноклинической системы сильно преобладают над всеми остальными.*

Надо, однако, заметить, что, к сожалению, таблица эта не дает нам вполне точного масштаба данного явления. Огромное большинство указанных в ней тел устойчивы при обычных условиях температуры и давления, но в нее включены и полиморфные разности тел, которые соответствуют совершенно иным термодинамическим условиям. Для правильного вывода надо было бы исключить эти полиморфные разности, не отвечающие условиям нашей обстановки. Можно, однако, убедиться, что отношения систем при этом не изменятся, так как количество таких тел едва ли достигает 200–300 и размещено оно по всем системам довольно равномерно.

Отдельные кристаллические строения вполне аналогичны жидкому и газообразному состояниям материи. Они являются соответственными фазами твердого вещества (§ 370 и сл.). Причина преобладания той или иной фазы вещества для нас до сих пор вполне загадочна, как загадочны причины, вызывающие для одного тела жидкое – при данных условиях, а для другого газообразное состояние. Любопытно, однако, отметить здесь, что из твердых состояний резко преобладает двусосная группа, как раз группа с наиболее свободными векторами, т.е., следовательно, в природе преобладают те твердые фазы материи, которые наиболее отличны от ее жидкой и газообразной фаз¹⁶.

¹⁶ Надо, однако, заметить, что этот вывод, как показали Грот (1889) и Ретгерс (1884), не может касаться всякого рода химических соединений. В простых по составу телах (например, элементах, окислах и т.д.) сильно преобладает при тех же условиях изотропная группа кристаллов и т.д. По-видимому, здесь сильно влияет химический состав вещества, но малое количество изученных тел отдельных классов химических соединений не позволяет пока делать строго научных сравнений.

74. Аморфные тела. Наше представление о кристалле не будет полным, если мы не определим точно, представляет ли кристалл единственную форму физически однородного, химически чистого твердого вещества или, помимо него, есть другие формы твердой материи. В 1830-х годах под сильным влиянием натурфилософских отголосков шеллингианства в науку проникла идея об *аморфных* твердых веществах. Уже в самом начале XIX столетия отдельные исследователи, как Глоккер, Брейтгаупт и др., полагали, что есть вещества, например, опалы, которые никогда не выделяются в кристаллах; как образно выражался на тогдашнем языке Глоккер, есть твердые массы изначально (*ursprünglich*) не кристаллические. В 1833 г. И.Н. Фукс назвал такие вещества аморфными телами и впервые резко поставил вопрос об отличии действующих в них сил по сравнению с кристаллическими веществами. По мнению Фукса (1836), есть два состояния твердого вещества – аморфное и кристаллическое; во многом это два состояния антиподов («Körper» и «Gegenkörper»); переход одного в другое аналогичен переходу полиморфных веществ. Повидимому, есть случаи, когда для некоторых соединений существует только аморфное состояние. Аморфным Фукс называл такое твердое тело, физические свойства которого совершенно одинаковы по всем направлениям, т.е. которое обладает однородностью, но не обладает векториальностью строения. Эти идеи Фукса встретили чрезвычайно удобную почву для распространения: понятие об аморфных веществах и самое слово распространились чрезвычайно быстро и скоро вошли в учебники и научное мировоззрение. Этому способствовали, с одной стороны, натурфилософские воззрения того времени, забытая ныне, но во многом любопытная и не прошедшая бесследно борьба атомистических и динамических взглядов на строение материи, которая в 1830–1840-х годах в некоторых научных кругах, главным образом Германии, была очень оживленна. Динамисты видели в аморфных телах проявление непрерывных строений твердого вещества. С другой стороны, в первой четверти XIX века многочисленные тщетные попытки кристаллизации многих веществ привели к отрицательным результатам; химики и минералоги постоянно открывали новые тела, которые не встречались в ясно выраженных кристаллических многогранниках.

75. Однако выводы Фукса сейчас же встретились с возражениями, среди которых наибольшее значение имеют работы Франкенгейма (1835–1851). Франкенгейм (1835) доказал, что многие аморфные вещества состоят из мельчайших микроскопических кристаллов, с чем согласился (1836) и Фукс, назвав их псевдоаморфными. Для других аморфных веществ Франкенгейм допустил аналогичное строение из еще более мелких кристаллических зерен, не видимых даже в микроскоп. Однако Франкенгейм не решился отнести сюда все аморфные вещества. Для некоторых (например, опалов, смол, каучука и т.д.) он предположил строение из тончайшей смеси твердых кристаллических зерен с жидкостью – аналогично строению студней, сгустков и т.п. С точки зрения Франкенгейма, аморфные тела, следовательно, не являлись однородными. Работы Франкенгейма, доказавшие существование мельчайших кристаллических зерен в некоторых веществах, раньше считавшихся аморфными однородными, значительно сократили количество однородных «аморфных» веществ. В 1850-х годах, исходя из совершенно иных идей, к тем же результатам пришел один из выдающихся теоретиков-физиков

Сен-Венан (1851 и сл.). Исследуя теорию упругих явлений в идеально изотропных твердых средах, он нашел, что эта теория неприложима к явлениям упругости в точно изученных аморфных телах – как, например, в стеклах. Наблюдаемые в них явления упругости отвечают не аморфному строению стекла, а строению его из мельчайших кристаллических зерен. Так как оптически стекло идеально изотропно и границы зерен не видны ни при каких увеличениях, надо думать, что величина его зерен очень мала, соизмерима с длиной световой волны, т.е. достигает долей микронов. При этих условиях границы между ними и явления интерференции, зависящие от поляризации света, не могут быть видны нашим глазом.

76. Однако ни работы Франкенгейма, ни теоретические изыскания Сен-Венана не привели ни к каким окончательным решениям. В последней предсмертной разработке того же вопроса Франкенгейм (1869) повторял старые данные, тогда как кругом господствовало более или менее измененное воззрение Фукса. Причиной этого отчасти являлось то, что за вычетом явно неоднородных аморфных веществ, несомненно, существовали аморфные вещества – в пределах нашего опыта – однородные, к которым воззрения Франкенгейма и Сен-Венана не могли быть приложены. Этими веществами мало занимались, когда важные работы Грэхема (Graham) (1862 и сл.) о коллоидах дали, по-видимому, учению об аморфных телах прочную почву. Грэхем доказал, что многие вещества, которые неспособны кристаллизоваться, отличаются по своим свойствам и в растворенном состоянии (таковы гидраты окисей кремния, алюминия, железа, белка, клей и т.д.). Он называл такие тела *коллоидами*. Коллоиды отличаются чрезвычайно слабовыраженной способностью к диффузии, их растворы могут быть неоднородны, а представляют взмученные эмульсии жидких или твердых тел. Коллоиды способны давать *студни*, и этот процесс во многом являлся аналогичным процессу кристаллизации. Работы Грэхема оказали чрезвычайно глубокое и важное влияние на развитие этого отдела знания, и вначале им придали большее значение, чем теперь, так как казалось, что они провели резкую грань между веществами, способными и неспособными кристаллизоваться: растворы одних были способны к диализу через перепонки (кристаллоиды), а других этой способностью не обладали (коллоиды). Открытие осадочных перепонок, которые оказались непроницаемыми для некоторых кристаллоидов, ясная, хотя и медленная способность к кристаллизации многих коллоидов и т.п. довольно быстро сгладили первоначально резкую грань.

77. Состояние наших знаний в это время – в середине 1870-х годов – видно из различных разработок вопроса об аморфном и кристаллическом состоянии, сделанных независимо и почти одновременно А. Кнопом (1876) и Н.Н. Любавиным (1876). Оба исследователя считают аморфные тела существенно отличными от кристаллических, причем Любавин полагаем, что аморфность есть одно из проявлений физической изомерии. По его мнению, аморфное состояние является более простым и более активным, чем кристаллическое вещество (переход из него в кристаллическое часто совершается с выделением энергии). Главными отличиями аморфных тел от кристаллических – настолько они вытекают из эмпирических данных – являются по сводке Кнопа и Любавина следующие: 1) аморфные модификации имеют меньший удельный вес, чем кристаллические (так, например, кристаллический Sb_2S_3 ...

4,75, аморфный 4,15); 2) они легче разложимы и растворимы; 3) легче плавки; 4) обладают большей скрытой теплотой; 5) при их превращении в кристаллическое состояние выделяется теплота; 6) их растворы относятся к диализу совершенно иначе, чем растворы тел кристаллических; 7) они обладают меньшей твердостью. Оставляя некоторые исключения, которые должны, вероятно, получить иное объяснение, в общем эти эмпирические обобщения сохраняют свою силу до сих пор. К ним можно присоединить еще способность растворов аморфных веществ давать студни, переход которых в так называемое твердое аморфное состояние совершенно незаметен и постепенен. Очень часто переход аморфного «твердого» тела в жидкое до такой степени постепенен, что оно не обладает неизменной точкой плавления. Чрезвычайно характерной особенностью аморфных тел является непрерывная изменчивость их свойств; есть как бы *ряд* различных по свойствам аморфных тел и нет в них точно и ясно определенных и уловимых признаков (например, различные формы AgCl, крахмалов, аморфного угля и т.п.). Мы имеем в этих телах как бы остановившиеся стадии какого-то процесса постепенного перехода кристаллического тела в жидкость. Причина этих изменений может только отчасти заключаться в неполной однородности данных тел.

78. Среди этих признаков наибольшее значение имеют ясно констатированная меньшая величина удельного веса и тепловые эффекты, связанные с переходом аморфных тел в кристаллические (выделение тепла). Принимая теорию Франкенгейма, пришлось бы для таких аморфных тел допустить строение из зерен иной неизвестной полиморфной разности или признать их за студни с переохлажденной жидкостью. И то и другое воззрение не имеет пока под собой достаточно прочной экспериментальной почвы.

В общем вопрос замер на таком неопределенном решении. Между тем мало-помалу накапливались данные, которые приводили к другому – надо надеяться, окончательному – решению вопроса. Исследования твердых веществ, связанные с их упругими свойствами, с полной несомненностью подтвердили выводы Сен-Венана. В этом отношении прямые указания даны работами Фойгта (1889–1890) и Кельвина (1889). Кельвин пришел к заключению, что физические свойства твердых веществ, поскольку они точно изучены, во всех случаях приводят к заключению, что твердое вещество или обладает векториальностью, или состоит из зерен такого строения. Аморфные тела или должны быть составлены из мельчайших кристаллических неделимых, или не принадлежать к классу твердых тел. В то же время и исследование кристаллической структуры вещества заставило подойти к тому же результату с другой стороны. Теория кристаллического вещества в настоящее время построена на самых общих положениях, связанных с однородностью вещества; при развитии этих общих принципов среди выведенных классов твердых тел нет места аморфным твердым телам. Следовательно, и с точки зрения кристаллографа, кристаллическое вещество является единственной формой однородного твердого тела, однородное изотропное тело никогда не будет твердым веществом (Вернадский, 1894).

79. К середине и к концу 1890-х годов и среди кристаллографов (например, Леман, 1888, Грот, 1895) и физиков (Нернст, 1901) начинает все более и более выясняться некоторое сомнение в существовании аморфного твердого вещества. Правда, оно не высказывается ясно и определенно. Наконец,

в 1896 г. начинаются работы Таммана, которые, по-видимому, решают вопрос с другой стороны. Тамман возвращается к старинной идее, которая не раз высказывалась другими, но которую он впервые прочно подтвердил своими многолетними работами (1896–1902). Еще Фукс (1836) указывал, что по многим свойствам аморфные тела можно было бы называть *жидкостями*, если бы в этом заключении не было *contradictio in adjecto*. К этой мысли вернулся Тамман, который в ряде теоретических и экспериментальных работ доказал, что некоторые аморфные тела надо рассматривать как жидкости с очень большим внутренним трением, как переохлажденные жидкости. Признаками таких аморфных тел являются: 1) отсутствие скрытой теплоты плавления (например, селена, по наблюдениям Гитторфа, 1851); 2) совершенно постепенное изменение вязкости при переходе аморфного тела в жидкость; 3) постепенное изменение, *без всяких скачков*, всех их свойств при переходе нагреванием в жидкость; 4) подобно жидкостям, они имеют больший удельный объем и теплоемкость, чем это известно для твердых тел; 5) точка плавления кристаллической разности того же тела всегда лежит выше точки размягчения аморфного вещества и т.д. Таких аморфных тел относительно немного. К работам Таммана я вернусь подробнее в главе о полиморфизме. Аморфное тело и жидкость представляют, следовательно, одну и ту же *фазу* в химических равновесиях и в этом отношении отделяются от различных состояний твердого кристаллического вещества.

80. Не вдаваясь пока ни в какие дальнейшие разъяснения, так как к этим работам нам придется еще раз вернуться в главе о полиморфизме, можно следующим образом резюмировать современное состояние вопроса. Кристалл является единственной возможной формой однородного твердого состояния материи. То, что называется аморфным твердым телом, представляет или 1) чрезвычайно тонкую смесь мельчайших кристаллических неделимых (стекла, опалы и т.д.), или 2) тонкие *студни*, т.е. смеси жидкости с твердым кристаллическим веществом (например, каучук), или 3) однородные жидкости, находящиеся как бы в переохлажденном состоянии, но обладающие очень большим коэффициентом трения (например, бетол, селен и пр.).

Ввиду такого состояния этого вопроса в современной науке понятно, следовательно, что кристалл приобретает в глазах исследователя совершенно иное значение, чем это было раньше. С жидкостью и газами может сравниваться только кристалл, только различные его строения.

81. (Величина кристаллической частицы). Необходимо обратить внимание еще на одну область явлений. Очень часто приходится слышать и читать в различных работах по физике, химии и кристаллографии, что частица твердого тела чрезвычайно велика по сравнению с газообразной и жидкой частицей того же самого химического соединения. Без достаточной проверки это убеждение проникло в настоящее время в обычное научное мировоззрение. Однако оно зиждется не на данных опыта или наблюдения, а на натурфилософских идеях первой половины XIX столетия. В настоящее время здесь ясно намечается процесс разрушения этих старинных, непроверенных идей и воззрений.

В действительности, величина частицы твердого вещества – кристалла – нам неизвестна. В последние годы, с начала 1890-х годов, под влиянием теоретических работ Нернста (1891) и Вант-Гоффа (1890) делаются многочис-

ленные попытки определить величину кристаллической молекулы. Попытки эти пока не дали вполне определенных несомненных результатов. Однако нельзя оставить без внимания, что все такие попытки Фокка (1897), Вюрфеля (1896) и др. приводят к однообразному заключению; из этих работ вытекает, что частица кристаллического тела весьма невелика, она равна величине газообразной молекулы или вдвое более.

Все эти попытки определения относительной величины кристаллической частицы основаны на учении о твердых растворах и изоморфных солях, и я в соответственной главе еще вернусь к изложению достигнутых здесь результатов.

Необходимо только отметить, что в настоящее время нельзя уже связывать представление о твердом веществе с представлением о большой частице. Его свойства обуславливаются не относительной величиной молекулы, а своеобразным распределением в нем гомологических точек и различными свойствами и группировкой векторов в молекуле. Для одной и той же величины молекулы можно представить себе определенное количество различных случаев такого векториального строения. Векториальность структуры является единственным характерным признаком твердого состояния материи.

117. Жидкие кристаллы. В последние годы, однако, выдвинулись еще явления, которые на первый взгляд стремятся расширить область кристаллических строений с другой стороны. В 1888 г. Рейнитцер, исследуя бензойнокислый холестерил, заметил, что это химически однородное вещество как бы имеет две точки плавления ($145,5^\circ$ и 178°C); из них при одной оно переходит из твердого состояния в мутную жидкость, а при другой – из мутной жидкости в жидкость прозрачную. В то же время, исследуя мельчайшие капли мутной жидкости (между $145\text{--}178^\circ$) под микроскопом, Леман убедился, что эти капли по оптическим свойствам аналогичны сросткам кристаллов (так называемым сферокристаллам), т.е. обладают векториальностью строения. Оказалось, что многие другие производные холестерила (уксуснокислый холестерил и др.) и гидроцератина обладают аналогичными свойствами. Через два года Гаттерман получил ряд азосоединений, которые еще резче показывают те же явления. Эти вещества – *p*-азоксифенетол и *p*-азоксианизол – были тогда же изучены Леманом (1890 г.) Все эти вещества давали в определенных интервалах температур две различные жидкости, из которых одна (при более высокой температуре) являлась изотропной, однородной, обыкновенной жидкостью, другая же резко отличалась тем, что с оптической точки зрения несомненно была анизотропна. Капли этой жидкости при изучении под микроскопом показывали оптические явления, свойственные кристаллическим сросткам, сферокристаллам. Эта анизотропная мутная жидкость была названа *кристаллической жидкостью*. Так, например, *p*-азоксифенетол при $134,5^\circ$ переходит в кристаллическую жидкость, а эта последняя при $165,2^\circ$ дает обыкновенную жидкость. С тех пор многочисленные работы – Шенка (1897–1901), Квинке (1894), Абега (1899), Гулетта (1899), Шнейдера (1899–1900), Ауверса (1901), самого Лемана (1890–1900) и др. – дали нам в руки богатейший материал для изучения физических свойств этих своеобразных тел. Из этих работ с несомненностью вытекает жидкий или иногда полужидкий характер этих тел в тех интервалах температур, при которых он существует. Так, их внутреннее трение аналогично (по опытам Шенка) внутреннему

трению обычных жидкостей, например, вязкость *p*-азоксианизола очень близка к вязкости высших алкоголей (например, пропилового) и т.д. Они поднимаются в капиллярах (Квинке), легко растворяют посторонние, самые разнообразные тела, и при этом точка их плавления (переход в обычную жидкость) может быть значительно понижена (например, опыты Шенбека для бензонитроксилого холестерина). Точки их перехода в обычную жидкость обладают свойствами точек плавления: при этих точках меняются их свойства – оптические, удельный вес, вязкость. Эти изменения незаметны только для некоторых свойств, например, для электрических констант (наблюдения Абега для *p*-азоксианизола), для поверхностного натяжения (Шенк). Влияние давления на эту точку перехода аналогично его влиянию на точку плавления. Такой *переход совершается с тепловыми эффектами и т.д.* Все эти явления вполне напоминают взаимные превращения полиморфных веществ или переходы какого-нибудь химического вещества из жидкой или газообразной фазы в твердую или друг в друга.

118. Несмотря, однако, на все эти факты, мы встречаемся здесь с данными, которые ставят резкую границу между жидкостями, кристаллами и «кристаллическими жидкостями». Эти *кристаллические жидкости не обладают полной однородностью*. Уже, как заметил Леман (1890 г.), капли дают оптические явления, свойственные не цельным кристаллам, а кристаллическим сросткам, причем их отдельные кристаллические неделимые достигают чрезвычайно малой величины. Его позднейшие работы (1900 г.) над влиянием магнетизма на эти капли, над разнообразными их деформациями при нагревании, сдавливании и т.п. безусловно ясно определили их физическую неоднородность, их строение как бы из тончайших пленок, рассеянных в массе, обладающей другими свойствами. Теоретическое значение неполной однородности таких капель было выдвинуто вскоре же после открытия Лемана – Ю.В. Вульфом (1892 г.) и Квинке (1894 г.). Последний предположил, что кристаллические жидкости по строению аналогичны жидкостям, в которых рассеяно очень много мельчайших, действующих на поляризованный свет кристалликов. Такие образования получаются, например, в пленках, какие дают на поверхности водные растворы олеиновокислых солей, миелиновые пленки и т.п. Это воззрение Квинке дает объяснение целому ряду явлений, однако характер точки перехода из кристаллической жидкости в обыкновенную жидкость с трудом может быть согласован с этой теорией. Некоторые из таких кристаллических жидкостей, например, *p*-азоксианизол, даже более подвижны, чем соответствующая им изотропная жидкая фаза. Это непонятно с точки зрения идей Квинке. Еще меньше отвечают факты другому воззрению на кристаллические жидкости, выдвинутому Оствальдом (1894 г.). По его мнению, это – твердые тела, находящиеся вблизи своей критической точки, при переходе в жидкость. Исследования Гулетта (1899 г.) над действием давления на точку плавления дали результаты, решительно несогласные с этим воззрением.

119. Во всяком случае, *неоднородность капель и, следовательно, всей массы кристаллической жидкости находится вне сомнений*. Леман пытался объяснить ее, отнеся кристаллические жидкости к кристаллам с чрезвычайно малой вязкостью, с малым внутренним трением. Уже под влиянием тяготения или поверхностного натяжения такие кристаллы деформируются, и вместо

полиэдрических многогранников получают шарообразные капли. Нечто аналогичное мы не раз увидим в явлениях кристаллизации (см. ниже). Однако это предположение не может объяснить характерных оптических свойств кристаллических жидкостей: эти свойства указывают с несомненностью, что капли кристаллических жидкостей состоят из агрегатов каких-то мельчайших телец, обладающих однородностью. Такая структура может получиться только при однородных деформациях кристалла, при явлениях скольжения, и действительно, здесь мы наблюдаем близкие случаи при деформациях мягких кристаллов (см. главу о скольжении).

Строение однородных элементов кристаллических жидкостей, тех тончайших зерен или волокон, из которых они состоят, нам совершенно неизвестно. Даже их жидкая природа не доказана. Между тем с изотропной жидкостью (физически однородной) можно сравнивать только однородные тела – зерна твердого тела (кристаллы), газы (§ 48). Следовательно, с ней можно было бы сравнивать только эти мельчайшие элементы кристаллической жидкости. В настоящее время изучая кристаллические жидкости, мы исследуем лишь своеобразные скопления однородных элементов, получаем суммарное впечатление о свойствах тела (подобно тому что известно для аморфных веществ и кристаллических сростков), и, очевидно, сравнение таких веществ с однородными изотропными жидкостями или кристаллами логически неверно и не может привести к правильным выводам¹⁷. Это сравнение еще менее возможно потому, что полная однородность – даже физическая – таких жидкостей недоказана, и, может быть, здесь, в этих мутных средах мы имеем смеси разных веществ, аналогичные тончайшим эмульсиям.

Как бы ни решился этот последний вопрос, неоднородность строения «кристаллических жидкостей» с точки зрения векториальных свойств

¹⁷ Исследователи, допускающие такое сравнение, исходят из других соображений. Так, Леман (1900 г.) вполне признает неоднородность исследуемых им капель, но он – на основании чисто теоретических соображений – не признает однородности кристалла, и в этом отношении его взгляды стоят довольно одиноко в современной кристаллографии. В своих работах он соединяет вместе и рассматривает как сростки кристаллов, так и отдельные кристаллические многогранники и не делает различия между неизбежной неоднородностью *кристаллического тела* вследствие появления на его поверхности наружного слоя, обладающего иными свойствами, чем его внутренние слои (аналогично тому, что наблюдается и для жидкости – при ее полной однородности ее поверхностный слой всегда изменен), и полной однородностью *внутреннего строения* всякого кристалла. С точки зрения Лемана, все твердые тела неоднородны, и он рассматривает главным образом проявления такой неоднородности, т.е. явления, аналогичные капиллярным. Но внутренние части кристалла по отношению ко многим явлениям обладают полной однородностью; область таких однородных веществ оставлена Леманом без внимания. Другие исследователи, допускающие самостоятельное существование кристаллических жидкостей, например Бакхёйс Розебом (1901 г.), настаивают на однородности кристаллических жидкостей, но понимают однородность не в смысле совпадения всех параллельных векторов (§ 47), а в том смысле, что это субстанции одной фазы (противоположно взглядам Квинке), химически чистые, в которых есть «направляющая кристаллическая сила» (Richtungskraft). К сожалению, до сих пор нет ни одного наблюдения над явлениями однородных – в кристаллографическом смысле – элементов кристаллической жидкости, и указания Розебома на однородность кристаллических жидкостей не дают нам права сравнивать их с кристаллом. Сам Розебом не видит возможности относить их к жидкостям, а сближает их с кристаллами, называет «текучими» кристаллами, так как они резко отличаются от всех известных жидких полимеров или тавтомеров, так как не могут однородно смешиваться со своей жидкой фазой.

несомненна. Но каково строение их мельчайших кристаллических элементов? Представляют ли они вполне твердые кристаллики или жидкие волокна анизотропного строения? Это для нас до сих пор полная загадка, так как пока не удалось их выделить, вырастить или получить в значительных размерах. Но, как бы ни решался этот вопрос, они, во всяком случае, должны найти место среди тех 32 кристаллических строений, которые рассмотрены в предыдущих параграфах, ибо эти кристаллические строения выведены из общих принципов, которые неизбежно существуют и для мельчайших частей однородной жидкости. Если дальнейшие исследования укажут, что эти видимые элементы кристаллических жидкостей тверды, они будут отнесены к кристаллам, измененным благодаря скольжению (см. ниже), очень легко происходящему, по разнообразным направлениям. Если же эти элементы окажутся жидкими, придется расширить понятие о кристаллическом состоянии материи и не считать его характерным только для твердого тела. Этому последнего взгляда держатся некоторые исследователи материи, например, Б. Розебом (1901 г.), видящие различие между однородным твердым и жидким телом не в присутствии или отсутствии векториальности строения. Но факты в их современном состоянии не позволяют делать такого вывода.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ (1900 г.)*

Образование простого кристаллического многогранника далеко не происходит ясным несложным путем. Каждый многогранник является результатом сложных процессов, которые до сих пор далеко не выяснены. В общем работы главным образом были направлены на изучение явлений, происходящих в растворе, главным образом даже в водных растворах, но несомненно, что кристаллы, образованные другим путем, указывают на существование вполне аналогичных данным явлений. Благодаря большой сложности наблюдаемых явлений и их далеко не полной изученности изложение этого отдела неизбежно будет носить отрывочный характер.

Первые наблюдения над кристаллизацией были сделаны очень давно, и уже в XVII столетии, Стенон (1667) попытался изложить основной закон кристаллизации – именно, что *рост кристалла происходит простым наложением частиц*, так что наклон гранных плоскостей при этом не меняется. В самом конце XVII столетия этот вывод Стенона был проверен опытным путем Левенгуком и Гульельмини. Гульельмини делал многочисленные опыты над получением кристаллов, но никаких других обобщений он не мог вывести. В течение XVIII столетия эти опыты повторялись не раз, и с этой точки зрения любопытны исследования Руэля, который указал, что для получения хороших больших кристаллов необходимо достижение известного покоя медленного роста, и первый наблюдал изменение формы выделявшегося многогранника под влиянием изменений свойств среды – так он наблюдал уже влияние мочевины на появление плоскостей октаэдра в кристаллах

* Печатается по тексту книги: *Вернадский В.И. Избранные труды: Кристаллография* / Под ред. В.С. Урусова. М.: Наука, 1988.

NaCl и т.д. В течение XVIII столетия очень многие наблюдатели указывали на появление древовидных, скелетообразных форм кристаллов и опыты получения некоторых таких случаев производили большую сенсацию. Отдельные наблюдения такого рода и некоторые правила получения хороших кристаллов были даны Ромэ де Лилем (1772–1783), который собрал прекрасную коллекцию искусственных кристаллов и отчасти на ней установил найденные законности. К этому же времени относятся работы Лавуазье, который опытами доказал, что кристаллы не оказывают видного ориентирующего влияния на окружающие кристаллы на заметном расстоянии и такое влияние заметно только при непосредственном соприкосновении. В течение конца XVIII и начала XIX столетия это обобщение многим возбуждало сомнение, пока Франкенгейм новыми опытами не подтвердил правильность вывода Лавуазье. В самом начале XIX века начались замечательные работы Никола Леблана, который впервые пытался выработать общие методы получения хорошо образованных многогранников. В своем сочинении «Cristallotechnie» (1804) он свел все имеющиеся наблюдения и указал на общие приемы получения больших кристаллов. Леблан уже наблюдал (?) существование в кристаллизационной среде потоков жидкости разной плотности, dorастание нарушенных и неправильно изуродованных кристаллов в цельный и полный многогранник, влияние температуры и формы сосуда на получающийся кристалл – dorастание кристаллов одного вещества (калийных квасцов) в растворе другого (хромовых квасцов), поедание большими кристаллами маленьких и т.д. В начале XIX столетия накопилось колоссальное количество относящихся сюда наблюдений, которые, к сожалению, никогда не были сведены в одно целое и обработаны с точки зрения одной общей идеи. Делались многочисленные опыты над влиянием температуры, сосуда, давления, электричества, подмесей и т.п. на растущий кристалл. С этой точки зрения особенно важны в это время работы Бёдана и Франкенгейма. Бёдан первый наблюдал образование пойкилитических структур при кристаллизации и образование изоморфных смесей. Повторив и расширив опыты Леблана, он дал целый ряд правил для получения больших хорошо образованных форм. Его работы остались недоконченными. Точно так же остались незаконченными работы Франкенгейма. Из его наблюдений особенно важны указания на образование кристаллов из пересыщенных капель жидкости, раньше замеченное Линком (1935), и на разжижение раствора вокруг растущего кристалла. Он впервые ясно указал, что образование кристалла представляет сложный процесс, как бы сложную систему, которая стремится к известному определенному состоянию равновесия. Особенно ясно это сказалось в работах Франкенгейма над кристаллизацией вещества, способного выделяться в нескольких полиморфных разностях. Франкенгейм указал, что в начале появляются одни полиморфные разности, которые позже растворяются и дают начало новым полиморфным разностям и т.д. Нередко вновь образующийся кристалл получается благодаря молекулярной перегруппировке в готовом кристалле старого, что, очевидно, влияет на его форму, и т.д. Франкенгейму же принадлежат первые наблюдения над правильным нарастанием кристаллов на твердые, ранее образованные кристаллические вещества. Работы Франкенгейма были частью опубликованы в 1850–1860-х годах. В это время начались замечательные, мало оцененные до сих пор работы А. Скакки, которые впервые точно доказали, что простое

представление о росте кристалла оппозицией является неверным. Эти работы тянулись в течение 20 с лишком лет и собрали огромное количество материала, который до сих пор недостаточно освещен руководящими идеями. Скакки впервые опытами доказал, что вырастающий кристалл является сложной машиной, отдельные части которой координируются и собираются в связи с общим принципом симметрии, лежащим в основе его образования. Некоторые основные положения Скакки, переведенные на наш современный язык, в связи с учениями физической химии, заслуживают полного внимания и стоят далеко впереди ныне господствующих в этой области знаний. Прямого влияния работы Скакки, написанные по-итальянски в изданиях Неаполитанской академии, не имели. Почти одновременно начались многочисленные наблюдения явлений кристаллизации под микроскопом, главным образом под влиянием поднятых Фогельзангом (1868) натурфилософских воззрений над ростом кристаллов. Хотя воззрения Фогельзанга оказались неверными, указанные им, Беренсом и петрографами и другие своеобразные формы *мелких* кристаллов (кристаллитов) несомненно верны, и их существование имеет огромное теоретическое значение.

В 1850–1860-х годах наблюдения ботаников над ростом клеточной оболочки указали (Радлькофер) на ряд случаев, где микроскопические кристаллы (белковых и других сложных веществ) образуются явно не наложением вещества снаружи, а процесс роста более сложный, имеющий аналогию с ростом алейрона, крахмальных зерен и т.п. В связи с этими наблюдениями относятся любопытные опыты Лавалея и Лекок де Буабодрана над явлениями растворения, происходящими при росте кристаллов, служащие дополнением к опытам Скакки, и наблюдения Жернеза над ростом кристаллов из пересыщенных капель и разрушением полиморфных разностей, над значением для кристаллизации кристаллов зародышей, продолжившие и точнее определившие наблюдения Франкенгейма. Из изучения явлений кристаллизации под микроскопом вырос микроскопический анализ химических элементов.

Почти одновременно с таким изучением кристаллизации опытным путем шло выяснение ее законностей путем развития наблюдения готовых кристаллических многогранников, их морфологии. Наблюдения в этом направлении шли из двух основных идей кристаллографии: с одной стороны, последователи Гаюи искали в природе подтверждения существования мелких многогранников, из которых путем параллельного срастания, по мнению Гаюи, состоят крупные готовые многогранники. Значительное количество таких случаев было уже указано Гаюи. С другой стороны, последователи динамических воззрений Вейсса пытались найти доказательство существования кристаллических осей в структуре кристаллов. Эти два течения были соединены в работах одного из очень своеобразных кристаллографов – Кнопфа и позднее развиты Гиршвальдом и Задебеком, который на массе примеров развил идеи строения кристаллов из субиндивидов и развил понятие о тектонических осях. В общем собранный Задебеком материал стоит наряду с опытными данными Скакки в основе наших современных знаний о кристаллизации. Почти одновременно с переработкой этих явлений Кнопфом, Гиршвальдом, Задебеком стоят исследования Ерофеева, который ввел в представление о кристалле явление так называемого *скупивания*, т.е. не вполне параллельного срастания индивидуумов. Ерофеев пытался объяснить таким скупиванием отклонения

плоскостей от параллелизма и колебание величин физических свойств кристалла. Обобщающие работы Задебека вышли в 1876 г. К этому же времени скопились многочисленные наблюдения над неправильностями наружного развития кристаллических многогранников, явно противоречащие их представлению, как составленных из идеально правильных тел геометрии. Эти наблюдения были даны частью опытным путем Скакки, частью достигнуты описанием отдельных случаев в природе, сделанных Шарфом, Б. Кнопфом, Фольгером. Многие из этих явлений, точно описанных, в настоящее время должны иметь известное значение при теоретическом изучении формы кристалла. Другие являются указателями образований сложных многогранников – 2-го типа роста кристаллов. В конце 1870-х годов начались работы Лемана, который в значительной степени проверил и доказал правильность наблюдений своих предшественников и доставил огромное количество нового материала, сделанного главным образом наблюдением под микроскопом. Совершенно новым и очень важным его указанием служит точное выяснение значения при росте кристаллов *кристаллизационных токов*, которым он придавал первенствующее значение, но объяснил, как мы увидим, не вполне правильно. Наконец в середине 1880-х годов почти одновременно Кюри и Ливен сделали попытку объяснить образование кристаллов исходя из идей энергетики. С тех пор начались многочисленные теоретические и экспериментальные работы, непрерывно идущие до сих пор и которые несомненно приведут нас к окончательному выяснению этого сложного явления. Среди этих работ надо указать на работы немецких исследователей, Лемана, Оствальда, Шенка, русских – Таммана, Вульфа, Вейберга, Орлова, Лури, Скрицкого, Алекса-та и др., французских, голландца Ретгерса.

* Речь, произнесенная в Клубе научных работников 19 ноября 1927 г. (Природа. 1928. № 1. С. 21–40).

СТАТЬИ И ЗАМЕТКИ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В XVII СТОЛЕТИИ*

История развития знания известна нам только в самых общих чертах. Даже картина этого развития во многом неверна и основана на быстрых, случайных обобщениях. Ни общие законности, которые могут быть подмечены в ходе этой истории, ни связь развития знания с общим состоянием мысли, культуры и интересов периода совершенно неясны и непонятны. Внезапные остановки в этом развитии и столь же быстрые – в течение немногих лет – движения мысли вперед кажутся нам чем-то случайным, не подверженным никаким уловимым причинам. Как, в самом деле, уловить причины появления близких талантов приблизительно в близкое время и последующий за их появлением упадок? Великие художники, музыканты, ученые появлялись плеядами, и надолго после – иногда, может быть, навсегда – иссякала в этой области работа и движение человеческого духа. Стоит вспомнить философов почти современников – Гоббса, Декарта, Спинозу, Лейбница; художников – Леонардо да Винчи, Рафаэля, Микеланджело Буонарроти и т.д., и т.д. Есть ли в этом на первый взгляд хаотичном и непонятном явлении правильности? Чем регулируются законы развития человеческого духа? Едва ли можно свести объяснение этих явлений к влиянию среды и внешних причин, так как среда и эти внешние причины в конце концов сведутся к тем же самым проявлениям личного гения.

Решить эту задачу мы теперь не можем, но важно ее констатировать и особенно любопытно выяснить один факт, который нередко сопровождает подобного рода явления. После более или менее продолжительного упадка через некоторое время – иногда в другой стране и другой обстановке – вновь является плеяда талантливых людей, которая частью продолжает, частью вновь независимо переделывает забытую или искаженную работу своих предшественников...

Один из очень ярких примеров такого явления я имею намерение разработать в этом очерке. В истории кристаллографии XVII столетия мы видим непрерывный рост, приведший почти ко всем обобщениям, теперь известным, тесно связанный с философским мировоззрением того времени. Глубоко талантливые люди, явившиеся вождями человеческой мысли – Кеплер, Декарт, Гассенди, Бойль, Гюйгенс и др., взяли вопросы в свои руки, продумали их, двинули вперед и передали потомкам. В их работе и работе шедших с ними

* Набросок вступления в книге «Основы кристаллографии» (1903 г.). Впервые опубликован в книге «Избранные труды по истории науки» (М.: Наука, 1981. С. 188–190).

рука об руку ученых с менее смелой мыслью мы видим ясно развитой целую область человеческого знания, которая как-то внезапно, быстро и бесследно исчезла из науки и обихода, прошла бесследно в истории развития, и в конце XVIII столетия началось новое, более трудное завоевание давно известного, которое закончилось на наших глазах. И, можно сказать, значение кристаллографии для общего мировоззрения, ясно, сильно и глубоко внушенное учеными XVII столетия, было совсем потеряно и должно быть еще (раз вновь) добыто. Работа ученых XVII столетия пропала целиком, и в современных научных компендиях сохранилось несколько имен, как имена Гюйгенса, Стенона, Левенгука, – случайные добытки позднейшей случайной эрудиции. Сделанные и приписываемые им открытия были в XVIII и начале XIX столетия вновь независимо от них сделаны. Правда, известная преемственность сохранилась, и ученые XVIII столетия, например, основатель научной кристаллографии Р. де Лиль обладал недюжинной начитанностью и на нем можно видеть влияние кое-каких писателей XVII столетия. Но это были исключения, и эти исключения касались отдельных частных фактов. Имевшиеся же налицо общие данные, материалы и законы, лежащие в основе всей нашей науки, не были замечены и были вновь добыты в конце XVIII – начале XIX столетия.

Очевидно, возможность поставить вне сомнения это явление в области мысли заслуживает полного внимания и вполне оправдывает то изучение этих старинных писателей, которое мной здесь предпринято. Ибо история развития кристаллографии¹ в тех немногих работах, которые ей посвящены, рисуется совершенно иначе, ложно и неправильно. Двойной период открытия всех ее законов оставлен совсем без внимания.

Но помимо этого, чисто внешнего, хотя и крайне важного выяснения, изучение писателей XVII века имеет еще значение потому, что открытие ими законов кристаллографии шло иначе, чем в XVIII и XIX веках, и иногда необыкновенно ясно связано (было) с основными философскими воззрениями, достигалось дедукцией и очень прозрачно указывает на живую мысль, приводившую к открытию, на тот сокровенный духовный смысл, который позволял вести нередко тяжелые, утопические, безнадежные, на первый взгляд, исследования. Нередко мы можем здесь присутствовать как бы при процессе открытия, его улавливать. А так как оно делалось нередко независимо несколько раз, то понятно, такие данные могут дать материал для психологии творчества, вопрос – столь мало разработанный и еще менее собранный.

⟨Кроме того,⟩ в первый период развития кристаллографии, в XVII столетии, мы наблюдаем повсюду тесную связь ее изучения с так называемой философией природы и общими философскими исследованиями вещества, которые тогда резко и сильно ставились. Эта связь исчезла при возрождении кристаллографических законов в XVIII–XIX столетиях, и столь важные для понимания основных вопросов философии природы, научного мировоззрения вообще данные кристаллографии оказались совсем не связанными, далекими от тех теоретических попыток объяснений природы, которые рождались в таком огромном количестве в XVIII–XIX столетиях. Все наши современные

¹ К сожалению, такой работы вполне цельной нет.

натурфилософские воззрения тесно и непрерывно сводятся к научным и философским течениям XVII столетия. Понятно поэтому, что изучение истории кристаллографии этого времени, шедшее (в тесной связи) с развитием философской мысли, позволит яснее уловить значение – согласие или противоречие – данных кристаллографии с основными современными философскими воззрениями о природе.

О ПУСТЫХ ПРОМЕЖУТКАХ В ИЗОМОРФНЫХ СМЕСЯХ*

I

В последнее время обратил на себя внимание вопрос о возможности существования пустых промежутков в изоморфных смесях. Уже давно было известно, что при совместной кристаллизации двух солей А и В в форме изоморфной смеси нередко получаются – при окончательном равновесии – две фазы (А, В) и (В, А)¹. Явление это, аналогичное со столь обычной для жидких растворов неполной смесимостью жидкостей, было выдвинуто уже Вант-Гоффом в его аналогизации изоморфных смесей растворов².

Однако легко убедиться, что здесь возможны *два* случая. Возможна принадлежность компонентов А и В или 1) к двум разным или 2) к двум одинаковым полиморфным разностям³. Следовательно, образование пустых промежутков в изоморфных смесях может происходить двояким образом:

$$(\alpha A, \alpha B) - (\beta B, \beta A), \quad (1)$$

$$(\alpha A, \alpha B) - (\alpha B, \alpha A). \quad (2)$$

Первый случай чрезвычайно обычен в ряду так называемых «изополиморфных» или изодиморфных веществ; он не представляет никаких затруднений с точки зрения учения о равновесиях. Многие исследователи, исходя из экспериментальных или теоретических соображений, считают его единственно возможным и отрицают существование второго типа неполной смесимости компонентов изоморфной смеси⁴. При этом отпадает аналогия с жидкими растворами, выдвинутая Вант-Гоффом.

Но легко убедиться, что это отрицание возможности неполной смесимости типа

$$(\alpha A, \alpha B) - (\alpha B, \alpha A)$$

не отвечает фактам.

* Доложено на заседании Физико-математического отделения 12 ноября 1908 г., опубликовано в «Известиях Императорской академии наук», 1909 г.

¹ На первом месте в (А, В) и (В, А) написан растворитель.

² *J.H. Van 't Hof*. Zeitschrift f. physikal. Chemie. V.L., 1890, p. 323.

³ То есть к *разным* кристаллическим классам и, следовательно, к разным фазам процесса кристаллизации. См.: *В. Вернадский*. Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscou. M., 1904. Эти различные классы кристаллов веществ А и В я буду обозначать буквами греческого алфавита α и β .

⁴ *P. Duhem*. Thermodynamique et chimie. P., 1902, p. 305; *W. Stortenbeker*. Zeitschrift f. physik. Chemie. XLIII. L., 1903, p. 629; *Р.Ф. Холлман*. Об образовании и расщеплении кристаллоидов. Юр., 1907, с. 52 и сл. Ср.: *А. Arzruni*. Physik. Chemie d. Kryst. Br., 1893, p. 187.

Множество примеров подобного рода промежутков в изоморфных смесях наблюдаются среди природных тел – минералов. Можно было бы объяснять их существование неполнотой природных процессов, благоприятствующих появлению лишь определенных изоморфных смесей. Однако ввиду значительного числа подобных случаев это объяснение едва ли представляется удовлетворительным. В то же время надо иметь в виду, что в природных случаях мы имеем дело с изоморфными смесями, заключающими больше двух компонентов, т.е. с явлением более сложного характера, чем рассматриваемый случай равновесия.

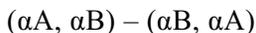
Есть, однако, и опытные данные, указывающие на неполную смесимость двух изоморфных компонентов А и В. Впервые такие случаи, не объясняемые полиморфизмом, были указаны Ретгерсом⁵, Фокком⁶, позже изучены Бакхёйс Розебомом⁷, Мутманом и Кунце⁸ и наконец Госснером⁹. Из работы Госснера с несомненностью следует довольно большая распространенность подобных равновесий типа $(\alpha A, \alpha B) - (\alpha B, \alpha A)$.

II

Существование подобного равновесия вызывает интересные теоретические вопросы. Оно указывает, что при кристаллизации смешивающееся вещество может участвовать в процессе не в качестве одной, а в качестве двух фаз.

Это явление непонятно, если рассматривать процесс кристаллизации изоморфных фаз компонентов А и В только с точки зрения правила фаз Гиббса. Как известно, Гиббс в теории химического равновесия неоднородных тел исключает все осложнения, могущие произойти от влияния силы тяжести, электричества, изменения формы кристаллических масс и капиллярности. Он принимает во внимание только t, p , массу и химический состав компонентов. При этом массы компонентов должны быть приняты очень большие для того, чтобы было возможно исключить влияние явлений, происходящих на границе соприкасающихся различных масс. Различные физические состояния одного и того же тела являются как бы телами разного состава, т.е. дают разные фазы гетерогенного равновесия.

При условиях точного приложения правила фаз в той форме, в какой его взял Гиббс, очевидно, случай



невозможен, так как эти два изоморфных компонента должны были бы давать одну фазу, т.е. смешиваться во всех пропорциях нацело или до известного предела. С этой точки зрения прав Холлман, который выключил из классификации изоморфных смесей случаи неполной смесимости, как не отвечающие

⁵ *W. Retgers. Zeitschrift f. physik. Chemie. III. L., 1889, p. 554. Cp.: A. Arzruni. Physik. Chemie d. Krystalle. Br., 1893, p. 335.*

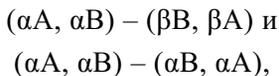
⁶ *A. Fock. Zeitschrift f. Krystall. XXVI. L., 1897, p. 350 и сл.*

⁷ *H. W. Bakhuys Rozeboom. Zeitschrift f. phys. Chemie. VIII. D., 1891, p. 513.*

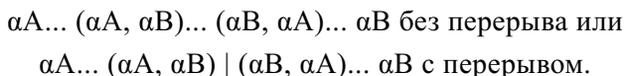
⁸ *W. Muthmann. O. Kuntze. Zeitschrift f. Kryst. XXIII. L., 1894, p. 370 и сл.*

⁹ *B. Gossner. Zeitschrift f. Kryst. XLIV. L., 1908, p. 499.*

правилу фаз Гиббса¹⁰. Однако благодаря этому изученные им типы изоморфной смесимости далеко не охватывают всех наблюдаемых в природе случаев. Почти одновременно с Холлманом тот же вопрос теоретически был изучен Оствальдом, который формально приравнял оба возможных типа



получив этим путем довольно простую и полную классификацию изоморфных смесей. Однако Оствальд, нигде этого определенно не указывая, тем самым чрезвычайно расширил понятие о фазах, могущих сосуществовать и принимать участие в равновесии, подчиняющемся условиям Гиббса. Подобное расширение, ничем точно не обусловленное, кроме наблюдения отдельных частных случаев, в значительной мере лишает правило фаз его значения как точного критерия при изучении химических систем равновесия¹¹. Ибо оно допускает появление новой фазы тех же компонентов при сохранении неизменным их химического состава и физического состояния и при неизменных t и p . Приходится допустить, что эти тела способны *при разных соотношениях своих масс*, при прочих равных условиях, дать одновременно два разных химических соединения $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$. Очевидно, это допущение противоречит всем нашим представлениям о химическом соединении, ибо физические свойства $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$ вполне идентичны, т.е. принадлежат к разным концам одних и тех же кривых, если мы выразим связь свойств с составом в виде кривых. Эти свойства ни в чем не меняются, будут ли у нас в равновесии



III

А между тем все эти явления получают простое объяснение, если мы примем во внимание неизбежное участие в процессе кристаллизации некоторых из физических деятелей, оставленных без внимания в теории Гиббса. *Точно так же как появление нескольких слоев жидкостей, относящихся друг к другу в процессе равновесия как разные фазы, вызвано проявлением капиллярных свойств поверхностных сил жидкостей, точно так же появление двух фаз в изоморфной смеси двух компонентов может вызываться участием в процессе*

¹⁰ См.: Холлман, l.c., 1907, с. 53 и сл.

¹¹ W. Ostwald. Lehrbuch d. allgem. Chemie. II, 3. L., 1906, p. 187. Еще раньше Оствальда уже в самом начале приложения правила фаз к случаю кристаллизации изоморфных веществ возможность существования двух фаз была подчеркнута с точки зрения состава раствора Бакхёйс Розебомом, который указал, что при неполной смесимости изоморфных компонентов должны выпадать две твердые фазы и *раствор* будет обладать при этом определенным составом (H.W. Bakhuys Roozeboom, l.c., 1891, p. 513). Бакхёйс Розебом (l.c., 524 и сл.) точно так же, как позже и Оствальд, не отделял оба возможных случая прерывчатой смесимости. Очевидно, однако, что должна быть причина такого различного значения тела (A, B), то в виде одной, то в виде двух фаз в одном и том же равновесии. О возможности прерывчатой смесимости $\alpha(A, B)$ см. еще: H.W. Bakhuys Roozeboom. Zeitschrift f. phys. Chemie. XXX. L., 1899.

кристаллизации свойственных кристаллу сил, аналогичных капиллярным силам жидкостей.

До сих пор, насколько мне известно, не было сделано никаких попыток объяснить прерывчатую смесимость изоморфных смесей. Мне известна только попытка определения условий проявления такой смесимости, сделанная Госснером¹². Госснер полагал, что дают прерывчатую смесимость только вещества, очень отличающиеся по молекулярному объему. Однако из его же указаний видно, что этот признак не вполне достаточен; так, например, он сам указывает, что не дающие полной смесимости соли, например, $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ очень близки по молекулярным объемам¹³, хотя и обладают большим различием других кристаллографических свойств.

В сущности говоря, наблюдение Госснера указывает, что неполной смесимостью обладают вещества, кристаллографически сильно разнящиеся, в частности вещества с очень различной кристаллографической сеткой. Но этим отнюдь не объясняется неожиданная возможность появления в этом случае особой фазы в системе равновесия.

Для объяснения этого явления в наиболее простых случаях обратим внимание на силы, свойственные кристаллам, которые могут проявляться при кристаллизации двух компонентов А и В в виде изоморфной смеси.

Силы эти могут быть, как указано мной в другом месте¹⁴, сведены к проявлениям потенциальной, поверхностной, векториальной и кристаллической энергий кристалла.

Влияние этих сил может проявляться: 1) в различных формах кристаллизации выпадающих тел (А, В) или (В, А) и 2) в различном характере срастания одновременно выпадающих кристаллов (А, В) и (В, А), т.е. в сложных формах кристаллизации.

В зависимости от соотношения между разными формами энергии кристаллов изоморфной смеси $\alpha(\text{A}, \text{B})$ или $\alpha(\text{B}, \text{A})$ кристаллы ее будут принимать форму простых полиэдров, двойников срастания или прорастания, полисинтетических двойников, кристаллических собраний, параллельных сростков¹⁵. При этом те или иные из этих простых форм кристаллизации будут получаться в зависимости: 1) от изменения физических условий среды и 2) от ее химического состава. Примеси в растворе и их количество обуславливают появление той или другой формы кристаллизации. Это влияние примесей можно себе объяснить, допустив изменение, например, поверхностной энергии кристалла – ее уменьшение или увеличение – в зависимости от состава раствора.

Пусть тело $\alpha(\text{A}, \text{B})$ при малом количестве компонента В в растворе будет выкристаллизовываться в виде простых полиэдров, т.е. его форма энергии будет $e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$ ¹⁶, а при большом количестве компонентов В – в какой-нибудь другой форме кристаллизации. Очевидно, при этих условиях увеличение количества компонента В в растворе прекратит рост простых многогранников

¹² В. Gossner, l.c., 1908, p. 507.

¹³ l.c., p. 502.

¹⁴ В. Вернадский. Известия И. академии наук. Соб., 1907, с. 289, 335; 1908. с. 215, 945.

¹⁵ Или отдельных *нерастущих* кристалликов.

¹⁶ Я обозначаю e форму энергии *изоморфной смеси* $\alpha(\text{A}, \text{B})$, составленную из энергий А и В.

$\alpha(A, B)$, изменит равновесие среды и может вызвать появление новой формы кристаллизации для $\alpha(B, A)$, которая неизбежно должна будет относиться к ранее выпавшим кристаллам $\alpha(A, B)$, как другая фаза. Если, например, увеличение процентного содержания компонента В в растворе будет уменьшать поверхностную энергию $\alpha(A, B)$ ¹⁷, то для $\alpha(B, A)$ может получиться новая форма кристаллизации с характером энергии $e_1^1 > e_2^1 > e_1^2$; в этом случае вместо продолжающегося роста простых многогранников мы увидим массовое выпадение мелких кристаллов $\alpha(B, A)$, принадлежащих, однако, к той же самой *полиморфной разности*. Очень возможно, что при дальнейшем увеличении компонента В в растворе энергия e_1^1 будет уменьшаться более быстро, чем уменьшается e_2^{118} , и мы опять придем к форме кристаллизации $e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$, но уже не тела $\alpha(A, B)$, а тела $\alpha(B, A)$. В том случае, когда меняется форма кристаллизации тел $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$ – когда эти тела принадлежат к *разным формам кристаллизации* одной и той же полиморфной разности, промежуточные звенья изоморфной смеси могут совершенно отсутствовать, и при увеличении компонента В в растворе будет выделяться смесь $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$. Такое полное отсутствие промежуточных членов изоморфной смеси $\alpha(A, B)$ возможно и в том случае, когда $\alpha(B, A)$ принадлежит к той же форме кристаллизации, как и $\alpha(A, B)$. Однако в этом случае вероятнее «плохая выкристаллизация» промежуточных членов ряда.

Когда одновременно начинают выкристаллизовываться оба тела $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$, то эти два тела являются как бы *разными телами*; на границе их начинает развиваться кристаллическая энергия; для них оказываются возможными все те случаи сложных форм кристаллизации, которые выведены мной для одновременной кристаллизации двух несмешивающихся компонентов.

IV

Если эти соображения верны, то при образовании пустых промежутков в изоморфных смесях мы должны наблюдать:

1) Различную форму кристаллизации $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$, т.е. появление одной изоморфной смеси в виде простых полиэдров, другой – в виде двойников и т.д.

2) Появление в пустых промежутках новой простой формы кристаллизации (А, В) (*1-й случай*) или образование разнообразных сростков $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$, т.е. появление сложной формы кристаллизации (*2-й случай*). Как частный случай будет наблюдаться выкристаллизация рядом $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$ без срастания. Это явление вызывается малой величиной e_2^2 .

3) Во втором случае мы можем наблюдать самые разнообразные формы – пегматитовых, зонарных и т.п. – структур в зависимости от отношения энергии e_2^2 к формам энергии тел $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$.

¹⁷ Это будет наблюдаться, когда поверхностная энергия αB значительно меньше той же энергии αA , а другие формы энергии αB мало отличаются от соответствующих форм энергии αA .

¹⁸ Это вполне возможно, ибо, называя e_1^1, e_2^1, e_1^2 формы энергии αA и $\epsilon_1^1, \epsilon_2^1, \epsilon_1^2$ тела αB , мы имеем $e_1^1 = x\epsilon_1^1 + y\epsilon_1^1, \epsilon_2^1 = x\epsilon_2^1 + y\epsilon_2^1, \epsilon_1^2 = x\epsilon_1^2 + y\epsilon_1^2$, где x и y зависят от количества А и В смеси. Очевидно, если e_2^1 не является *постоянной* величиной, а меняется от состояния внешней среды, соотношение между формами энергии смеси может временно измениться.

Обратимся к рассмотрению тех немногих наблюдений изоморфных смесей с пустыми промежутками, какие до сих пор известны.

Сперва остановимся на случаях с разными формами кристаллизации смешивающихся веществ. Таковых мне известно всего два:

1. $(K, Ti)ClO_3$. Случай изучен Розебомом¹⁹. К сожалению, кристаллы $TiClO_3$ не измерены. По описанию Розебома, это «иглы» (т.е. полиэдры? $\epsilon_2^1 > \epsilon_1^1 > \epsilon_1^2$). Для $KClO_3$ мы имеем полисинтетические двойники, т.е. $e_1^2 > e_1^1 > e_2^1$. Форма кристаллизации, таким образом, вероятно, различная. В промежутке выделяются отдельно обе формы кристаллизации – иглы $\alpha(A, B)$ и полисинтетические двойники $\alpha(B, A)$. $TiClO_3$ включает до 36,3% $KClO_3$, а $KClO_3$ – 97,9–100% этой соли²⁰. Явление требует кристаллографического исследования.

2. $(NH_4, K)Cl$. При взаимной кристаллизации этих тел получаются кристаллические скелеты ($e_1^1 > e_2^1 > e_2^2$) $(NH_4, K)Cl$ и простые полиэдры ($e_1^2 > e_1^1 > e_2^1$) $(K, NH_4)Cl$ ²¹. Оба тела KCl и NH_4Cl кристаллизуются в классе $3L_4 4L_3 6L_2$, следовательно, полиморфизм исключается²². Из смеси выделяются рядом обе фазы.

Любопытно, что в обоих случаях мы имеем одновременное выпадение обеих разностей аналогично случаям равновесий $\alpha(AB) - \alpha(BA)$ без срастания. Промежуточные стадии совсем отсутствуют. Может быть, однако, это явление кажущееся и объясняется легкой различимостью таких случаев.

VI

Гораздо более случаев известно для кристаллизации, в которых формы кристаллизации обоих концов изоморфной смеси идентичны. Обыкновенно в таком случае в промежутке или совсем нет выпадения кристаллов, или получаются нерастущие деформированные полиэдры²³.

Так, «плохообразованные» или нерастущие кристаллы известны для $(K, NH_4)H_2PO_4$ ²⁴, $(K, Rb)MnO_4$ ²⁵, $Ni(Pt, Sn)Cl_6 \cdot 6H_2O$ ²⁶, $(K, NH_4)H_2AsO_4$ ²⁷, $NH_4(Cl, Br)$ ²⁸.

¹⁹ H. Bakhyus Roozeboom. Zeitschrift f. phys. Chemie. VIII. L., 1891, p. 532.

²⁰ Шторгенбеккер (l.c.) а затем Грот (P. Groth. Chem. Krystallographie. II. L., 1908, p. 83) считают $KClO_3$ и $TiClO_3$ принадлежащими к разным полиморфным разностям, ибо думают, что пустые промежутки в изоморфных смесях одной разности невозможны.

²¹ Fock. Zeitschrift f. Kryst. XXVIII. L., 1897, p. 351.

²² Грот (Chem. Krystallographie. II. L., 1908, p. 167), исходя из существования другой разности правильной системы для NH_4Cl , предполагает и для этой второй разности кристаллизацию в классе $3L_4 4L_3 6L_2$. Это предположение противоречит учению о фазах (см.: В. Вернадский. Bulletin de la Soc. des Natur. de Moscou. M., 1904. Прот.).

²³ Это объясняется изменением формы кристаллизации. Обычно изучаются простые полиэдры ($e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$). Прекращение их роста и появление мелких или «плохообразованных» (с точки зрения простых полиэдров) кристаллов обозначает новое распределение энергии кристалла.

²⁴ W. Retgers. Zeitschrift f. phys. Chemie. III. L., 1899, p. 554; Ego же, ib., XVI. L., 1895, p. 584. R. Krickmeyer, ib., XXI. L., 1896, p. 75; B. Gossner. Zeitschrift f. Kryst. XLIV. L., 1908, p. 484.

²⁵ W. Muthmann. O. Kuntze. Zeitschrift f. Kr. XXIII. L., 1894, p. 370 и сл.

²⁶ B. Gossner, l.c., 1908, p. 482.

²⁷ B. Gossner, l.c., 1908, p. 499.

²⁸ B. Gossner, l.c., 1908, p. 490.

Иногда в промежутке выделяются «мутные» кристаллы, указывающие на сложные *сростки* конечных частей смеси. Обычные простые полиэдры $\alpha(A, B)$ далее не растут. Таковы $(K, NH_4)_2SO_4^{29}$, $(Ca, Pb)S_2O_6 \cdot 4H_2O^{30}$, $(Sr, Pb)S_2O_6 \cdot 4H_2O^{31}$.

Иногда получают *сростки*, плохо образованные, так, например, это наблюдается для $(Cu, Mn)SO_4 \cdot 5H_2O^{32}$ и $KH_2(P, As)O_4^{33}$.

Наконец, есть случаи, где рядом выделяются хорошие кристаллы отдельно обоих концов смеси. Это наблюдается для $(Cu, Co)SiF_6 \cdot 6H_2O^{34}$, $(Cu, Zn)SiF_6 \cdot 6H_2O^{35}$, $Zn(Si, Sn)F_6 \cdot 6H_2O^{36}$, $Ni(Si, Sn)F_6 \cdot 6H_2O^{37}$ и $Cu(Si, Sn)F_6 \cdot 6H_2O^{38}$. Здесь в промежутке совершенно не происходит *роста* полиэдров $\alpha(A, B)$ и $\alpha(B, A)$. Было бы очень интересно выяснить, принадлежат ли выделяющиеся кристаллы к одной форме кристаллизации? Они изучены плохо, но, например, для $(Cu, Co)SiF_6 \cdot 6H_2O$ указывается, что разность $(Cu, Co)SiF_6 \cdot 6H_2O$ оптически аномальна, т.е., вероятно, относится к форме $e_1^1 > e_1^2 > e_2^1$, тогда как $(Co, Cu)SiF_6 \cdot H_2O$ оптически нормален, т.е. $e_2^1 > e_1^1 > e_1^2$.

VII

В только что рассмотренных случаях мы несомненно имеем явления характера



причем *причина* фазового равновесия может искаться здесь только во влиянии энергии, свойственной кристаллу, принимающей, вопреки предположению Гиббса, участие в процессе кристаллизации. Но, помимо этого, есть еще один случай, особенно частый в природе, могущий привести к тому же самому результату и без вхождения в процесс кристаллизации энергии кристалла. Этот случай возможен при одновременной кристаллизации *многих* компонентов, больше двух.

Иногда в системе принимают участие не два компонента – А и В, но несколько – С, D и т.д., которые дают разнообразные изоморфные смеси с данными компонентами, например:



²⁹ W. Retgers. Zeitschrift f. phys. Ch. III, 1889, 510; G. Wulff. Zeitschrift f. Kr. XLII. L., 1907, p. 579; B. Gossner, l.c., p. 499.

³⁰ B. Gossner, l.c., 1908, p. 487.

³¹ B. Gossner, l.c., 1908, p. 489. Может быть, этот случай относится к предыдущей группе, так как, по-видимому, $PbS_2O_6 \cdot 4H_2O$ дает двойники, а Sr и Ca – простые полиэдры.

³² W. Stortenbecker. Zeitschrift f. phys. Ch. XLIII. L., 1903, p. 630; P. Холлман, l.c., 1907, с. 177.

³³ B. Gossner, l.c., 1908, p. 486.

³⁴ B. Gossner, ib., 1908, p. 471.

³⁵ B. Gossner, ib., 1908, p. 472.

³⁶ B. Gossner, ib., XLII, 1906, p. 483; XLIV, 1908, p. 475.

³⁷ B. Gossner, ib., 1908, p. 476.

³⁸ B. Gossner, ib., 1908, p. 480. Может быть, сюда же должны быть отнесены и кристаллы *натриевых и калиевых квасцов* $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ и $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, которые, по Крикмейеру (R. Krickmeyer. Zeitschrift f. phys. Chemie. XXI. L., 1896, p. 79), выкристаллизовываются рядом в чистом виде. Другие исследователи дают изоморфную смесь.

Это явление наблюдается обычно среди природных минералов, вызывая среди них существование многих пустых промежутков для одной и той же изоморфной смеси. Так, например, в ряде оливина, где A и $B = Mg_2SiO_4$ и Fe_2SiO_4 , вхождение Mn_2SiO_4 и Zn_2SiO_4 вызывает появление совершенно новых, необычных смесей типа $(\alpha A, \alpha B)$. В этом случае *разная* растворимость C , B и т.д. в компонентах A и B , очевидно, может вызвать химическое изменение одного из них и образование новой фазы, согласно обычным принципам, выведенным Гиббсом, например:

первичная пара: $(\alpha A, \alpha B - \alpha B, \alpha A)$ – непрерывный ряд.
одна фаза

После прибавления C , растворимого в A и не растворимого или мало растворимого в B :

$(\alpha A, \alpha C, \alpha B) \dots (\alpha B, \alpha A)$.
1 фаза 2 фаза

Очевидно, возможно множество подобных разнообразных комбинаций.

Совершенно аналогичный случай будет наблюдаться и при образовании определенных химических соединений при существовании в растворе 3, 4 и т.д. компонентов. Например, так надо объяснить неполную смесимость кристаллогидратов $(Cu, Mn)SO_4 \cdot 5H_2O$, изученных Ретгерсом и др.³⁹ Здесь в зависимости от внешних условий среды и количества компонентов $CuSO_4(A)$ и $MnSO_4(B)$ в присутствии $H_2O(C)$ образуется перерыв вследствие образования кристаллогидрата $(Cu, Mn)SO_4 \cdot 7H_2O$ ⁴⁰, устойчивого при определенных соотношениях масс A , B и C .

Нельзя не обратить внимание, что в природе такое явление должно встречаться очень часто и оно должно вызвать появление не только одного, но *многих пустых* промежутков в одном и том же изоморфном ряду в зависимости от разнообразных примесей, хотя бы находящихся в данной среде в небольшом количестве.

В этом сложном явлении, помимо химической, может иметь одновременно значение и энергия кристалла. В сложном явлении равновесия эти деятели могут вместе определять равновесие. Мы ясно видим такое участие в процессе обоих условий прерывчатости в тех случаях, когда *форма кристаллизации* членов изоморфной смеси меняется в разных интервалах. Очень резко это видно, например, в *триклинических полевых шпатах*. Мы имеем здесь $CaAl_2Si_2O_8(A)$ и $Na_2Al_2Si_6O_{16}(B)$. Сверх того, очень часто $K_2Al_2Si_6O_{16}(C)$. Очень характерно, что для чистых форм A и B здесь мы наблюдаем или простые полиэдры, или двойники срастания, но смеси их дают почти исключительно или полисинтетические двойники, или сложные срастания (перитовые, зонарные и другие структуры). Такие случаи чрезвычайно обычны и среди других сложных природных тел.

³⁹ *W. Retgers. Zeitschrift f. phys. Ch. XVI. L., 1895, p. 582–583; Холлман, l.c., 1907, с. 174.*

⁴⁰ Аналогичный случай описан Госснером для $Ni(Sn, Ti)F_6 \cdot 6H_2O$ и $Zn(Sn, Zr)F_6 \cdot 6H_2O$. – См.: *B. Gossner, l.c., 1908, p. 477.*

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ^{1*}

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимия. Алюмосиликаты, и в частности алюмокремниевые кислоты (глины, каолины, пирофиллит и др.) и алюмокремниевые ангидриды (силлиманит и др.), должны привлекать к себе гораздо большее внимание технологов, чем мы это видим сейчас.

Минералы эти – тела очень распространенные, которые повсюду нас окружают и которыми можно всегда располагать в любых количествах. В силу этого алюминий, кремний и их производные несомненно будут лежать в основе технологии будущего.

Нужно представить себе будущее и действовать сообразно этому. Новые, не предвиденные ранее, практические применения нефелинов только что открыты в Академии наук СССР. А.Е. Ферсманом и его сотрудниками, в частности Н.В. Беловым², открыто применение извлеченных из нефелина гелей каолиновой кислоты для дубления. Это выдвигает как задачу сегодняшнего дня обсуждение тех практических возможностей, которые может открыть перед нами химическая структура силикатов.

Такое обсуждение становится сейчас еще более необходимым ввиду тех существенных изменений, которые происходят в наших воззрениях на химию силикатов и которые глубоко изменяют понимание значения и границ привычных основных методов химии минералов, методов, бесспорно необходимых и весьма важных для технологии кремния и алюминия.

Поэтому изучение химической структуры алюмосиликатов приобретает новую важность и новый интерес. Однако экспериментальное ее изучение никогда не было поставлено систематически. Так это осталось и до сих пор. Но сейчас в этой области науки происходят большие изменения; химия силикатов и алюмосиликатов входит в новую стадию своего развития. В эти последние несколько лет не только структура твердых кристаллических силикатов и алюмосиликатов создается заново, но и впервые становится возможным проследить с поразительной точностью устойчивые равновесия в атомных группировках твердого вещества. Становится возможным на основании структуры выводить новые свойства атомных группировок, строить по-новому химию твердого тела в виде равновесных состояний, в которых атомы кремния и алюминия играют преобладающую роль, являясь химически наиболее важными.

^{1*} Zeitschrift f. Krystallogr. 1933. Bull. 8, N. 5/6. S. 337–339.

Предлагаемая статья частично опубликована на русском языке: Докл. Акад. наук СССР. А. 1932, N 5, с. 107–124. О цветности алюмосиликатов. Французский текст статьи переработан, дополнен и учитывает новые достижения химии силикатов, с которыми я ознакомился во время моей научной командировки за границу летом 1932 г. и которые появились после моего доклада в Академии наук СССР (октябрь, 1931 г.).

² Н.В. Белов. Изв. Отд. мат. и ест. наук. (ОМЭН) Акад. наук СССР. Л. 1932, с. 315; Его же. Хибинские апатиты, 3, 1931, с. 100; А. Ферсман, В. Влодавец. Ibid., с. 35. Название «каолиновая кислота для соединения $H_2Al_2Si_2O_8$ » дано впервые С.А. Вейсбергом (см.: Тр. Геол. и мин. муз. зезя, 5, вып. 3, 1911, с. 90).

Успехи рентгенометрических методов позволили прежде всего найти точную основу для химии кристаллов и вообще для химии твердого вещества.

Впервые сложилась определенно как кристаллохимия химия атомных равновесий, однородных и векториальных, отвечающих бесконечному пространству. Кристаллохимия приняла новый облик и образовала новую отрасль химии. Это химия твердого состояния материи, векториального континуума атомов, распределение которых в пространстве (теоретически безграничном) – стереохимическая структура – может быть изучено с точностью, почти не имеющей подобной в других областях химии. Наряду с химией молекул для состояний газообразного и жидкого, которая для некоторых элементов, как, например, углерода, уже давно достигла большой степени совершенства, новая кристаллохимия заняла на равных правах место как часть химии – химии твердого состояния материи. Это, может быть, самое важное следствие из великого открытия рентгенометрии кристаллов, сделанного в 1911–1912 гг. Лауэ и предвиденного Гротом.

При современном развитии этих идей новая и удобная форма кристаллохимии, способная стать твердой базой для ее дальнейшего развития, была дана В.М. Гольдшмидтом и его сотрудниками³.

Кристаллохимия, область атомной теории строения вещества в твердом состоянии, тесно связана с большими успехами теоретических идей в современной физике. И именно благодаря этому она находится в центре современного развития науки и использует его успехи. В то же время и задачи, относящиеся собственно к кристаллохимии кремния и алюминия, решаются также с большим успехом, возбуждающим самые смелые надежды. Это работы В.Л. Брегга, который окончательно утвердил новый путь исследований в 1929–1930 гг. и показал возможность расшифровки рентгенограмм силикатов⁴.

Большая работа, прекрасно им организованная, и одновременно с этим усовершенствование рентгенометрической техники, некоторые новые идеи, отчасти связанные с эмпирическими обобщениями⁵, позволили ему достигнуть больших результатов.

В.Л. Брегг утверждает, что невозможно выделить в общем ходе научного движения имена творцов этих идей. Он дает два имени – Ф. Махачки и Л. Полинга⁶.

По пути, открытому В. Бреггом, последовали его сотрудники, школа В.М. Гольдшмидта, П. Ниггли, Е. Шибольд, Л. Полинг, Ф. Махачки и многие другие.

Кристаллохимия силикатов и алюмосиликатов может рассматриваться сейчас как область знания, главные черты которой уже определились или стоят на пути к этому⁷; она быстро развивается.

³ *V.M. Goldschmidt. Krystallochemie u. Stereochemie d. anorgan. Verbindungen, Stereochemie, 1932, гл. V, с. 17; Ego же. Geochemische Verteilungen. d. Elem. I–VII. Kr., 1926. Общий обзор: Ber. Deutsch. chem. Ges., 60, 1927, с. 1263; Transact. Faraday Soc., 25, 1929, с. 253; Erg. Techn. Röntgenkunde, 2, 1931, с. 752.*

⁴ *W. Bragg. Zschr. Kryst., 74, 1930; ego же. The structure of Silicates. 2 ed. Leipz., 1932. Первые публикации в «Nature», 1927.*

⁵ *В. Вернадский. Биосфера, 1926, с. 19.*

⁶ *W. Bragg, l.c., 1; ср.: A. Reis. Zschr. Phys., 1, 1920, с. 205.*

⁷ В указанных работах В.М. Гольдшмидта и В. Брегга дана библиография. См. также: *S. Schiebold. N.Jb. Min., (A), Beil. – Bd. 64, 1931, с. 316; Erg. exakt. Nat.-wiss., 1931, с. 352.*

О ЗАДАЧАХ СИНТЕЗА В ОБЛАСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ*

...Задачу минералогического синтеза в настоящий исторический момент его развития необходимо ставить не в воссоздании определенных минералов, но в *выяснении их химической структуры*. Прежде всего надо убедиться в том, что сейчас для многих минералогов не представляет сомнений, что господствующее представление о солевом (простых кислот) и элементарном характере всех минералов является в общей форме неверным и связано с тем, что химическая структура этих соединений не выяснена. Это можно утверждать особенно по отношению к алюмосиликатам, так как в них имеются такого рода тела, для объяснения которых давно был выдвинут целый ряд иных представлений, не являющихся до сих пор господствующими, но захватывающих все больший и больший круг минералов. Это указывает, что в алюмосиликатах мы имеем дело не только с кремнекислым солевым типом химического строения. Здесь вероятны случаи изомерии. Не менее вероятно, что мы встретимся здесь с целым рядом новых, не известных нам химических фактов, требующих дальнейшего исследования. Наряду с этим господствует другое, более распространенное течение, выраженное в основных учебниках минералогии, которого придерживаются еще очень многие минералоги. Это течение несомненно не отвечает действительности.

Алюмосиликаты не являются производными простых кремниевых кислот. В понимании алюмосиликатов существуют два различных направления. Одно направление рассматривает все алюмосиликаты как соли различных кремниевых кислот, алюминийевые соли, двойные их соли (например, в полевых шпатах). Иногда эти представления о двойных солях явно не высказываются, но в большинстве учебников и у целого ряда исследователей это имеет место. Начало этим представлениям положил Берцелиус более 100 лет тому назад. Оно несколько оживилось в 60-х годах благодаря работам Вюртца, который принял существование многих различных кремниевых кислот. Этим представлениям придерживался один из крупнейших минералогов нашего времени Г. Чермак, десятки лет работавший над выделением различных кремнекислот.

Существование разных кремниевых кислот Вюртц и Чермак считали необходимым допустить для того, чтобы объяснить природу алюмосиликатов в свете простых представлений по Берцелиусу. Многолетняя работа Чермака, к сожалению, оказалась совершенно неудачной. О ней теперь даже не вспоминают. Между тем это – многолетний, огромный экспериментальный труд одного из крупнейших минералогов нашего времени.

В конце прошлого столетия возникло другое течение, которое началось в целом ряде мест. Мне самому пришлось принять участие в его создании. Моя первая синтетическая работа была основана на допущении того, что алюмосиликаты являются не солями кремнекислот, а химическими соединениями, в которых огромную роль играют комплексные соединения, которые к этому времени начали выявляться в химии. Это были 80-е годы прошлого столетия. Когда я производил свои первые опыты в 1888 г. в лабораториях Фуке в Collège de France и Ле Шателье в Ecole de Mines в Париже, то пришел

* В кн.: Труды совещания по экспериментальной минералогии и петрографии, 7–10 мая 1936 г. М.; Л., 1937. С. 14–23.

к заключению, что дистен и силлиманит являются не солями, а ангидридными комплексами. В то время появился целый ряд работ по комплексным соединениям, но они не обратили на себя тогда достаточного внимания и не играли заметной роли в неорганической химии. Это были работы, в значительной степени не осознанные теоретически (Гиббс, Мариньяк, Бломстранд и др.).

Когда я смог доказать, что силлиманит, дистен и аналогичные алюмосиликаты имеют свойства кварца, а не свойства солей кремнекислот, то мне казалось, что эти представления не имеют корней в известной тогда мне литературе. Но когда я стал внимательно изучать литературу (главным образом с точки зрения рассмотрения важнейших работ по синтезу, которые тогда шли как раз в Париже и которые были достаточно охвачены теоретической мыслью), то я убедился в существовании ясной границы между алюмосиликатами и их аналогами и силикатами.

Целый ряд лиц, которые имели такого же рода взгляды, но дальше их не развивали, мной был указан в моей работе¹. Я дал исторический очерк, в который теперь можно было бы внести целый ряд поправок и о которых я тогда, конечно, не мог знать. Аналогичные взгляды были развиты мной, начиная с 1892 г., в лекциях в Московском университете.

В 1894 г. в Женеве умер Ж.Ш. Галлисар де Мариньяк (1817–1894). Когда были изданы воспоминания его учеников о нем, то выяснилось, что Мариньяк не был согласен с тем, что алюмосиликаты являются силикатами, т.е. солями кремниевых кислот, а утверждал, что это соли кремниевых и алюмокремниевых кислот, имеющие определенное, отличное от кремниевых строение. Он это указывал на лекциях в Женевском университете в 70-х годах.

В 1913 г. умер в Цюрихе Ф.П. Тредуэлл, имя которого широко известно по его аналитической химии. С самого начала своего преподавания в Цюрихе (1884–1888 гг.) он развивал те же взгляды в своих лекциях. Как Мариньяк, так и Тредуэлл, насколько я знаю, ничего об этом не печатали. Одновременно и независимо ряд людей, главным образом химиков (оба названные сейчас ученые были профессорами химии), развивали эти взгляды в своей преподавательской деятельности. Эти же взгляды вошли в миропонимание моих учеников, когда в 1892 г. я читал лекции в Московском университете.

Важно отметить, что мои взгляды в значительной степени были основаны на внимательном изучении работ замечательного русского исследователя проф. И.И. Лемберга, читавшего лекции в Дерпте. И.И. Лемберг в 70-х годах, нигде не высказывая своих теоретических воззрений, собрал огромный эмпирический материал, несомненно доказывающий правильность этих воззрений. Этим материалом я широко пользовался. В 1891 г. в моей магистерской диссертации, в которой я указывал на использование опытов Лемберга, эта мысль была доведена до конца.

В том же 1891 г. вышла работа ученика Лемберга, польского минералога С. Тугутта, который теперь состоит профессором минералогии в Варшаве. Этот ученый придерживается тех же взглядов независимо от моих исканий. В основе его взглядов – те же идеи, которые лежали и в основе моих представлений, разница только в частных толкованиях.

¹ О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. М., 1891 (также в «Bulletin de la Soc. des Naturalistes de Moscou»).

Таким образом, мы имеем теперь такое своеобразное положение, что благодаря работам моих учеников это понимание силикатов воспринято русскими минералогами и в то же время вошло и в наши учебники и лекции. К.Д. Глинка отразил эти взгляды в почвоведении.

В Швейцарии, где работали Тредуэлл и Мариньяк, Вернер к концу прошлого столетия ясно и определенно развил понятие неорганических комплексов и дал их теорию, которая играла и играет теперь огромную роль в неорганической химии и которая далеко еще не сказала своего последнего слова.

Таким образом, в огромном большинстве учебников на европейских языках, за исключением русских и польских, алюмосиликаты рассматриваются как соли кремнекислот. Представление о том, что мы имеем здесь сложное явление, входящее в понятие комплекса, теоретически было воспринято в химии Вернером, в 1893 г. давшим первые крупные обобщения теории неорганических соединений. К началу нашего столетия было уже ясно, что алюмосиликаты – только частный случай, что то же самое мы должны наблюдать в целом ряде других сложных минералов и что вопрос о химической структуре минералов должен быть в корне пересмотрен.

Этой работой мне не удалось заняться, потому что я занялся другого рода проблемами, которые мне казались более важными для минералогической работы в Московском университете.

В таком положении неопределенности это дело оставалось вплоть до 1912 г., когда была получена возможность проверить на опыте формулы силикатов, которых в то время было очень много. Рентгеновский метод давал возможность судить о распределении атомов в формулах. На атомное строение кристаллов ясно указывал в начале XX века П. Грот в Мюнхене. Годен еще в первой половине XIX века работал в той же области идей. Когда была открыта рентгеновская методика (1912 г.), то долгое время нельзя было перенести рентгеновские отпечатки в пространство и связать их с химическими формулами. Это было сделано для силикатов только в 1927–1928 гг. Бреггом-сыном в Манчестере. Брегг, физик по своей специальности, рассматривал силикаты так, как рассматривала их доступная ему минералогическая литература в соответствии с уровнем преподавания в высшей школе в Англии. Он принимал, например, каолин как кристаллы кислых алюминиевых солей кремнекислоты, а силлиманит – как алюминиевую соль кремнекислоты. Брегг долго не мог разобраться вследствие этого в самых обычных структурах. Но тут получилось так, как это не раз бывало в научной работе: чужая работа, построенная на неверных предположениях, дала ему возможность разобраться в тех структурах, которые он наблюдал. Это была работа Махачки, профессора в Вюрцбурге, которая чрезвычайно сильно отразилась на взглядах современных кристаллографов. Теперь современная кристаллография располагает чрезвычайно стройным учением об электростатических равновесных системах, существующих в природе, дающих нам возможность знать расположение в пространстве химических сил, отвечающих тем телам, структуру которых выражают кристаллические минералы. Махачки являлся представителем одного из крайних течений того представления об изоморфизме, которое к нашему времени замирает, но которое раньше, в XIX столетии, привлекало к себе большое внимание. Производились громадные работы, требовавшие

колоссального труда, массы наблюдений и расчетов, не дававшие никаких результатов.

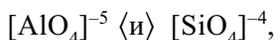
Махачки стоял в стороне от современных химических воззрений, а рентгенологи, не принимая их во внимание, исходили только из кристаллического строения минералов и из старых понятий изоморфизма, которые давно уже претерпели чрезвычайно большие изменения.

Между прочим, в Москве около 40 лет работал в этой области аналитик Герман, являющийся представителем того же течения мысли, которое возрождается сейчас в работах проф. Махачки.

Разница между новыми и старыми воззрениями на химический состав минералов заключается в следующем. Минералы являются неопределенными химическими соединениями, такими, в которых смешиваются в одном кристалле различные по характеру соединения, но именно *соединения* – изоморфные смеси. Нам всем известна та теория полевых шпатов, которая была предложена еще Гесселем и которая независимо от него вновь дана Чермаком. Эта теория теперь вошла в жизнь.

Указанные выше соединения мы теперь называем твердыми растворами. К ним как к одной из форм твердых растворов, согласно указаниям Аррениуса, может быть вполне приложим целый ряд закономерностей жидких и газообразных тел. К сожалению, в кристаллохимию не вошло, с одной стороны, современное представление о химическом составе силикатов, и в частности силикаты рассматриваются здесь только как соли кремниевых кислот, а с другой стороны, в современную кристаллохимию не вошло представление и о характере изоморфных смесей как твердых растворов, т.е. она не охватила больших процессов, наблюдаемых в природе.

Проф. Махачки, исходя из старых идей изоморфизма (1928 г.), пытался выяснить, как могут отдельные атомы и комплексы *атомов* при образовании кристаллической решетки распределяться в строящемся кристалле, считая их и комплексы свободными и друг от друга независимыми. Для того чтобы найти выход, Махачки допустил существование в кремниевых минералах двух комплексов:



играющих одинаковую роль в решетке. Для обоих этих комплексов он допустил отрицательный заряд и признал, что они являются замещающими друг друга. Скрытым образом AlO_4 признан ангидридом, а не основанием. Получилась возможность в старых рамках воззрений разработать рентгенограммы, что до тех пор не удавалось Бреггу, и вследствие этого огромная область силикатов могла войти в его толкования, причем, однако, совершенно в стороне было оставлено понятие о твердых растворах. Вместо него стали пользоваться ионными радиусами и был оставлен в стороне весь тот огромный материал фактов, который связан с природными химическими процессами. Между тем, как мы знаем, не образование *кристалла* как такового является важным в природных процессах, а образование природного химического соединения, которое выделяется в форме кристалла.

Все имеющиеся работы были сделаны или физиками, или минералогами, которые придерживались старых представлений Берцелиуса о солях кремниевых кислот. Тем не менее эти работы привели к подтверждению существования

алюмокремниевых комплексов и одинаковой роли Al и Si в алюмосиликатах. Махачки сам был строгим последователем старой школы и допускал нахождение других атомов Al, соединенных с 6 атомами кислорода, на что нет, мне кажется, указаний в химических реакциях.

Несмотря на частную удачу, считаю совершенно безнадежной попытку использовать и применить в минералогии без критики и поправок громадный материал химической кристаллографии, полный противоречий, так же как это имело уже место в ее истории для отдельных объектов.

Представления об этих двух комплексах атомов помогли в некоторых случаях разобраться в алюмосиликатах. Но раз мы допустили, что алюминий и кремний дают одинаковые атомные комплексы, имеющие одинаковое строение (в центре одного тетраэдра находится атом кремния и вокруг него в углах 4 ближайших к кремнию атома – атомы кислорода, а в центре другого тетраэдра находится атом алюминия и в углах 4 ближайших атома – атомы кислорода) и одинаковое химическое значение, то отсюда незаметным образом мы приходим к допущению, что алюминий и кремний играют одинаковую химическую роль в силикатах. Мы незаметно отходим от тех старых представлений, которые 100 лет тому назад были разработаны Берцелиусом, не говоря об этом ни слова. Новое рассматривается как частный случай, а не как общее правило.

В этом направлении кристаллохимии мы встречаемся с очень опасным явлением. Опасность заключается в том, что, идя дальше по этому пути, оставляют в стороне весь огромный фактический материал химического синтеза и не меньший запас фактов минералогических наблюдений. Получается отрыв от реальных кристаллизованных тел, полученных в результате химических реакций.

После того как Ф. Махачки в 1928 г. выдвинул эту идею, дело пошло быстрее, и в 1929 г. Л. Полингом была выработана теория ионных радиусов электростатического равновесия, которая дала в ряде случаев хорошие результаты.

Но, с другой стороны, всякая теория должна проверяться экспериментом. И вот в 1932 г. был сделан опыт, который до сих пор не получил никаких возражений. Один из учеников В. Гольдшмидта Т. Барт (в Вашингтоне) вопреки выводам, которые вытекают из теории ионных радиусов, что титан не может изоморфно замещать кремний и соединения обоих элементов не могут давать твердых растворов изоморфных смесей, где титановое соединение растворялось бы в кремниевом или наоборот, вопреки этим высказываниям путем минерального синтеза он доказал, что прекрасно можно получить такие смеси, несмотря на то что разность ионных радиусов очень значительна. Это указывает, что применять выводы из ионных радиусов для суждения о химической структуре кристаллов нельзя без поправок и без проверки химическим синтезом.

При применении ионных радиусов допускают, что атомы в решетке образуют чрезвычайно плотные структуры, в которых будут почти соприкасаться радиусы химического действия, называемые ионными радиусами. Титановые и кремниевые тела плотных структур образовать не могут, но их твердые растворы устойчивы. Из этого примера ясно, что на основании одних ионных радиусов нельзя точно судить о химической структуре.

Необходимо точно разобраться в структуре химических соединений, пользуясь методом, который дается рентгенометрией, и исходя не из того неверного представления, что алюмосиликаты являются солями кремниевых кислот, а из их структуры как солей комплексных кислот разнообразного характера, разнообразной структуры и разнообразных свойств.

Благодаря гипотезе проф. Махачки можно в рентгенограмме выделить структуру, представляющую каолиновое ядро, которое в пространстве будет выражаться группировкой атомов, выявляющихся в целом ряде повторением в структуре минералов $Al_2Si_2O_7$ двух тетраэдров $(AlO_4)^{-5}$ и двух $(SiO_4)^{-4}$. Опыты Лемберга и ряда других химиков, которые собрали огромный материал, и бесчисленные наблюдения в природе показывают, что легко идут химические процессы, в которых 4 таких комплекса: $2(AlO_4)^{-5}$ и $2(SiO_4)^{-4}$ – сохраняются нерушимыми. Действительно, когда вы рассматриваете рентгенограмму многих алюмосиликатов, вы их видите реально. Они представляют собой ячеистые структуры, в которых соединено с 2Al и 2Si 12 атомов кислорода ($Al_2Si_2O_{12}$); часто в этих решетках с атомами алюминия и кремния соединены все кислороды (в простых солях, гидратах и ангидридах каолиновых алюмосиликатов).

В рентгенограммах полевых шпатов и цеолитов явление ясно выражено. Нет никакого сомнения, что у всех таких минералов наблюдается одно и то же комплексное каолиновое ядро. Важно помнить, что это ядро $Al_2Si_2O_7$ эндотермического характера. При его распаде выделяется тепло. Это было проверено в 1931 г. в лаборатории Эйтеля, и получилось почти то же число, которое в первый раз нашли Д. Чернобаев и С. Вологдин. В рентгенограмме каолиновые ядра резко проявляются в главных группах каолиновых алюмосиликатов: полевых шпатов, цеолитов, скаполитов, нефелинов и т.д. Однако они исчезают, и их нет при толковании рентгенограмм таких обычных каолиновых алюмосиликатов, как каолины или слюды, которые легко образуются в природе и синтетически из полевых шпатов и других каолиновых алюмосиликатов и в них переходят.

Возьмем, например, каолин; общая химическая формула будет иметь такой вид: $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$.

Одна молекула воды представляет собой воду, определяющую кислоту (воду гидроксильной группы кислоты), а другая молекула воды имеет иной химический характер и не замещается металлом (оксигруппа).

То же противоречие между рентгенограммой и химическими реакциями имеем и для мусковита, который химически связан и с каолином и с полевым шпатом. Ни для каолина, ни для мусковита рентгенологи не находят каолинового ядра. Это особенно непонятно, так как при распаде каолинового ядра должно выделяться тепло. Его отсутствие совершенно непонятно с химической и физической точек зрения; если бы рентгенограммы мусковита и каолина были верны, это явление распада и образование эндотермического ядра должно было бы наблюдаться на каждом шагу. Очевидно, необходимо новое исследование этих тел – рентгенометрическое, исходя из допущения существования в них каолиновых ядер. Нужно помнить, что пользоваться рентгенограммами – дело достаточно сложное. Мы видим не самые атомы, а лишь проекции рядов, по которым расположены какие-то атомы. Очевидно, с этими рядами не так просто справиться. Тут всегда имеют место некоторые – иногда очень неясные – гипотетические предположения.

Поэтому я считаю, что основная задача, которая стоит сейчас перед минералогией, это синтез; полученные синтетически соединения должны быть изучены рентгенометрически, исходя из химических данных. При этом, как правильно указывает Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, мы должны брать чистые химические соединения. Это еще более важно в минералогии, чем в петрографии. Мы должны сейчас обратиться к изучению минералов так же, как это имеет место в органической химии. Но для этого первым и основным методологическим условием является использование *химически чистых исходных тел*. Те примеси, о которых говорил Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, являются здесь совершенно недопустимыми, потому что из-за них можно запутаться в самых простых явлениях. Следовательно, исходными должны быть определенные химически чистые тела. Примесей не должно быть, т.е. примеси должны выражаться такими микроэлементами, которые мы называем следами. Это должно быть чистое вещество на 99,9%, может быть, даже на 99,99%.

Надо получить для алюмосиликатов ряд рентгенограмм определенных химически чистых соединений и произвести ряд химических синтезов для выяснения их химического строения. Надо выяснить, какого рода вообще могут получаться соединения из исходных окислов. Первой задачей минералогического синтеза в этой группе должно быть освещение семейства каолина. В нем сейчас известны три разных тела: диккит, каолинит, накрит. Они все получены в последнее время синтетически (но не химически чистые), и получены не только все три, но, по-видимому, еще и четвертое. Возможно, что мы имеем здесь дело с изомерией; меняются оптические свойства и удельный вес, но совсем не выяснено, меняются ли химические свойства. Все их рентгенограммы и все физические данные, которые мы имеем, недостаточно точны, потому что нет химически чистого вещества, и притом химически чистого вещества, *полученного в большом количестве*.

Одна из основных задач для алюмосиликатов – получение в большом количестве (килограммы) различных разностей группы каолинита и изучение их химических свойств. Ибо мы знаем из предыдущего синтеза, что из каолина можно легко получить все каолиновые алюмосиликаты и все их легко перевести в каолин. Для каолина, как я указывал, характерно резкое химическое отличие двух молекул воды. Одна представляет, вероятно, оксигруппу, т.е. может заменяться галоидами и, может быть, О. В целом ряде случаев мы имеем среди минералов фторсодержащие тела, в которых фтор становится на место кислорода или оксигруппы (т.е. ОН). Есть минералы с оксигруппами, которые до сих пор синтетически никогда не были получены (например, хлориты или хлоритоиды). Для них (для выяснения их строения) опять-таки у нас нет никакого другого пути, как изучение химически чистых синтетически полученных тел, выяснение условий их получения и взаимного их отношения к целому ряду других тел, строение которых известно. Мы должны идти тем путем, каким слагалась органическая химия, исходившая из хорошо изученных химически чистых продуктов. Мы должны получить синтетически тела, отвечающие только растворителю минерала, а не изучать растворы, какими являются сами минералы. Основное в рентгенометрии это то, что мы должны исходить из *физически* точных данных химически чистого вещества.

Сейчас рентгенограмму строят иначе. Недавно я говорил с рентгенологом. Они работают так, что стараются совсем ничего не знать о химическом

составе и, исходя из самой общей эмпирически-стехиометрической формулы, пытаются разобраться в рентгенограмме. Так получена, наверное, и каолиновая структура. Эта методика, вероятно, привела к тому противоречию, какое существует, например, между формулой ортоклаза и каолина или ортоклаза и мусковита. К тому же атомы водорода не дают отпечатков.

Правильно оперируя химически чистыми исходными соединениями (растворителями изоморфной смеси), синтез даст более точные заключения о химическом составе, чем рентгенометрическое исследование минералов – сложных твердых растворов.

При помощи синтеза и рентгенограммы его продуктов надо попытаться выйти из того противоречия, в каком мы находимся. В этом случае получается продукт с наименьшим количеством разнородных атомов. Берут чистую форму растворителя и в ней получают распределение атомов и ее химические свойства. Структур растворителей алюмосиликатов будет много, но правильнее начать с растворителей алюмосиликатов, для которых всегда должны сохраняться оба комплекса: $[\text{AlO}_4]^{-5}$ и $[\text{SiO}_4]^{-4}$. Они всегда должны быть в каолине, если мы не имеем какого-нибудь нового химического явления. Если такая рентгенометрическая съемка чистого каолина покажет, что в нем нет ни комплекса $[\text{AlO}_4]^{-5}$, ни комплекса $[\text{SiO}_4]^{-4}$ или что разные атомы алюминия различны (как в мусковите), то мы должны искать для этого явления химического объяснения.

Такое изучение каолиновых алюмосиликатов – их синтез – должно быть исходным для всей дальнейшей работы. Перед синтезом в минералогии должна быть поставлена прежде всего задача выяснения химических структур растворителей, минералов, а не получение минералов. Для этого должны браться химически чистые тела. Не должно быть никаких примесей, потому что от примесей никакой пользы и помощи в работе нет, так как даже химические формулы растворителя с трудом выявляются в сложных изоморфных природных смесях.

Важно еще отметить, что рентгеновская методика до сих пор не дает возможности точно и ясно учитывать легкие элементы, в данном случае водород. Поэтому, не оставляя рентгена, нужно переходить к другой, более тонкой методике – к электронограммам. Нужно сказать, что мы слишком часто бросаем дело на полпути, быстро меняем методику, бросаем одно, гонимся за другим и т.д. В частности, у нас в Москве была здесь электрометрическая установка. Я надеюсь, что химическая лаборатория Ломоносовского института в той или другой форме эту установку сохранит и даст ей возможность развиваться дальше, так как мы должны думать о будущем. Незачем плестись в науке в хвосте Запада, когда мы можем идти впереди. Я считаю, что нужно употребить все усилия для того, чтобы получить, с одной стороны, рентгенограммы и, с другой стороны, электронограммы семейства каолина. Нужно восстановить то, что в Москве недавно было уничтожено, и продолжить эти опыты, учтя частный случай каолина, так как он дает нам возможность точно знать распределение атомов водорода, которые теперь мы можем строить с большей степенью произвола. Но главное это то, что минералогический синтез должен вестись в чистом виде и в данный момент в первую очередь должна быть поставлена задача не воссоздания минералов, а воссоздания химически чистых растворителей, твердыми растворами которых являются минералы.

ОБ ИСКУССТВЕННОМ ПОЛУЧЕНИИ СИЛЛИМАНИТА И СОСТАВЕ ФАРФОРА

«Comptes-rendus de l'Academie des Sciences de Paris»,
110, 1890, p, 1377–1380

Перевод с французского О.М. Шубниковой

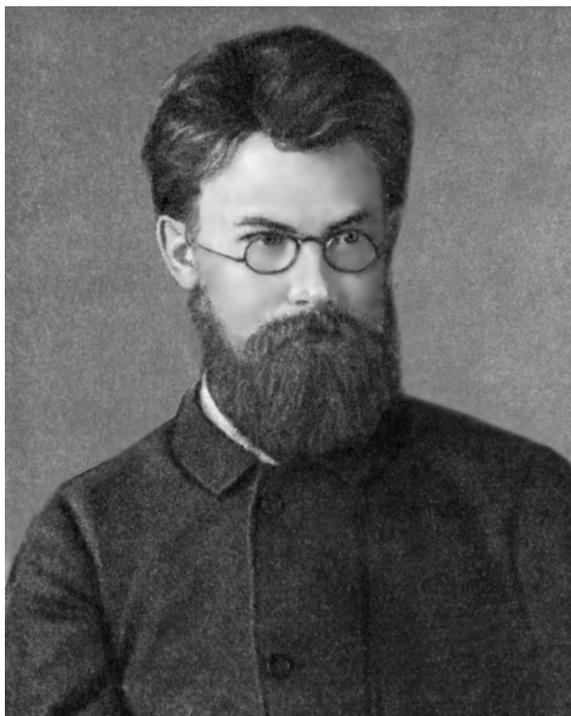
Мы знаем три разновидности соединения кремнезема с глиноземом: дистен, андалузит и силлиманит. Искусственно была получена только одна разновидность – силлиманит или близкое к нему соединение – Сент-Клер Девилем и Кароном¹.

При высокой температуре дистен переходит в силлиманит с выделением тепла². Благодаря любезности Ле Шателье я смог измерить эту температуру его пирометром и нашел ее приблизительно равной 1350 °С. При этой же температуре андалузит превращается в силлиманит с выделением тепла. Не теряя в весе, кристаллы андалузита при этом мутнеют, становятся более или менее белыми, непрозрачными. При изучении шлифов этих кристаллов в поляризованном свете наблюдается погасание, параллельное призме первичных кристаллов, но удлинение становится оптически положительным. При некоторых опытах можно было видеть неизменные части андалузита, сохранившие оптически отрицательный характер и прозрачность. Так как все измененные частички андалузита погасают одновременно и кристаллы теряют в то же время прозрачность, можно думать, что непрозрачность происходит, вероятно, от отражения света от пучков или слоев призм силлиманита.

При нагревании тесной смеси порошков чистого кремнезема и глинозема в печи Леклерка и Форкиньюна до белого каления получается их соединение и образование силлиманита. Надо брать эти порошки в определенной пропорции; я получил очень твердое, хорошо сплавленное молочное стекло из смеси двух частей SiO₂ на одну часть Al₂O₃. Реакция менее отчетлива при смеси одной части Al₂O₃ на одну часть SiO₂ и немного более ясна при одной части Al₂O₃ на три SiO₂. Плавление происходит с выделением тепла. В течение нескольких минут смесь перестает быть порошком и образует молочно-белую стекловатую массу, слегка пористую. Выделение тепла показывает, что исследуемая масса затвердела и больше не плавится даже в наиболее нагретых частях прибора. Под микроскопом это стекло представляет собой аморфную массу, пронизанную кристаллическими иголочками. Эти призматические иголочки в поперечных сечениях имеют вид ромбов, часто они сгруппированы в звездообразные скопления. Они действуют на поляризованный свет довольно сильно; их удлинение оптически положительное. Аморфная масса растворяется в плавиковой кислоте на холоду, призматические кристаллики остаются неизменными даже при длительном пребывании в кислоте. Они разлагаются легко в этой кислоте при 70–80 °С. Они были выделены из

¹ H. Sainte-Claire Deville et Caron, «C.R. Acad. Sci. Paris», 46, 1858; 52, 1861; «Ann. Chim. et Phys.» (4), 5, 1865.

² См. «Bull. Soc. fr. Min.», 12, 1889.



В.И. Вернадский в Мюнхене.
1888 г.

аморфного вещества действием плавиковой кислоты на холоду и подвергнуты анализу. Анализ был произведен методом Генри Сент-Клер Девиля. Кристаллы весили 0,434 г.:

	Получено	Вычислено
SiO_2	37,31	37,02
Al_2O_3	<u>63,65</u>	<u>62,98</u>
	100,96	100,00

Аморфная масса в предельном случае должна была состоять из чистого SiO_2 . Во всех моих опытах она содержала, тем не менее, небольшое количество Al_2O_3 .

Внезапное, почти моментальное выделение тепла при определенной температуре, неплавкость стекла при данной температуре, вид группировки кристаллов, состав кристаллов и стекла объясняются, по-видимому, сплавлением смеси порошка глинозема и кремнезема, отдельно не плавящихся.

При смешении порошков SiO_2 и Al_2O_3 в той же пропорции с небольшим количеством (2–3%) MgO я получил более крупные кристаллы силлиманита, которые позволили мне определить их оптические свойства, идентичные силлиманиту. MgO не входил в состав кристаллов и мог быть извлечен пла-

виковой кислотой на холоду и даже частично концентрированной соляной кислотой.

Вообще каждый раз, когда SiO_2 и Al_2O_3 могут взаимодействовать в отсутствии определенных оснований (или когда их количество не превосходит определенной границы) при повышенной температуре, образуется силлиманит.

При нагревании топаза, дюмортьерита, каолина образуются продукты их разложения, состоящие в большей своей части из таких кристаллов. Все предметы, сделанные из огнеупорного вещества или из более или менее чистой глины после сильного нагрева, выполнены этими же продуктами. Образцы огнеупорного вещества (*terre refractaire*), не содержащие до нагревания кристаллов, кроме нескольких кусочков кварца, превращались нацело в массу мелких кристалликов, рассеянных в аморфной массе после нагревания в аппарате Леклерка и Форкиньюна в течение 72 часов. Образующиеся призмы по всем свойствам были похожи на вышеописанные. Это молекулярное преобразование в твердом состоянии, так как на острых ребрах образца нет следов плавления.

Наблюдения Эренберга, Ошатца, Беренса давно уже показали, что фарфор в большей части состоит из кристаллических элементов. Вид тонких пластинок северского фарфора совсем аналогичен продуктам нагревания каолина или огнеупорной глины. Призматические кристаллы чрезвычайно мелкие, их удлинение всегда положительное, кислоты на них не действуют, даже плавиковая кислота на холоду; разлагаются они от плавиковой кислоты при 70°C . В некоторых фарфорах эти призматические кристаллы составляют больше 30% массы. Белый цвет фарфора объясняется, может быть, главным образом отражением света в призмах этого вещества. Я попробовал отделить эти мелкие кристаллы от аморфного вещества. Это отделение медленное и трудное, и нельзя быть уверенным в чистоте полученного вещества. Изученное стекло содержало основания, которые образуют нерастворимые фториды или фторосиликаты. Анализ дал следующие результаты:

$$29,7 \text{ SiO}_2, \quad 70,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 = 100\%.$$

Эти данные не соответствуют формуле силлиманита. Они могли образоваться или благодаря частичному разложению кристаллов без изменения формы или от избытка Al_2O_3 , который остался приросшим к кристаллам. Возможно также, что существует соединение $8\text{SiO}_2 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (29,9% SiO_2 + 70,1% Al_2O_3); так как Сент-Клер Девиль³ тоже получил вещество, содержащее 29,1–29,5% SiO_2 и 70,2–70,9% Al_2O_3 .

Во всяком случае, фарфор состоит из аморфного вещества (содержащего SiO_2 и основания) и кристаллов, близких силлиманиту.

Эта работа была произведена в Collège de France, в лаборатории Фуке, которому приношу искреннюю благодарность.

30 июня 1890

³ «C.R. Acad. Sci. Paris», 52, 1861, с. 781.

ОБ ИСКУССТВЕННОМ ПОЛУЧЕНИИ СИЛЛИМАНИТА

«Bulletin de la Société française de Minéralogie», 1890, 13, № 7, p. 1–16
(отдельный оттиск)

Перевод с французского О.М. Шубниковой

Соединение SiAl_2O_5 в виде силлиманита образуется легко. Можно вообще сказать, что во всех случаях, когда при повышенной температуре вступают во взаимодействие кремнезем и глинозем в отсутствии определенных оснований или при малом их количестве¹, образуется силлиманит или другое соединение SiO_2 с Al_2O_3 , близкое силлиманиту.

С давних пор Сент-Клер Девиль и Карон² показали, что силлиманит или аналогичный ему продукт образуются постоянно, когда действуют фтористым алюминием на кремнезем, или глиноземом на фтористый кремний, или SiF_4 на Al_2F_6 при высокой температуре. Силлиманит образуется также при действии фтористым кремнием или алюминием на глинистое вещество³.

Анализы Сент-Клер Девиля и Карона не дали теоретической формулы соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$: они получили⁴ соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 , соответствующее $8\text{SiO}_2 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$:

	Данные анализа	Теоретически для силлиманита	Теоретически для $8\text{SiO}_2 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$
SiO_2	21,1–29,5	37,03	29,96
Al_2O_3	70,9–70,2	62,97	70,04

Геометрические и оптические свойства между тем были такие же, как у силлиманита. Таким же методом Фреми и Фейль⁵ получили при менее высокой температуре аналогичный продукт, содержащий кремнезем и глинозем в количествах, отличающихся от природного силлиманита и от продукта Сент-Клер Девиля и Карона. Они нашли 47,65% SiO_2 и 51,85% Al_2O_3 . Оптические свойства, изученные Жаннеттацем, позволили отнести их к моноклинной или триклинной системе.

Эта реакция получается очень легко. Полученные кристаллы не растворимы в плавиковой кислоте на холоду и обладают всеми оптическими свойствами силлиманита. Мне не удалось получить моноклинных кристаллов, определенных Жаннеттацем. При воздействии фтористым алюминием на кремнезем при темно-красном калении (бунзеновской горелкой), получались

¹ Я опишу влияние оснований на образование соединений кремнезема с глиноземом в другой статье.

² *H. Sainte Claire Deville et Caron*. Sur un nouveau mode de reproduction à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces, «C. R. Acad. Sci. Paris», 46, 1858, с. 766; *H. Sainte Claire Deville*. Du mode de formation de la topaze, «C. R. Acad. Sci. Paris», 52, 1861, с. 780; его же. Nouveau mode de production des espèces cristallisées, «Ann. chim. et Phys.», (4), 5, 1865, с. 113.

³ *H. Sainte Claire Deville*. «Ann. Chim. et Phys.», (4), 5, 1865, с. 116.

⁴ *H. Sainte Claire Deville*. «C. R. Acad. Sci. Paris», 52, 1861, с. 781.

⁵ *E. Frémy et Fiel*. Sur la production artificielle du corindon, «C. B. Acad. Sci. Paris», 85, 1877, с. 1032–1033.

кристаллы состава Al_2O_3 и SiO_2 с погасанием, параллельным ребрам призм, и с положительным знаком удлинения.

Дистен тоже при действии высокой температуры переходил в силлиманит⁶. Благодаря любезности г-на Ле Шателье я смог тогда же определить с его пиrometerом температуру этого перехода (сопровождавшегося выделением тепла). Эта температура почти постоянна для дистена различных месторождений (Циллерталь, Сент-Готард, Виллюй) и равна 1320–1380 °С.

При такой же температуре андалузит превращается в силлиманит, с выделением тепла.

Обе реакции не кажутся обратимыми.

Когда нагревают до высокой температуры смесь, содержащую, кроме кремнезема и глинозема, летучие вещества, то остаток, достаточно нагретый, постепенно превращается в кристаллы силлиманита, рассеянные иногда в аморфной массе.

Кроме глин, водных силикато-алюминатов, мы знаем три минерала соответствующего химического состава: топаз $Al_2Si(O, F_2)_5$, зунит⁷ (содержащий SiO_2 , Al_2O_3 , Cl, F и H), и дюмортьерит⁸ из Юма-Каунти, Аризона, химический состав которого приблизительно соответствует формуле: $3Al_8Si_3O_{18} \cdot AlB_2O_6 \cdot 2H_2O$. Я смог исследовать только топаз и дюмортьерит.

Дюмортьерит из Юма, который находился в смеси с кварцем, был частично выделен с помощью плавиковой кислоты, которая на холоду не действует на дюмортьерит, а частично методом тяжелых жидкостей. (Плотность кварца 2,6, а дюмортьерита 3,26)⁹. Порошок дюмортьерита, полученный таким образом, содержал только очень небольшое количество кварца. При нагревании дюмортьерита до ослепительно белого каления (в печи Леклерка и Форкиньюна) были заметны лишь очень сомнительные следы плавления, но он терял окраску и становился белым, непрозрачным¹⁰. В шлифе при поляризованном свете было видно, что масса состоит почти исключительно из призматических, очень чистых кристаллов с положительным знаком удлинения, с довольно сильным двупреломлением; кислоты на них не действовали, даже плавиковая на холоду, они не отличались от кристаллов силлиманита, полученных другими методами.

То же наблюдалось для топаза (из Сент-Луи-Потоси). Уже в прошлом веке д'Арсе¹¹, Лавуазье¹² описали изменения, происходящие в топазе после его сильного нагрева. Позднее Сент-Клер Девиль и Фуке¹³, Эльснер¹⁴, Раммель-

⁶ См. мою статью: «Note sur l'influence de la haute température sur le disthène» [О влиянии высокой температуры на дистен], «Bull. Soc. fr. Min.», 12, 1889, с. 446.

⁷ P. Groth. Tabellarische Übersicht d. Mineralien, 3. Auf., 1889, с. 104.

⁸ Diller a. Whitefield. Dumortierite from Arizona, «Amer. Journ. Sci.», 37, 1889, с. 218.

⁹ Diller a. Whitefield. Dumortierite from Arizona, «Amer. Journ. Sci.», 37, 1899, с. 217. Между тем этот дюмортьерит содержал меньше бора.

¹⁰ Темно-синий дюмортьерит не терял окраски. Он становился сначала черным, буровато-черным. Эта окраска, казалось, концентрировалась затем в некоторых отдельных точках.

¹¹ J. d'Arctet. Second mémoire sur l'action d'un feu égal, violent, sur un grand nombre de terres etc., P., 1771, с. 129–130.

¹² A. Lavoisier. Mémoire sur l'effet que produit sur les pierres précieuses un degré de feu très violent, 1782; Oeuvres de Lavoisier, II, P., 1868, с. 447.

¹³ H. Sainte Claire Deville et F. Fouqué. Mémoire sur les portes qu'éprouvent les minéraux par la chaleur, «C. R. Acad. Sci. Paris», 38, 1854, с. 318.

¹⁴ Elsner. Über d. Verhalten d. Mineralien bei sehr hohen Temperatur, «Journ. prakt. Chem.», 99, 1866, с. 264.

сберг¹⁵ наблюдали такие же изменения. Кристалл не плавился (были только следы плавления на ребрах), ясно было видно выделение пузырьков газа. Этот газ – SiF_4 , так как в кристаллах, сохранивших неизменную внешнюю форму, вокруг этих пузырьков газа наблюдалась пленка SiO_2 , которая произошла, вероятно, от разложения фторида в присутствии паров воды. Кристалл становился белым, непрозрачным. В шлифе видно, что вся масса окристаллизована и кристаллы расположены в радиально-лучистые группы. Они дают прямое погасание параллельно ребрам; их удлинение всегда положительное; они нерастворимы на холоду в плавиковой кислоте. При нагревании добела очень тонкого порошка топаза (Потоси, Бразилия) получают свободные кристаллы силлиманита, очень мелкие, но хорошо образованные. Порошок топаза с неразличимыми внешними формами после улетучивания SiF_4 и разложения топаза дал порошок, состоящий нацело из очень правильных кристаллов силлиманита.

Молекулярная перегруппировка и кристаллизация силлиманита произошла в твердом состоянии. Температура разложения топаза, по-видимому, соответствовала оранжево-белому калению.

Кремнезем и глинозем в порошке не плавятся в печи Леклерка и Форкиньюна и вообще при всех температурах, которыми мы обычно пользуемся. Между тем с давних пор Потт¹⁶, Лавуазье¹⁷, Бертье¹⁸, Сальвета (1854)¹⁹ и др. наблюдали получение чистых смесей кремнезема и глинозема, плотных смесей, очень твердых, иногда даже стекол (Лавуазье). Результаты соответствовали количеству порошка SiO_2 и Al_2O_3 , взятых в смеси. Масса получалась более плотная, более твердая, если в смеси содержалась одна часть глинозема на две или три части кремнезема. Мои опыты показали, что можно легко получить реакции между глиноземом и кремнеземом в порошке при их нагревании добела и при определенном составе смеси. Если взять одну часть глинозема на две части кремнезема, получается молочного цвета стекло, очень твердое и по виду хорошо сплавленное. Отклоняясь от соотношения двух частей SiO_2 на одну часть Al_2O_3 , получают продукт менее сплавленный, или порошки не реагируют даже при самой высокой температуре печи и остаются неизменными.

Между тем наблюдается заметная реакция при смешении одной части Al_2O_3 с одной или тремя частями SiO_2 .

Порошки кремнезема и глинозема, взятые для этих опытов, были очень чистые. Я приготовил Al_2O_3 путем двойного осаждения с помощью NH_3 из раствора чистого продажного сульфата алюминия (содержащего SiO_2 и др.), промывая каждый раз полученный осадок; «чистый» продажный кремнезем

¹⁵ C. Rammelsberg. Über d. Zusammensetzen d. Topazes, «Ber. Akad. Wiss.», B., 1865, c. 280; *его же*. Über Verhalten fluorhalt. Mineralien bei sehr hohen Temperatur. «Ber. Akad. Wiss.», 1879, c. 255.

¹⁶ J. Pott. Chemische Unters. etc., Potsd, 1746, c. 40; II, Forts., B., 1754, c. 8, 72, 126.

¹⁷ A. Lavoisier. De l'action du feu animé par l'air vital sur les substances minérales, 1783; Oeuvres de Lavoisier., II., P., 1868, c. 484–485.

¹⁸ P. Berthier. Traité des essais par voie sèche, I, P., 1834, c. 428–429.

¹⁹ A. Brongniart. Traité des arts céramiques, 2 ed. par. Salvétat. I, P., 1854, c. 649–650; L. Salvétat. Leçons sur la céramique, I, P., 1857, c. 428.

(содержавший заметное количество Fe_2O_3 и др.) промывался дважды соляной кислотой и не давал осадка после выпаривания его раствора в плавиковой кислоте.

Плавление происходило с выделением тепла: в несколько мгновений смесь переставала быть порошковой, она превращалась в стеклообразную массу молочно-белого цвета, слегка пористую.

После выделения тепла оказывалось, что исследуемая масса – твердая; она больше не плавилась даже в наиболее горячих частях печи после нагревания в течение нескольких часов.

Под микроскопом стекло имеет вид аморфной массы (рис. 1), в которой рассеяны очень отчетливо выделяющиеся иголки. Часто эти иголки развиваются вокруг зерен, форма которых остается без изменений и которые кажутся оставшимися нерасплавленными зёрнами порошка кремнезема или глинозема.

После более длительного прокаливания эти зерна также нацело превращались в удлиненные призмы.

Иногда иголки образовывали звездчатые скопления, состоящие обычно из четырех иголок. Их поперечное сечение имело форму ромба; оптический знак удлинения был всегда положительный и погасание – параллельное ребрам призмы.

Аморфная масса легко растворялась концентрированной плавиковой кислотой на холоду, тогда как кристаллы не поддавались растворяющему действию кислоты. Они могли оставаться в кислоте несколько дней без изменения. Однако плавиковая кислота немного растворяла кристаллы даже на холоду; ее растворяющее действие было заметно на мелких кристалликах после их нахождения в кислоте в течение нескольких дней.

При нагревании кристаллов до $70\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ в плавиковой кислоте, они растворялись очень быстро.

Действие плавиковой кислоты на природный силлиманит совершенно аналогично. Силлиманит нацело разлагается под действием плавиковой кислоты при $70\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$. На холоду действия плавиковой кислоты на силлиманит не заметно.

Действием плавиковой кислоты на холоду можно было выделить кристаллы из аморфной массы и подвергнуть их анализу методом Сент-Клер Девиля. Для анализа вещество было сплавлено с чистым искусственным силикатом кальция; продукт плавления растворялся в HNO_3 ; получалась гелеобразная масса; после выпаривания досуха нитрат алюминия разлагался нагреванием и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ извлекался водой (с AmNO_3); кремнезем отделялся от глинозема азотной кислотой.



Рис. 1. Стрoение силлиманита.

Вид под микроскопом

Результаты анализа (0,434 г вещества):

	Данные анализа	Теоретически для $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
SiO_2	37,31	37,02
Al_2O_3	<u>63,65</u>	<u>62,98</u>
	100,96	100,00

Состав кристаллов хорошо соответствует формуле силлиманита.

Таким образом, из смеси, содержащей 66,7% кремнезема и 33,3% глинозема, образовались кристаллы состава 37,3% SiO_2 и 63,7% Al_2O_3 .

Таким образом, в предельном случае аморфная масса должна состоять из почти чистого кремнезема. Во всех моих опытах тем не менее она всегда содержала и некоторое количество глинозема, что доказывало, вероятно, что реакция не доходила до конца. При длительном нагревании кристаллы получались более крупные и в большем количестве.

Реакция между порошками кремнезема и глинозема может быть объяснена следующими наблюдениями: между очень тонкими порошками SiO_2 и Al_2O_3 при высокой температуре происходит химическая реакция с образованием соединения $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁰. Это соединение получается с выделением тепла, достаточного, чтобы расплавить определенную часть порошка аморфного SiO_2 и Al_2O_3 .

Эта гипотеза объясняет следующие наблюдавшиеся мной факты: внезапное, почти моментальное выделение тепла происходит при определенной температуре; неплавкость стекла; вид групп кристаллов силлиманита; состав кристаллов и стекла.

Прибавление небольшого количества окиси магния (около 2–4%) позволяло получить более чистые кристаллы. Она не входила в состав кристаллов, так как могла быть выделена не только плавиковой, но и концентрированной соляной кислотой. Кристаллы очень чистые; их оптические свойства такие же, как у силлиманита: плоскость оптических осей параллельна зоне призм; угол оптических осей около 30°; кристаллы оптически положительные. Между тем они имеют иногда, кроме продольной, поперечную спайность.

Опыты с окисью хрома (с аморфным порошком) в смеси с различным количеством кремнезема дали отрицательный результат. Порошок, не плавясь, при белом калении превращался в смесь кремнезема и окиси хрома, очень хорошо и четко окристаллизованной (кристаллы видны простым глазом).

Получение силлиманита взаимодействием порошков глинозема и кремнезема заставляет думать, что силлиманит должен получаться во многих случаях. Состав смеси, которая дает силлиманит, соответствует составу глин и безводных огнеупорных земель.

Первые опыты Потта и Лавуазье были проведены с глинами. Предпринятые мной с этой целью опыты дали результаты, подтверждающие этот вывод.

Чистый каолин соответствует формуле $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; после удаления воды остаются две части SiO_2 на одну часть Al_2O_3 .

²⁰ Может быть, образуется нестойкое соединение, содержащее больше SiO_2 , которое распадается на $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 .

Ученые XVIII века, которые много изучали действие сильного огня на землистые вещества, уже наблюдали, что каолин, чистая белая глина, под действием прокаливания образует плотный твердый продукт, похожий на фарфор. Потт²¹, д'Арсе²², Геттар и Лавуазье²³ и др. наблюдали и описали это явление.

Изменения, происходящие в каолине при его полной дегидратации и действии на него жара, очень ясны. Каолин становится очень твердым, легко царапает стекло, совсем похож на фарфор. Белый, непрозрачный продукт со следами плавления после нагревания в течение нескольких часов в печи Леклерка – Форкиньюна в большей своей части совсем не растворяется в концентрированной плавиковой кислоте на холоду (даже после ее длительного действия в течение нескольких дней). Главная его масса состоит из мелких призматических кристаллов. Оптический знак этих кристаллов положительный по удлинению, погасание параллельно ребрам призмы; под микроскопом они имеют вид уже описанных кристаллов силлиманита. В промежутках между кристаллами – аморфная масса.

Наиболее огнеупорные глины содержат только кремнезем и глинозем. Я проделал опыты с одной огнеупорной глиной (*terre à creusets* из Сен-е-Марн)²⁴. Она была предварительно нагрета до 700 °С. Она была довольно плотная, твердая. В виде тонких пластинок она не действовала на поляризованный свет; кое-где были маленькие зерна кварца, сильно деполяризующие. После длительного нагревания до белого каления, в течение 24 часов, образец не расплавился, острые ребра остались без изменения; между тем в микроскопе наблюдалось начало действия на поляризованный свет, и после нового прокаливания в течение 48 часов явление было выражено очень четко (рис. 2). Большая часть массы состояла из мелких призм с положительным удлинением и с погасанием, параллельным удлинению. Эти призмы совсем не растворялись в плавиковой кислоте на холоду и потому могли быть выделены из окружающей их аморфной массы. Мы наблюдали здесь тоже явление – получение силлиманита, которое мы всегда наблюдали после действия сильного огня на тесную смесь SiO_2 и Al_2O_3 . Интересно отметить, что в данном случае образование и кристаллизация силлиманита произошли в твердой среде. Таким образом, можно наблюдать девитрификацию огнеупорной глины (*terre à creusets*) без «плавления».

Также вся посуда, кирпичи, тигли, трубы и трубки, сделанные из огнеупорной глины, после длительного сильного нагрева наполнены кристаллами силлиманита. Они имеют тогда структуру искусственного стекла, полученного мной из смеси порошка кремнезема и глинозема. Масса состоит из кристаллов силлиманита, рассеянных в аморфной массе, которая, кроме кремнезема (и, может быть, глинозема), содержит окислы и щелочи, которые иногда находятся в этих глинах. Таким образом, трубки содержали почти исключительно кристаллы силлиманита, которые выделялись под действием HF. Разные части аппарата Леклерка и Форкиньюна были покрыты образованиями

²¹ См. сноску 16 на с. 294. *Pott*. 2. Aufl., P., 1757, Ahhang, с. 6–7.

²² См. сноску 16 на с. 294. *J. d'Arcet*, 1, P., 1, 1766, с. 87.

²³ *J. Guettard et A. Lavoisier*. Experiences sur une espèce de stéatite blanche qui se convertit en un beau biscuit de porcelaine, 1778; *Oeuvres de Lavoisier*, II, P., 1868, с. 239.

²⁴ Я обязан получением этого образца г-ну Ле Шателье.



Рис. 2. Строение силлиманита.
Вид под микроскопом

такого же состава. Аналогичное изменение претерпели тигли из песчаника из Гесса: зерна кварца частично превратились в аморфный кремнезем, частично в тридимит, тогда как глинистые частицы дали призмы силлиманита. Шульце и Штельцнер²⁵ наблюдали изменение массы тиглей, употреблявшихся для получения цинка, в смесь кристаллов шпинели и тридимита. Мои опыты над действием окислов кобальта и цинка на природный силлиманит при высокой температуре дали аналогичные продукты. Я вернусь позднее к описанию этой реакции, замечу только, что продукты, которые наблюдали Шульце и Штельцнер, являются, может быть, продуктами изменения силлиманита, из которого состояла масса аппарата.

Фарфор мог во всех случаях иметь аналогичную структуру и минеральный состав. В 1836 г. Эренберг²⁶ нашел, что фарфор содержит некоторые частицы, действующие на поляризованный свет, мелкие призмы («палочки»); позднее Ошатц и Вехтер²⁷ путем изучения под микроскопом точно установили, что при получении фарфора образуются: 1) мелкие призматические кристаллы и 2) аморфное стекло. Белый цвет фарфора объясняется частично отражением и преломлением света в этих мелких призматических элементах. Количество этих элементов варьирует в зависимости от происхождения фарфора. Они не смогли определить химическую природу этих призматических продуктов, но тем не менее предполагали, что кристаллы должны быть богаче кремнеземом, чем аморфное стекло. Беренс²⁸, который дал наиболее полное описание микроскопической структуры фарфора, показал, что он состоит в большей своей части из мелких призматических «белонитов», что количество этих белонитов увеличивается после сильного и длительного нагревания, что такие же продукты образуются в некоторых стеклах, богатых глиноземом, и что «шамозитовые тигли» тоже превращаются в фарфор под действием сильного нагрева и выполнены тогда этими белонитами. Химическая природа этих призм не могла быть определена, HF на них слабо действовал (может быть, не действовал). Мне кажется, что это – все наблюдения, произведенные до сих пор над микроскопической структурой фарфора. Они ясно указывают на то, что во время получения фарфора образуется определенное химическое

²⁵ H. Schultze u. A. Stelzner. Über die Umwandlung der Distillationsgefäße de Zinkofen, «N. Jb. Min.», I, 1881, с. 120.

²⁶ C. Ehrenberg. Über den mikrosk. Charakter der erdig. u. derben Mineral, «Pogg. Ann.», 115, 1836, с. 103.

²⁷ Ω [Oschatz] u. Wächterl. Zur Theorie d. Porzellanbildung, «Dingler's Polytechn. Journ.», 106, 1847, с. 32–33.

²⁸ H. Behrens. Über d. Porzellan und ein verwandte Entglas. prod., «Pogg. Ann.», 226, 1873, с. 389, 390, 392–393, 395.

соединение: мелкие призматические кристаллы. Измерения плотности²⁹ тоже показывают, что во время образования фарфора происходит химическая реакция. Исследование твердого севрского фарфора, тиглей и фарфоровой химической посуды показало, что они состоят в главной массе из мелких призматических кристаллов; кристаллы имеют оптически положительный знак по удлинению, дают прямое погасание, параллельное ребрам призм, и не растворяются на холоду в HF. Кристаллы очень мелкие и расположены часто в параллельные пучки. Аморфная масса рассеяна между призматическими элементами. Структура фарфора вполне соответствует структуре каолина и огнеупорных глин после их длительного прокалывания.

Отделить кристаллы от окружающей их аморфной массы очень трудно. Аморфная масса легко растворяется в HF, но она содержит основания, которые дают при этом нерастворимые фториды или фторосиликаты. Небольшие осадки фторидов, нагретые с кристаллами, их легко разлагают и превращают в порошок, который почти не содержит кремнезема и состоит из мелких гексагональных пластинок (корунд?). Такие же пластинки получаются при нагревании природного силлиманита с фтористым аммонием или при разложении путем нагревания фтористого алюминия. Чтобы избавиться от этих нерастворимых остатков, надо подействовать после плавиковой кислоты серной кислотой концентрации в 60–70°; эта кислота совсем не действует на мелкие призматические элементы. Серную кислоту нейтрализуют углекислым аммонием (CaSO₄, образовавшийся при действии серной кислоты, превращается, с одной стороны, в CaCO₃, а с другой, – растворяется в виде двойной соли сульфата аммония и кальция). Осадок декантируют и промывают; он состоит почти исключительно из призматических продуктов. Эти кристаллы составляют иногда до 35% массы фарфора.

Анализ был произведен после действия плавиковой кислотой при 70–100 °C; в присутствии серной кислоты весь кремнезем улетучивался в виде SiF₄. Остаток содержал только Al₂O₃. Этот метод был применен при анализе силлиманита Делаваром и дал 37,07% SiO₂ – почти теоретическое число. Глинозем был испробован на чистоту (сплавлением с Na₂CO₃, растворением в воде и осаждением NH₄Cl); он содержал только немного железа и следы извести.

Анализ (0,299 г) дал следующие результаты:

SiO ₂	29,7
Al ₂ O ₃ *	70,3
	100,0

Эти числа не дают формулы Al₂O₃ · SiO₂, а соответствуют формуле 8SiO₂ · 11Al₂O₃ и продуктам, полученным Сент-Клер Девилем и Кароном.

Может быть, кристаллы частично разложились при улетучивании SiF₄ без изменения внешней формы или глинозем остался прилипшим к кристаллам в виде мельчайшего порошка. Малые размеры кристаллов не позволили разрешить этот вопрос.

²⁹ См. *A. Brongniart*, l.c., с. 265, 283–284 и *L. Salvétat*, l.c., с. 283; *Rose*. Über d. Verminderung d. Spec. Gewicht, welche die Porzellanerde... erleidet, «Pogg. Ann.», 142, 1845, с. 102–103.

* Немного Fe₂O и следы CaO.

Во всяком случае можно сделать вывод, что фарфор состоит из аморфного вещества, содержащего кремнезем, оснований (может быть, немного глинозема) и кристаллов силлиманита или соединения из SiO_2 и Al_2O_3 , очень близкого силлиманиту. Соотношения между количествами этих продуктов варьируют в различных фарфорах.

Выделение этих кристаллов внутри стекловатой массы является характерным для образования фарфора³⁰.

Париж, июнь 1890

К ТЕОРИИ СИЛИКАТОВ

«Zeitschrift für Krystallographie», 1901, Bd. 34, H. 1, S. 37–66

Перевод с немецкого С.В. Ренц

1. Вопрос о строении различных природных искусственных соединений кремнезема до сих пор еще не разрешен. Но он, несомненно, является важнейшим вопросом, подлежащим в настоящее время разрешению в минералогии, так как кремний играет существенную роль в химических реакциях земной коры, аналогичную роли углерода в органических соединениях. Как развитие физиологической химии может совершаться целесообразно и быстро лишь при выяснении строения углеродных соединений, так развитие минералогии связано с разрешением загадки строения природных силикатов. Мы еще далеки от полного разрешения этой задачи, но за последнее время накопилось большое количество синтетических и аналитических данных, в связи с чем необходимо наметить разрешение некоторых вопросов, касающихся строения силикатов.

2. Я позволю себе по возможности кратко дать здесь изложение теории силикатов, опубликованной в более подробном виде на русском языке. Сначала в моей статье «О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах» в 1891 г.¹ была сделана первая попытка, а затем (в 1899 г.) в моих лекциях по описательной минералогии² эта первая попытка была дополнена. Сейчас я закончил второй выпуск лекций по описательной минералогии (в который входит большинство силикатов) на русском языке, но мне хочется написать о результатах моих исследований на языке, который более распространен в научном мире, чем русский, так как лишь в результате критики со стороны специалистов каждой попытки в разрешении этих сложных вопросов можно достигнуть полного их решения. Для краткости я пропускаю все исторические и библиографические данные; их можно найти в упомянутых русских работах.

³⁰ Эта работа была произведена в лаборатории г-на Фуке, в Collège de France; я счастлив выразить здесь г-ну Фуке мою глубочайшую благодарность.

¹ В. Вернадский. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., 1891, 100 с. («Бюлл. Моск. о-ва испыт. природы», 1891); реферат «Zschr. Kryst.», 23, с. 277.

² В. Вернадский. Лекции по описательной минералогии, вып. 1, 1899, с. 212–286.

3. При обсуждении силикатов мы должны сделать некоторые предварительные замечания. Поле исследования слишком обширно, и наши сведения об этих соединениях очень различны по научной значимости. Простые соединения, например соединения группы оливина, совершенно ясны по своему строению, что же касается других, например силикатов, содержащих галоиды (Cl, Br, F, J), металлоиды (S, Sb, As и т.д.) и «редкие» элементы, то большей частью не известен даже их эмпирический состав. В каждой теории силикатов мы должны ограничиваться более простыми и более известными соединениями; все силикаты с неизвестным процентным составом надо пока оставить, и они не могут иметь значения для проверки теории. Только гипотетически мы можем коснуться и этих менее известных соединений и в некоторых случаях получить правдоподобные представления об их строении.

4. При обсуждении силикатов я, кроме того, пока оставляю в стороне все силикаты, которые, кроме Si, O, H и обычных металлических элементов, содержат еще элементы очень мало известной функции или же элементы галоидной или металлоидной функции. Под *металлическими элементами* я подразумеваю элементы, способные заменять в гидратах водород гидроксильной группы. Среди этих металлических элементов мы должны еще отбросить металлы цериевой и иттриевой групп (Ce, Y, La, Pr, Nd и т.д.), так как мы имеем слишком неясные и неполные сведения о химических свойствах этих более редких элементов. При обсуждении природных кремневых соединений это довольно произвольное, но необходимое ограничение вносит мало изменений, так как такие минералы встречаются довольно редко и в немногих семействах.

5. При исследовании силикатов мы всегда должны помнить, что природные силикаты обычно не образуют простых *химических* соединений. Мы находим среди них различные типы *физических* соединений. Среди этих типов большинство лучше исследованных силикатов относится к классу *изоморфных смесей*. Под изоморфной смесью я буду подразумевать класс физических соединений, аналогичных твердым растворам. Химическая формула соединений, вступающих в изоморфную смесь, может быть весьма различна, но все соединения, вступающие в смесь, должны относиться к одному и тому же классу симметрии (одному и тому же из 32 видов кристаллической структуры)³. При построении формул для силикатов мы примем лишь формулу преобладающего соединения в изоморфной смеси (т.е. «растворителя» изоморфной смеси).

6. Изоморфными смесями являются только лучше всего исследованные формы среди многих физических смесей, которые могут существовать среди минералов. Другие, например, представляют собой твердые слабые растворы различных красителей (например аметист и т.п.), природные механические смеси (например пертит и т.п.), сложные физические соединения, «диссоциированные растворы» (например цеолиты и т.п.) и т.д. При исследовании строения самых распространенных природных силикатов можно эти сложные типы оставить в стороне.

³ При сравнении с жидкими растворами изоморфные смеси аналогичны растворам жидкости в жидкости или газовым смесям.

7. Следовательно, наша ближайшая задача заключается в исследовании изоморфных смесей соединений, содержащих Si, O, H и металлы. Все эти минералы можно очень легко и четко разделить *на две группы*. Первую группу образуют такие силикаты, в изоморфных смесях которых, в «растворителях» (§ 5), не содержится окислов металлов $R_2'''O_3$. Ко второй группе относятся только силикаты, содержащие также и окислы металлов типа $R_2'''O_3$.

8. При исследовании силикатов второго типа (§ 7) мы для упрощения проблемы примем во внимание лишь главнейшую и наиболее распространенную группу, т.е. только силикаты, содержащие глинозем (Al_2O_3). Все силикаты с другими окислами $R_2'''O_3$, с Fe_2O_3 , B_2O_3 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 и т.д. можно обсуждать по аналогии с этой группой. Они гораздо более редки и менее известны. Кроме того, мало таких минералов, в изоморфной смеси которых содержатся такие силикаты в качестве растворителей (§ 5). Мы можем предположить, что структура таких силикатов будет аналогична структуре силикатов глинозема.

9. Силикаты, не содержащие окислов металла типа R_2O_3 , я называю *простыми силикатами*. Силикаты же, содержащие окислы R_2O_3 , я буду называть по характеру этих окислов:

алюмосиликатами, если R_2O_3 является глиноземом,
феррисиликатами, если R_2O_3 является окисью железа,
борсиликатами – с B_2O_3 ,
хромсиликатами – с Cr_2O_3 и т.д.

Всюду я буду ставить в начале слова «силикат» в виде приставки название окисла металла R_2O_3 . В нижеследующем изложении я коснусь главным образом *алюмосиликатов*, а структуру феррисиликатов, борсиликатов и т.д. можно рассматривать по аналогии с алюмосиликатами.

10. Алюмосиликаты и простые силикаты совершенно различны по своему характеру, и мы не имеем промежуточных групп между этими двумя главными группами кремневых минералов⁴. Резкое разделение обеих групп соединений основывается на следующих наблюдениях:

а) Не известно такой реакции, при которой в силикатах металл окислов RO (например Mg, K, Na и т.д.) мог бы быть замещен алюминием, или наоборот.

б) Нет такой реакции, при которой алюмосиликаты могли бы непосредственно превращаться в гидраты кремнезема, или наоборот.

в) Естественные продукты выветривания простых силикатов и алюмосиликатов резко разнятся между собой. Простые силикаты довольно часто дают гидраты кремнезема (опалы) и кремневую кислоту (SiO_2); алюмосиликаты могут лишь при совсем особых, необычных условиях дать гидраты кремнезема (и гидраты глинозема), обычно же они дают лишь глины и минералы хлоритовой группы (§ 41).

г) При сонахождении простых силикатов и алюмосиликатов при более высоких и более низких температурах происходит лишь простое соединение их в сложное тело или замещение металлов окисла RO.

д) Для сложных алюмосиликатов, содержащих рядом с глиноземом окислы типа RO, известно много реакций, при которых в качестве продуктов возникают *алюминаты* окислов RO.

⁴ Следует всегда помнить о том, что я говорю лишь о «растворителях» изоморфных смесей.

11. Эти два класса соединений кремния – *простые силикаты и алюмосиликаты* – совершенно различны и по своим химическим функциям. Простые силикаты можно совсем строго считать солями (соответственно – гидратами) и сложными продуктами присоединений к солям (соответственно к гидратам, § 26 и следующие) различных известных кремневых кислот. Попытки причислить алюмосиликаты к известным кремневым кислотам в общем оказались неудачными. Лишь некоторые алюмосиликаты, например лейцит $K_2Al_2Si_4O_{12}$ и т.д., можно по их формулам считать двойными солями известных кремневых кислот, другие следует рассматривать как соли совершенно гипотетических, неправдоподобных, довольно сложных кремневых и поликремневых кислот. Даже при всех приемлемых гипотезах для некоторых алюмосиликатов было невозможно найти гидрат кремневой кислоты (например для маргарита, хлоритоида, сапфирина, призматина и т.д.).

12. Чтобы изучить характер алюмосиликатов, нам надо обратиться к известным результатам синтезов и к наблюдениям парагенезиса. Характер глинозема двоякий. Его можно рассматривать как ангидрид кислоты, дающий устойчивые соли с окислами металла – алюминаты; одновременно он образует как бы слабое основание соли с ангидридами кислот. Соединения глинозема с обычными кислотами, например с серной кислотой, азотной кислотой и т.д., как бы показывают ясный солеподобный тип. По *аналогии* с этими соединениями и алюмосиликаты считали кремнекислыми солями алюминия, но солевой характер соединений глинозема с ангидридами кислот очень неясный и не может служить полным аналогом соединений MgO , ZnO и т.д. Соединения окиси алюминия и фосфорной, щавелевой, уксусной, соляной кислот и т.д. обладают своеобразным характером и рядом свойств так называемых *комплексных кислот*⁵. Вероятнее всего, следует рассматривать *алюмосиликаты как ангидриды, гидраты, соли* (и их производственные или продукты присоединения) комплексных алюмокремневых кислот.

13. Характер глинозема в силикатах можно определить при помощи следующих экспериментальных данных:

а) При тех же условиях, при которых в природе и в лаборатории образуются алюмосиликаты, одновременно образуются и алюминаты. Минералы группы шпинели закономерно выделяются при более высоких температурах из расплавов силиката и относятся к ним или к ближайшим генерациям, так же как и некоторые алюмосиликаты. Такое выделение алюминатов из силикатных расплавов можно объяснить только, если предположить кислотный характер глинозема при этих условиях.

б) При расщеплении алюмосиликатов (слядяного ядра, § 46) при помощи более высоких температур также образуются *алюминаты* (шпинели, опыт Вернадского, Морозевича).

в) И при более низких температурах, при действии воды или карбонатных растворов, нередко разрушение алюмосиликатов сопровождается выделением алюминатов (например, опыты Тугутта) или гидратов глинозема (образование боксита, гидраргиллита и т.д. в природе).

⁵ Поэтому было бы желательно исследовать и так называемые двойные соли сернокислого глинозема с сульфатами; многие свойства так называемых квасцов можно объяснить лишь при предположении сложной структуры этих соединений.

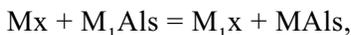
Все эти реакции опровергают основной характер глинозема в алюмосиликатах.

14. Однако свойства алюмосиликатов тоже совершенно четко показывают комплексную структуру алюмокремневого ядра в этих соединениях. Я позднее еще вернусь к объяснению этого явления, сейчас же я хочу резюмировать некоторые факты:

а) *Соединения, состоящие только из Al_2O_3 и SiO_2 (группа силлиманита), соответствуют по своим свойствам ангидридам кислот.* Так например, если порошок или куски этих соединений нагреть с карбонатами, то последует бурное вскипание, быстрое выделение углекислоты (Берцелиус) и образуется алюмосиликат. Это явление аналогично воздействию кварца на эти карбонаты и образованию силиката. Подобные явления можно наблюдать и при нагревании этих соединений с сульфатами, галоидными солями и т.д.

б) *Каолин и другие глины имеют характер кислот.* Так например, при более высоких (Горгеу) и довольно низких температурах (Земьтченский) они разрушают соли галоидов (KJ, NaBr и т.д.), с выделением свободных галоидных кислот, и образуют алюмосиликаты.

в) При различных химических процессах – в природе и в лаборатории – очень часто происходят реакции замещения алюмосиликатов, при которых алюмокремневое ядро соединения не разрушается или совсем не затрагивается химическим превращением. Пояснением для всех этих реакций может послужить следующая схема:



где x – ангидрид кислоты; M, M_1 – различные металлы; Als – алюмокремневое ядро.

Однако, ввиду некоторых своеобразных свойств алюмосиликатов, эта реакция во многих случаях осложняется, так как алюмосиликаты могут также легко образовывать продукты присоединения (§ 26 и следующие) и отщеплять группы SiO_2 (§ 48).

г) Глины (алюмокремневые кислоты) и минералы группы силлиманита (ангидриды алюмокремния) образуются при разрушении алюмосиликатов при тех же условиях, как и гидраты и ангидриды при разрушении их солей. Лучше всего это можно увидеть, если провести сравнение с силикатами:

α) при нагревании опалов мы получаем SiO_2 из глин – минералы группы силлиманита (Вернадский);

β) при разрушении простых силикатов в природе под действием воды и углекислоты получают опалы, при разрушении алюмосиликатов – глины⁶;

γ) при более высоких температурах в силикатных расплавах, богатых глиноземом, выделяется силлиманит или корунд, при условиях совершенно аналогичных тем, при которых из силикатных расплавов, богатых кремнием, выделяется SiO_2 в виде тридимита или кварца (Морозевич).

15. В результате указанных выше соображений (§ 10–14) мы должны признать, что кремневые соединения (§ 7–8) делятся на *две большие группы*:

⁶ При метаморфизме из силикатов получается кварц, из алюмосиликатов – силлиманит, андалузит и т.д.

I. *Простые силикаты*: соли, гидраты (и их продукты присоединения) различных кремневых кислот.

II. *Алюмосиликаты*: соли, гидраты, ангидриды (и их продукты присоединения) различных алюмокремневых кислот. Мы можем рассматривать ферри-силикаты, борсиликаты и т.д. по аналогии с алюмосиликатами.

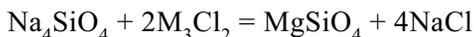
Многие из этих соединений обоих классов могут также образовывать друг с другом изоморфные смеси, хотя они и относятся к различным классам, подобно тому, как совершенно различные классы жидкостей (например спирт и эфир) образуют взаимные растворы.

I. ПРОСТЫЕ СИЛИКАТЫ

16. Существенным свойством силикатов, значительно облегчающим их толкование, является свойство образовывать большие группы, содержащие соединения, которые легко переходят одно в другое. Соединения одной и той же группы различаются между собой аналогично членам одного и того же гомологического ряда и всегда содержат ядро, которое при всех реакциях остается без изменения. Такая *ядерная структура*, повторение во всех силикатах одной и той же группы некоторых элементов, связь между которыми не может быть нарушена обычными факторами, необычайно характерна для силикатов.

17. Среди реакций, при которых не разрушается ядро соединения, мы можем различить два случая:

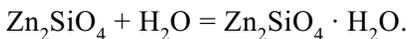
а) *Реакции замещения*, например для солей и гидратов, – обычный двойной обмен элементов, как то:



или



б) *Реакции присоединения*, когда к силикатному ядру присоединяется другая группа элементов при химическом процессе, например элементы воды (H_2O) и т.д. Этот класс реакций гораздо значительнее и более распространен у алюмосиликатов (§ 61 и следующие). В качестве примера и схемы таких процессов мы можем представить себе образование каламина из виллемита:



Ход химического изменения легче всего себе представить с помощью структурных формул. *При реакциях замещения* имеется изменение ядра (без его разрушения), а *при реакциях присоединения* обычно имеет место изменение элементов, не в ядре, а в боковых цепях. В каждой группе силикатов мы должны различать два подразделения: 1) соли и гидраты и 2) продукты присоединения к этим солям и гидратам.

18. В группе простых силикатов можно различать *две большие группы*:

1) группу продуктов ортокремневой кислоты – ортосиликаты;

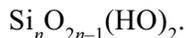
2) группу продуктов метакремневой кислоты – метасиликаты.

К этим двум группам можно отнести почти все простые силикаты, как природные, так и искусственные.

19. Однако существуют некоторые группы искусственных и природных продуктов, которые к ним не относятся. Так, возможно, некоторые минералы (обычно свинцовые соли) соответствуют другим кремневым кислотам, а не двум упомянутым. Эти весьма редкие минералы я оставляю в стороне, так как они не имеют никакого значения в природе и сами они и аналогичные им искусственные соединения слишком мало известны.

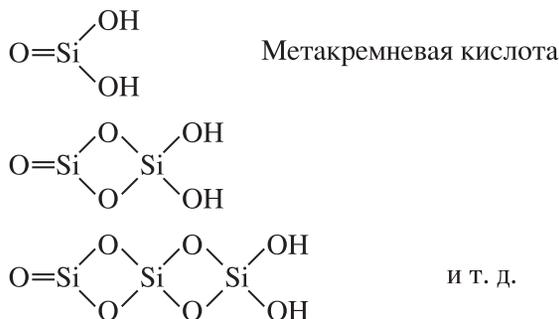
20. Другую группу, которая пока что тоже остается в стороне, составляют соединения бериллия, в толковании которых еще нет ясности. При построении периодической системы элементов Менделееву пришлось дать окиси бериллия формулу BeO (по Авдееву). Позднее правильность этого подтвердилась определениями плотности некоторых летучих соединений бериллия. Сейчас кажется вполне правдоподобным, что в простых соединениях и солях бериллия он должен рассматриваться как двухвалентный элемент. Но периодическая система элементов не дает возможности ориентироваться в структуре *всех* соединений бериллия. Очень велико сходство многих свойств бериллия и алюминия; в более сложных алюмосиликатах, содержащих бериллий, полученных Отфейлем и его учениками, в силико-вольфраматах бериллия, подробнее исследованных Г.Н. Вырубовым, толкование окиси бериллия как Be_2O_3 , данное этим ученым, очевидно, остается правильным. Весьма вероятно, что Be (как Fe, Cr, может быть Mn и т.д.) может быть как двухвалентным (например BeO), так и трехвалентным элементом. Следует еще заметить, что природные соединения бериллия составляют совершенно своеобразный класс минералов, которые по реакциям, свойствам и парагенезису имеют гораздо большее сходство с алюмосиликатами, чем с простыми силикатами. Но так как характер бериллия в *силикатах* до настоящего времени еще спорный, я эту группу соединений оставляю в стороне. Вероятнее всего, мы в бериллиевых силикатах имеем соединения, аналогичные алюмосиликатам (бериллий в силикатах трехвалентный).

21. Остается еще третье подразделение силикатов, стоящее несколько в стороне от двух главных групп простых силикатов: это *опалы* и *полуопалы*, которые нельзя так просто отнести к орто- или метакремневой кислоте. Под опалами и полуопалами мы понимаем очень неустойчивые гидраты (и соли, аналогичные так называемым *косиликатам*), которые имеют общую формулу:



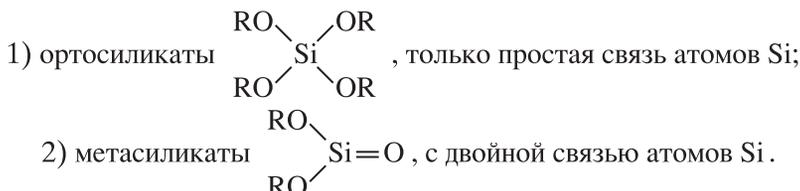
Это всегда *двухосновные гидраты* (или соответственно соли), показывающие многие переходы от Si_nO_{2n} (кварц, халцедон и т.д.) до $\text{SiO}(\text{HO})_2$ (метакремневая кислота). Эти минералы очень постоянны и часто представляют собой механические смеси⁷. Их структурные формулы весьма характерны; они представляют собой как бы *простые цепи*:

⁷ Природные механические смеси представляют собой закономерные, не случайные явления; их свойства отчасти постоянны (аналогично эвтектическим смесям и т.д.).



Однако в своем строении они содержат характерный признак метакремневой кислоты (группу $\text{O} = \text{Si}$).

22. Две группы простых силикатов (§ 18) совершенно разные. Ортосиликаты имеют более ясно выраженное ядерное строение, чем метасиликаты. По их структурным формулам мы можем различить эти две группы таким образом:



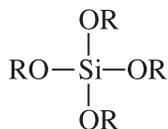
Так различные структуры кремневого ядра совершенно четко выражены в структурных формулах этих соединений.

23. Мы имеем простой химический отличительный признак, уже давно признанный при определении минералов, но значение которого, насколько мне известно, еще не получило теоретического объяснения. Это действие крепких минеральных кислот HNO_3 , HCl или H_2SO_4 на силикаты и различие характера выделяющейся при этом кремневой кислоты. *При их действии на ортосиликаты выделяется студенистая кремневая кислота, при действии на метасиликаты – порошкообразная или песчанистая кремневая кислота.* Вид выделяющейся кремневой кислоты необычайно постоянен во всех классах минералов и как бы обусловлен различной структурой гидратов кремневой кислоты. Студенистая кремневая кислота указывает на выделение непостоянной $\text{Si}(\text{OH})_4$, и эти студни довольно скоро распадаются на порошкообразную и песчанистую кремневу кислоту.

Есть еще *слизистое* выделение кремневой кислоты. Эта «слизистая» кремзевая кислота как бы представляет собой тесную смесь обоих видов кремневой кислоты и, как мы увидим ниже, связана с особой структурой силикатов (§ 27, 33).

1. ОРТОСИЛИКАТЫ

24. К ортосиликатам относятся соли и продукты присоединения ортокремневой кислоты. Химическая структура их кремневого ядра:



в) Известны многие реакции, при которых ядро ортосиликата не затрагивается или не разрушается. Но при простом замещении элементов группы А эти продукты присоединения переходят в другие, например в серпентин и т.д.

г) При действии минеральных кислот образуется студенистая кремневая кислота; если же в А содержится метасиликат, получается *слизистая* кремневая кислота.

28. Эти продукты присоединения нельзя рассматривать как простые двойные соединения вещества А и ортосиликата, так как свойства А сильно изменены; так например, у некоторых соединений при их разрушении наблюдается не простое расщепление, а более сложные явления, например: у гумита $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{MgF}_2$ при нагревании улетучивается SiF_4 , в серпентине вода становится летучей лишь при красном калении и т.д. Кроме того, физические свойства этих соединений довольно сильно отличаются от свойств ортосиликата и тела А. В общем при таких реакциях присоединения очень легко образуются хроматические соединения, например серпентин – зеленый, гуминовая группа – желтая и т.д. Это свойство наиболее характерно для аналогичных продуктов присоединения ядра алюмосиликата (§ 57).

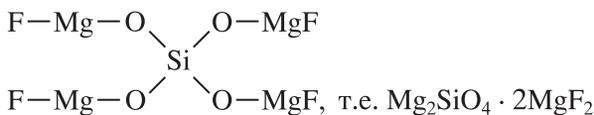
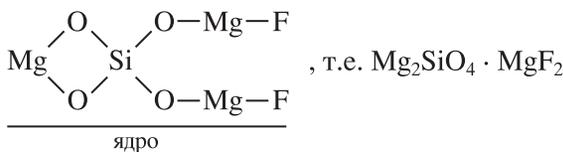
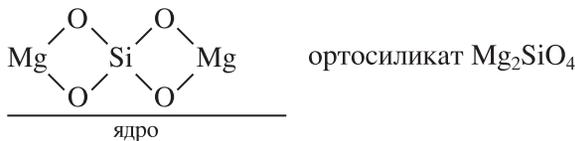
29. В этих соединениях общая формула $n\text{R}_2\text{SiO}_4 \cdot m\text{A}$ превратится в более простую $n\text{R}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{A}$, т.е. будет содержать на одну частицу А много частиц ортосиликата. Наблюдается, так сказать, уплотнение ядра ортосиликата, причиной чего, вероятно, является большой молекулярный вес $\text{Si}(\text{OH})_4$, правильной формулой которого было бы: $[\text{Si}(\text{OH})_4]^p$ ($p > 1$). Но и теоретически, при предположении такого ядерного строения этих продуктов присоединения, можно ожидать лишь простые соотношения между n и m . Это является проверкой теории при помощи наблюдаемых фактов, которые, как будто, вполне хорошо согласуются. По теории соотношения между n и m могут быть лишь следующими:

$$\begin{array}{ll} 1 : 1 & 3 : 1 \\ 1 : 2 & 3 : 2 \\ 2 : 1 & \text{и т.д.} \end{array}$$

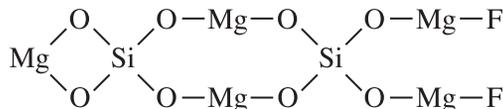
Это ясно из следующих соображений.

30. Возьмем какой-нибудь ортосиликат, например Mg_2SiO_4 и $\text{A} = \text{MgF}_2$, и напомним его структурную формулу.

Мы получим:

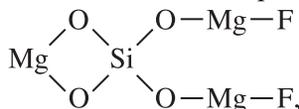


Как легко можно видеть, нельзя наблюдать никаких других соединений присоединения между *одной* частицей ортосиликата и комплексом А. В *продукте присоединения* $mR_2SiO_4 \cdot nA$, если $m = 1$, то $n = 1$ или 2. Даже если соединяется много ядер ортосиликата, когда возникает уплотнение ядра ортосиликата, n может быть только 1 или 2, как легко можно увидеть из формулы. Например, для $2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$:

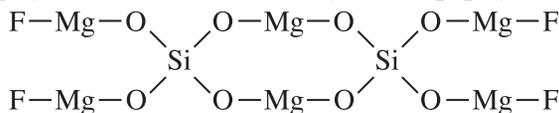


Наблюденные факты полностью соответствуют предпосылкам этой теории.

31. По теории можно ожидать некоторых изомеров, среди которых я, к примеру, хочу затронуть лишь следующую структуру. Структура $mR_2SiO_4 \cdot nA$ имеет *асимметричный* характер, когда m и $n = 1$, например для $2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$:



но соединения того же процентного состава могут быть изображены и *симметричными* формулами, если мы только удвоим формулы:



Некоторые примеры подобных случаев изомерии мы, возможно, имеем в группе серпентина и т.д.

32. Мы имеем в царстве минералов следующие пять рядов продуктов присоединения с ядром ортосиликата, которые располагаем по металлам:

- | | | |
|--------------------------|----------------------|---|
| 1) $nMg_2SiO_4 \cdot A$ | $A=MgF_2, Mg(HO)_2,$ | $A =$ метасиликат, группа серпентина |
| 2) $nNi_2SiO_4 \cdot A;$ | $A=H_2O,$ | группа хондродита |
| 3) $nCu_2SiO_4 \cdot A;$ | $A=H_2O,$ | группа нумеита ⁸ |
| 4) $nZn_2SiO_4 \cdot A;$ | $A=H_2O,$ | группа хризоколлы ⁸ |
| 5) $nMn_2SiO_4 \cdot A;$ | $A=MnS, MnCl_2$ | группа каламина ⁹ |
| | | и т.д., группа гельвина (гельвин, даналит, фриделит и т.д.) |

33. Из всех этих групп минералов самой значительной и теоретически, интересной является *группа серпентина*. К этой группе относятся, по меньшей мере, два минерала, которые по своим физическим (оптическим) свойствам совершенно разные, — антигорит и хризолит (серпентин). Их эмпирические формулы одинаковы, $Mg_3H_4Si_2O_9$. Над серпентином проведено много интересных опытов и сделаны попытки дать структурную формулу (Кларк и Шнейдер) в которой предполагают разный характер атомов Mg. Но эти опыты не дали результатов и не удалось доказать резкой разницы между атомами

⁸ Может быть и А никелевый (или соответственно медистый) метасиликат по аналогии с группой серпентина.

⁹ Каламин надо считать за $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ (Раммельсберг). За это толкование говорят 1) его переход путем дегидратизации в виллемит и 2) выделение студенистой кремневой кислоты под влиянием минеральных кислот.

Mg (Линденер, Браунс). Мне думается, что мы уже сейчас имеем много данных, показывающих различный характер атомов Si в серпентине, а именно:

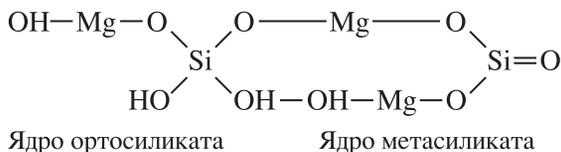
1) при расщеплении под влиянием тепла серпентин переходит в ортосиликат (оливин) и метасиликат (энстатит) (Добрэ, Кларк и Шнейдер);

2) серпентин в природе легко возникает из ортосиликатов (оливин), а также из метасиликатов (энстатит и другие пироксены);

3) путем обработки минеральными кислотами кремневая кислота получается не в виде студенистого или песчанистого выделения, а только в виде слизистого (§ 27), очень характерного выделения.

Все эти факты показывают, что мы в серпентине имеем кремний как в виде Si=O (ядро метасиликата), так и в виде $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}- \\ | \end{array}$ (ядро ортосиликата). Можно

представить себе его как продукт присоединения $R_4\text{SiO}_4 \cdot A$, где A содержит метасиликат. Структурную формулу серпентина можно написать так:



При таком толковании серпентин должен был бы возникнуть в природе не путем простого процесса гидратизации, но под действием воды, содержащей кремний, на оливин или пироксен¹⁰.

2. МЕТАСИЛИКАТЫ

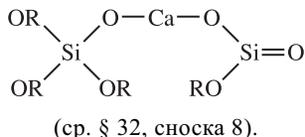
34. К метасиликатам относятся соли и продукты присоединения к солям метакремневой кислоты. Их структурная формула охарактеризована на двойной связи у атомов Si и может быть схематично выражена как $\text{>Si}=\text{O}$. При воздействии минеральных кислот кремневая кислота выделяется из метасиликатов в виде песка или порошка.

35. Химические свойства этой группы гораздо проще и совершенно отличны от свойств ортосиликатов. В природе мы встречаем почти только соли метакремневой кислоты, продукты присоединения (например, инезит?) очень редки и мало постоянны. Мы имеем здесь две различные группы:

- 1) нейтральные соли, *группу пироксенов и амфиболов*;
- 2) кислые соли, *группу талька*.

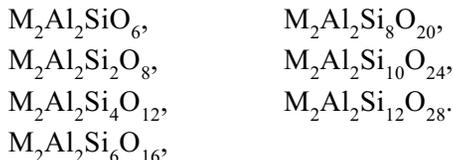
36. Полиморфная и очень постоянная группа пироксенов и амфиболов представляет собой отличный растворитель в изоморфных смесях для

¹⁰ В природе имеется весьма аналогичная группа кальциевого силиката, к которой относятся *окенит* и *апофиллит*. К сожалению, анализы минералов, этой группы очень мало пригодны, а апофиллит, содержащий силикат (F, K и NH₄), очень сложный. Вероятно, оба содержат ядро:



б) Соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 очень простое. Если $m = n = 1$, то $p = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ и 12 . В природных соединениях мы обычно имели p не более шести и лишь изредка $8, 10, 12$ (для литиевых силикатов, искусственно полученных Отфейлем и Пеаном де Сент-Жиль, а также для поллукса, миларита и т.д.).

40. Из известных до сих пор фактов (§ 39) получается как главный результат то, что наблюдались следующие алюмокремнекислые соли (где М является одновалентным металлом):



Такое удивительно правильное соотношение между элементами, несомненно, следует как-то объяснить, и оно может быть вполне хорошо выражено структурными формулами. Теоретически мы можем отнести эти соли к известным аналогичным гидратам – $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ и т.д. – и аналогичным ангидридам – Al_2SiO_5 ; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и т.д.

41. При более подробном исследовании этого ряда солей можно легко убедиться, что мы здесь имеем две *самостоятельные группы*, несколько аналогичные с ортосиликатами и метасиликатами. По своим превращениям *соли формулы $\text{M}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ совершенно отличаются от всех других*. Я обозначу эту первую группу как соли с *хлоритовым ядром*, все же другие соли – как соли со *слюда́ным ядром* (см. § 46 и следующие). Разница между обеими группами алюмосиликатов подтверждается следующими результатами наблюдения:

а) Мы не знаем никакой реакции (в природе и в лаборатории), при которой алюмосиликаты с хлоритовым ядром непосредственно переходят в алюмосиликаты со слюдяным ядром, или наоборот.

б) Все алюмосиликаты со слюдяным ядром очень легко переходят друг в друга. В природе и в лаборатории мы очень легко сможем получить один из другого (например мусковит – ортоклаз, лейцит и т.д.).

в) Алюмосиликаты со слюдяным ядром при выветривании на земной поверхности под действием воды и углекислоты дают *глины* (аналогично образованию опалов из простых силикатов). *Эта реакция не известна для силикатов с хлоритовым ядром*¹¹.

г) Переход алюмосиликатов с хлоритовым ядром в алюмосиликаты со слюдяным ядром может осуществляться только через продукты присоединения особой структуры [см. ниже переход граната в хлорит (§ 63)].

д) Замечательным свойством обладают хромсиликаты, когда они содержатся в алюмосиликатах в виде изоморфной примеси: хромсиликаты с хлоритовым ядром окрашены в *красный или розовый цвет*, хромсиликаты со слюдяным ядром – *зеленого* цвета. Разная окраска указывает на совершенно разную структуру этих двух классов соединений.

42. Структурные формулы этих двух групп соединений совершенно четко показывают их различные свойства. Мне кажется, что структура этих соединений совершенно отличается от структуры простых силикатов и показывает *многочисленные аналогии с алюминатами*. Мы здесь имеем дело с комплек-

¹¹ В литературе можно найти некоторые наблюдения о переносе хлорита в глину, но нет анализов и точного исследования полученных продуктов.

сными кислотами и их солями и должны пытаться определить, каким образом можно было бы схематически изобразить ориентировку групп элементов так, чтобы они не противоречили наблюдаемым фактам. Первый вопрос касается положения гидроксильных групп, а именно: связаны ли они с Al или с Si. Мне кажется, что следующие факты показывают, что первое предположение более правдоподобно, т.е. что алюминатный характер алюмосиликатов гораздо более четко выражен, чем их силикатный характер.

43. Факты следующие:

а) Соотношение между гидроксильными группами (соответственно группами окислов металлов) и глиноземными группами всегда *постоянно*, а соотношение между гидроксильными группами и группой кремневой кислоты колеблется. Мы всюду имеем две гидроксильные группы на одну группу Al_2O_3 (§ 39).

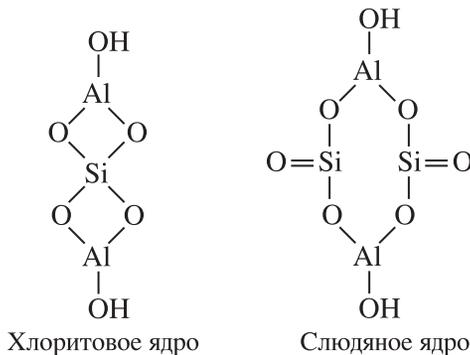
б) Если алюмосиликат не разрушен, то при разных химических реакциях алюмосиликатов со слюдяным ядром соотношение Al_2O_3 и M_2O остается без изменения, а молекулы SiO_2 отщепляются или присоединяются к слюдяному ядру.

в) При полном разрушении алюмосиликатов образуются *алюминаты*, а не *силикаты* (§ 13).

44. Из этих наблюдений мы можем заключить, что гидроксильные группы связаны с атомами алюминия *алюмосиликатов*, но эти атомы алюминия образуют сложное, очень постоянное ядро с атомами кремния. Это сложное ядро остается без изменения при большинстве химических реакций, и это свойство необычайно характерно для алюмосиликатов. Для алюмосиликатов со слюдяным ядром оно гораздо ярче выражено, чем для минералов с хлоритовым ядром. Это ядро с трудом поддается разрушению, и мы видим, что в природе лишь в немногих случаях или после ряда многочисленных реакций может произойти его разрушение (например образование боксита и опала из полевых шпатов и т.д.).

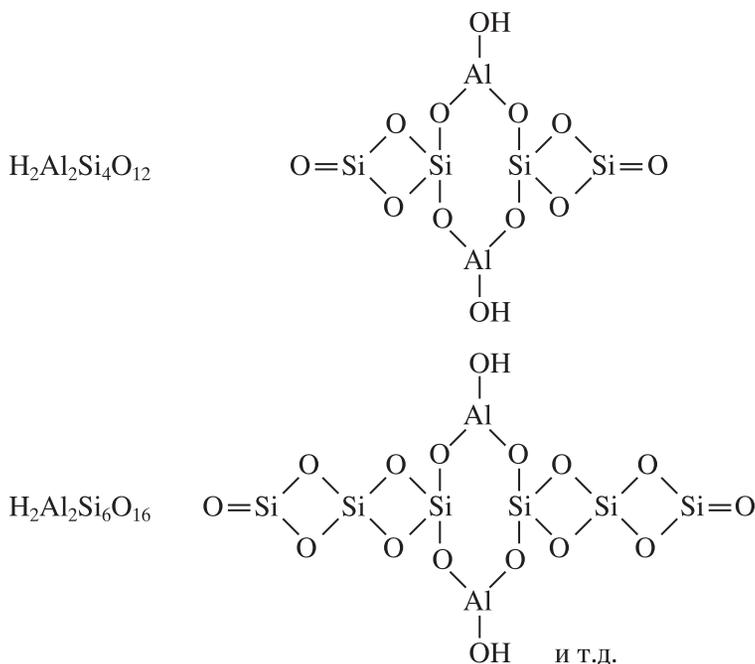
45. Это постоянство ядра характерно для *циклических химических соединений*, и если мы проведем сравнение с хорошо исследованными областями химии, с так называемой органической химией, *алюмосиликаты покажут большое сходство с гетероциклическими соединениями*: то же постоянство ядра при различных реакциях присоединения и замещения и очень трудно совершающееся замещение элементов, связанных циклически. Эти циклические ядра состоят из различных элементов.

46. После всего сказанного состав простых алюмосиликатов может быть изображен следующей структурной формулой:



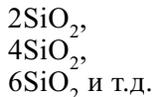
47. Если мы подробнее рассмотрим обе эти формулы, то увидим, что оба эти ядра совершенно различны по положению атомов Si и это различие аналогично различию между орто- и метасиликатами. По положению их атомов Si силикаты с хлоритовым ядром аналогичны ортосиликатам, минералы со слюдяным ядром аналогичны метасиликатам, но обе группы отличаются от этих соединений по положению своих гидроксильных групп и по цепеобразному характеру хлоритового ядра.

48. Мы видели (§ 40), что наблюдалось гораздо больше алюмокремнекислых солей, чем следует из этих (§ 46) двух формул. Из-за их способности легко переходить в соединения типа $R_2Al_2Si_2O_8$ мы приписали всем этим солям структуру слюдяного ядра. Они отличаются от простых алюмосиликатов со слюдяным ядром только новыми парами групп SiO_2 . Эти группы SiO_2 по своим химическим свойствам отличаются от первых двух молекул SiO_2 , так как они легко выделяются и не менее легко снова могут быть соединены с алюмосиликатом. Это свойство имеет огромное значение в разнообразных синтезах алюмосиликатов. Две первые группы SiO_2 отличаются от других и могут быть выделены только при обработке алюмосиликата более сильными химическими средствами (при разрушении алюмосиликата). *Эти две группы SiO_2 относятся к ядру* и циклически связаны с Al, O и т.д.; все другие группы SiO_2 гораздо слабее связаны и должны *содержаться в боковых цепях*. Мы можем так писать структурные формулы всех этих соединений:



Новые группы SiO_2 стоят в боковых цепях и по-другому связаны, чем две группы SiO_2 , которые образуют с Al_2O_3 гетероциклические ядра. Из этих формул выясняется еще одно свойство алюмосиликатов, которое найдено путем эмпирических наблюдений: симметрические формулы возможны только, если молекулы SiO_2 отщепляются или добавляются *парами*. Из формул видно,

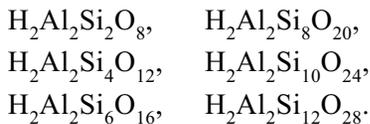
что алюмосиликаты возможны (если симметричные формулы следует считать постоянными), когда мы в них имеем:



49. Из этих рассуждений следует, что мы имеем следующие алюмокремневые кислоты:

1. Алюмокремневую кислоту с хлоритовым ядром (хлоритовая кислота): $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$.

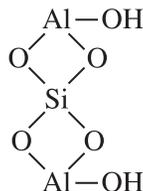
2. Алюмокремневые кислоты со слюдяным ядром (слюдяными кислотами):



Так, мы видим, что алюмокремневые кислоты слюдяной группы образуют закономерный ряд, звенья которого отличаются по 2SiO_2 , что можно выразить и условием образования симметричных формул со слюдяным ядром.

1. Группа с хлоритовым ядром

50. После этих общих рассуждений мы можем перейти к рассмотрению различных минералов двух групп алюмокремнекислых солей. Первая группа отличается структурой ядра, в котором нет двойной связи у атомов SiO, т.е. цепочкообразным ядром:



Эта группа минералов состоит из солей и их продуктов присоединения, но почти все звенья группы очень мало исследованы. Соли и продукты присоединения могут дать друг с другом изоморфные смеси. Продукты присоединения гораздо более распространены.

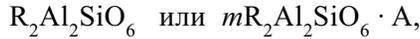
Мы знаем мало соединений простых солей, например маргарит $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, некоторые хлориты и т.д.¹². Невозможно отделить эти соли от их продуктов присоединения. Минералы с хлоритовым ядром образуют очень сложные изоморфные смеси, простые составные части которых до сих пор еще мало и не полностью изучены. Они тоже дают изоморфные смеси с метасиликатами (§ 36).

51. Неполное изучение этих минералов не позволяет до настоящего времени писать твердо установленные химические формулы; для большинства соединений мы даже не можем дать эмпирических формул. Только исследование химических превращений в природе, а также некоторые синтетические опыты обосновывают утверждение, что все эти минералы относятся

¹² Сюда относится и призматин.

к силикатам с хлоритовым ядром. Все эти силикаты, во-первых, довольно легко могут переходить друг в друга или давать на земной поверхности хлоритообразные продукты, а во-вторых, они не превращаются в алюмосиликаты со слюдяным ядром или в глины. Химический анализ не противоречит такому утверждению.

52. К этим минералам, общая формула которых:

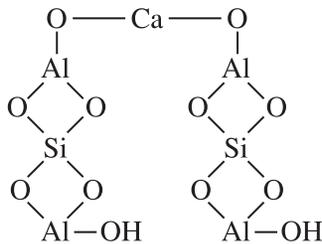


можно отнести следующие группы:

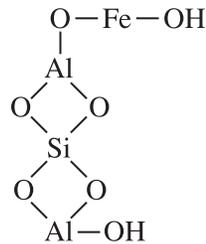
Группа ставролита и клинтона (ставролит, клинтонит, хлоритоид, маргарит, ксантофиллит).

Сюда относятся некоторые простые алюмосиликаты, например:

Маргарит



Хлоритоид

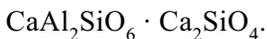


Но большинство из них очень сложны и могут быть изображены только общей формулой $mR_2Al_2SiO_6 \cdot A$. Атомный комплекс А является частично алюминатом или алюмосиликатом, богатым глиноземом.

Группа хлорита. Эта значительная группа не содержит соединений, для которых мы знаем лишь эмпирически правильные формулы. Мы имеем здесь продукты присоединения и тесные изоморфные смеси алюмо- и феррисиликатов ($R_2Al_2SiO_6$ с $R_2Fe_2SiO_6$). Все эти вещества связаны между собой переходами. Атомный комплекс А обычно является силикатом, богатым молекулами воды. Известные соединения можно подразделить на следующие подгруппы:

- | | |
|--|---|
| 1. Хлориты с преобладанием алюмосиликата (в ядре обычно $MgAl_2SiO_6$) | Лейкопеннин, лейхтенбергит, пеннин, клинохлор |
| 2. Хлорит с алюмо- и феррисиликатом (в ядре обычно $Fe(Al, Fe)_2SiO_6$) | Прохлорит |
| 3. Хлорит с преобладанием феррисиликата (в ядре обычно $FeFe_2SiO_6$) | Тюрингит, шамозит, кронстедтит |
| 4. Хлориты с большим количеством хромселиката | Кеммерерит, родохром |
| 5. Хлориты, богатые водой ¹³ (гидрохлориты) | Джефферизит, вермикулит |

Группа мелилита. Положение этой группы неясно. Геленит довольно хорошо может быть изображен как



¹³ Эта вода в гидрохлоритах (а также в гидрослюдах и т.д.) как будто образует раствор в алюмосиликате. Все сходные явления я здесь не упоминаю.

Может быть, мы здесь имеем продукт присоединения к ортосиликату, где А является алюмосиликатом¹⁴.

53. Так как невозможно даже их процентный состав выразить простой формулой, мы не можем построить теоретическую формулу. При данном положении вопроса следует оставить в стороне всякую теорию этих соединений (силикатов с хлоритовым ядром), и все формулы, данные для этих соединений Кларком, Гротом, Чермаком и др., могут являться лишь теоретическими и схематическими. В результате построенных теорий было достигнуто строгое ограничение этой группы. Структуру этой группы удастся выяснить лишь путем новых дальнейших исследований.

2. Группа со слюдяным ядром

54. Гораздо более значительной и гораздо лучше исследованной является группа алюмосиликатов со слюдяным ядром. К этой группе относятся самые распространенные и существенные минералы. Отличительными признаками этой группы мы устанавливаем следующие:

а) Все эти соединения легко переходят друг в друга (в природе и в лаборатории).

б) На земной поверхности они все переходят в глины.

в) Их структурная формула содержит общее гетероциклическое ядро, которое очень мало меняется под влиянием большинства реакций. Атомы кремния различны по своему характеру; два атома могут быть выделены лишь при разрушении соединения и имеют двойную связь, другие могут быть легко отняты или присоединены. Структуру ядра можно схематически изобразить в виде такого кольца:



55. Различные соли со слюдяным ядром (§ 49) легко образуют между собой изоморфные смеси, например анортит и альбит. Однако они могут также легко образовывать изоморфные смеси с некоторыми силикатами (и алюминатами?), например с метасиликатами (эгирин) и их продуктами присоединения. Продукты присоединения со слюдяным ядром очень распространены и существенны.

56. Все продукты присоединения могут быть получены синтетически непосредственно соединением алюмосиликата со слюдяным ядром с различными комплексами атомов при определенных температурах.

¹⁴ Кроме того, условия, при которых образуется геленит (соответственно мелилит) как будто указывают на то, что у него ортосиликатная структура, а не алюмосиликатная с хлоритным ядром.

Их общая формула: $mR_2Al_2Si_{2+n}O_{2n+4} \cdot A$, где $m = 1, 2, 3$ и т.д. Этот комплекс атомов A можно простыми реакциями превратить в другой комплекс атомов A_1 , так что ядро соединения останется без изменения. Комплекс атомов A или A_1 при вхождении в алюмосиликат меняет свои свойства (§ 28), так что мы здесь не имеем так называемого двойного соединения.

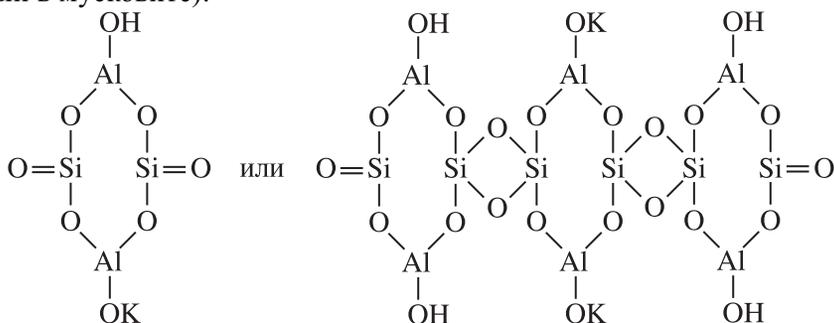
57. Физические свойства продуктов присоединения в некоторых отношениях своеобразны. Я затрону только одно свойство, так как оно является очень существенным и обусловлено структурой. Продукты присоединения бесцветного алюмосиликата и атомного комплекса A сильно *хроматичны*. Сейчас еще нельзя сказать, является ли это общим свойством, но оно очень сильно распространено. Когда продукт присоединения белый, он все же дает *абсорбционный спектр*. В качестве примера такого характерного воздействия мы можем указать:

$Na_2Al_2Si_2O_8A$, розовый и красный (канкринит), желтый (канкринит, нефелин), синий (ультрамарин, гаюин и содалит), красный (ультрамарин с Se) и т.д.;

$R_2Al_2Si_2O_8 \cdot R_2SiO_4$, гранаты и т.д.

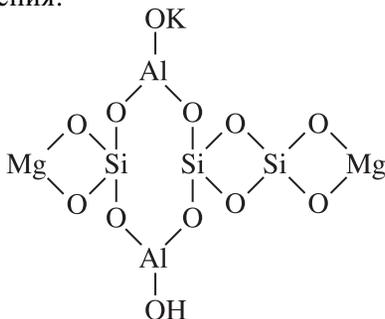
58. Классификация этих алюмосиликатов при распространенности изоморфных смесей очень различной структуры является довольно сложной. Я дам здесь обзор относящихся сюда некоторых лишь более существенных групп минералов.

Группа слюды. Самым главным членом группы является $(K, H)_2Al_2Si_2O_8$ (чистый в мусковите):



К сожалению, анализы различных видов слюды не дают хорошей химической формулы, так как неизвестна структура различных простых соединений, входящих в слюду. Кажется, что в состав биотита входит соединение с

атомом кремния структуры $-\text{Si}-$, например $(K, H)_2Al_2Si_2O_8 \cdot (Mg, Fe)_2SiO_4$, т.е. продукт присоединения:

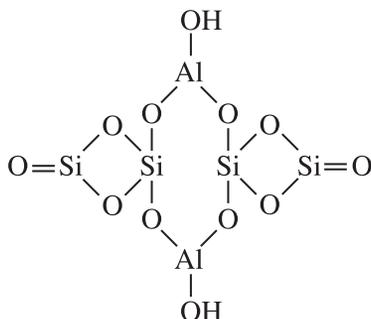


(что подтверждается переходами биотита в гранат и хлорит).

Группу слюды можно разделить на четыре раздела:

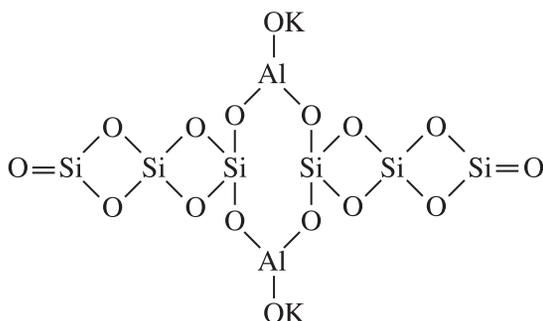
- 1) ряд мусковита (преобладает $R_2Al_2Si_2O_8$) – мусковит, парагонит, фенгит, лепидолит, фуксит;
- 2) ряд биотита [преобладает $mR_2Al_2Si_2O_8 \cdot (Fe, Mg)_2SiO_8$] – флогопит, мероксен, аномит, циннвальдит;
- 3) ряд лепидомелана [преобладает $mR_2Fe_2Si_2O_8 \cdot (Fe, Mg)_2SiO_4$] – лепидомелан;
- 4) гидрослюды – глауконит, дамурит, гидробиотит.

59. Вторая группа алюмосиликатов представляет собой группу *лейцита* с ядром:



Чистой кислотой этой структуры является *пирофиллит*. К группе лейцита относятся: лейцит, сподумен, жадеит, эгирин (феррисиликат). Она обладает ясно выраженным свойством легко образовывать изоморфные смеси с метасиликатами (авгит – роговая обманка).

60. *Группа полевого шпата*. К этой важнейшей группе относятся изоморфные смеси $R_2Al_2Si_2O_8$ ($R = Ca, Ba$) и $R_2Al_2Si_6O_{16}$ ($R = Na, K$). Структурой последних членов является:

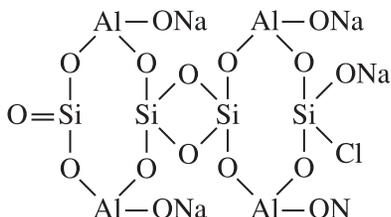


61. Мы имеем соединения, еще более богатые кремневой кислотой, например петалит; но, кроме этих групп, у нас больше нет алюмосиликатов, в которых простые соли играют главную роль в качестве растворителя. Во всех других группах на первом месте стоят *продукты присоединения*.

Из них главнейшей является *группа нефелина*. Ее общая формула: $n Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot A$ (где $n = 2$ и 3). Мы имеем:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| A = SiO_2 , нефелин, | A = NaCl, содалит, |
| A = $(Ca, Na_2) CO_3$, канкринит, | A = $CaSO_4, Na_2SO_4$, гаюин, нозеан, |
| A = $(Na_2, Ca)SO_4, NaCl$, дэвин, | A = NaHS, ультрамарин. |

Синтетические данные об этой группе, а именно: легкость образования и перехода в каолин, слюды и т.д., легкость перехода друг в друга (замещение атомного комплекса А), простота их синтетического получения действием комплекса А на $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и т.д. позволяют вывести структурную формулу ($2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$):

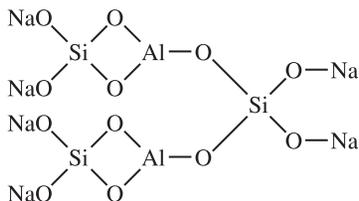


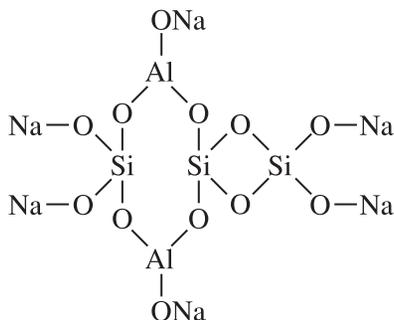
(вероятно, двойная симметричная формула, т.е. $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$).

62. Я приведу в качестве примера еще две другие существенные группы продуктов присоединения: *группу эпидота* и *группу граната*. Анализы многих минералов группы эпидота дают определенную четкую формулу: $3\text{R}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_2\text{O}_8 \cdot \text{R}(\text{OH})_2$, например для чистого кальциевого цоизита: $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{HO})_2$. К сожалению, эти продукты еще не получены синтетически, но мы знаем, что они получаются в природе из плагиоклазов при более низких температурах и под действием растворов, содержащих Ca и Fe. В плагиоклазе всегда содержится $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Этим соединениям можно придать структуру $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{A}$, где $\text{A} = \text{Ca}(\text{HO})_2$. (Их структурная формула получается путем удвоения этой формулы). Если это понимание эпидотовой структуры правильно, тогда можно получить чистый Ca-алюмосиликат эпидотового ряда (цоизит) в результате действия на анортит растворов, содержащих $\text{Ca}(\text{HO})_2$. Этим синтезом я занят в настоящее время. В ряде эпидота мы имеем изоморфную смесь аналогичных алюмо-, ферри-, хром- и, может быть, манганисиликатов: эпидота, фукеита (клиноцоизита), цоизита, хромцоизита, тулита, пьмонтита, хромэпидота. Можно отметить, что минералы ряда эпидота всегда дают цветные вещества (или вещества с сильным абсорбционным спектром) (§ 57, 28).

63. Другая группа, *гранатовая*, очень интересна; так, мы здесь имеем достоверно *наблюдаемые примеры перехода всюду (глину) и хлорит*. Структура этой группы как будто выяснена в результате работ Бекстрёма, Брёггера и Морозевича. Мы здесь имеем *продукт присоединения к слюдяному ядру*: $\text{Ra}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{R}_4\text{SiO}_4$, где А является ортосиликатом. Например, для лагориолита¹⁵:

¹⁵ Можно эту формулу писать и так:





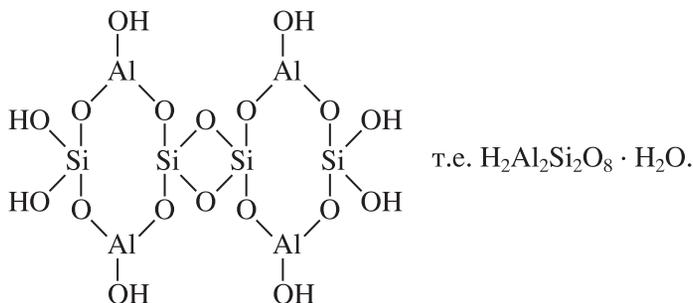
Здесь в боковой цепи находят алюминия, который по своему положению является аналогичным Si хлоритового ядра.

Такая структура граната выведена на основе следующих данных: 1) при расплавлении граната (разрушении продукта присоединения) мы получаем алюмосиликат (например анортит) и ортосиликат (например оливин) (опыты Дёльтера и др.); 2) гранаты могут, с другой стороны, получаться при высокой температуре под действием ортосиликата на алюмосиликат (например анортит), 3) они переходят в слюду и глины (биотит, см. § 58); 4) они переходят в хлорит; 5) они легко могут превращаться в минералы нефелинового ряда (лагориолит, по Морозевичу, т.е. обменом группы А). Их хроматические свойства тоже сходны с другими продуктами присоединения со слюдяным ядром.

64. Я сделаю еще только несколько замечаний относительно других классов алюмосиликатов. Кроме солей, для алюмосиликатов мы имеем еще *свободные кислоты*, так называемые *глины*. Для силикатов с хлоритовым ядром, кажется, пока еще не наблюдались глины. Шлёзинг и Земятченский не смогли доказать самостоятельного существования $H_2Al_2SiO_6$.

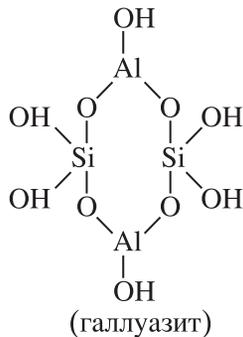
Глины

65. Химический характер глин как кислот показан в § 13–14. Я здесь хочу еще отметить, что мы имеем в природе *гидраты* и их продукты присоединения. В качестве примера можно привести главнейшего представителя группы, *каолин*. Формулу каолина можно изобразить так:

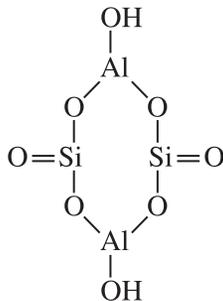


Как видно из этой формулы, характер гидроксильных групп различный. Мы здесь имеем *продукт присоединения* к слюдяной кислоте, т.е. $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot A$, где $A = H_2O$. Различный характер гидроксильных групп подтверждается опытами: 1) одна молекула H_2O может быть выделена при гораздо более низ-

кой температуре, чем другая; она легко может вновь захватываться, если другая молекула H_2O не выделялась (т.е. если ядро не разрушено); 2) при потере одной молекулы H_2O химические свойства каолина меняются, например он тогда легко «растворяется» в кислотах (Земятченский); 3) только молекула H_2O (связанная с Al) может быть замещена окислами металлов. Из каолина мы всегда будем получать соли $M_2Al_2Si_2O_8$ (не $M_4Al_2Si_2O_9$), например $Na_2Al_2Si_2O_8$, $K_2Al_2Si_2O_8$ и т.д. Теоретически можно ожидать еще принятия третьей молекулы H_2O , как это наблюдалось в галлуазите:

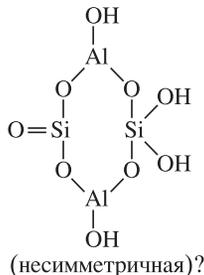


Нам известна свободная слюдяная кислота $H_2Al_2Si_2O_8$. Кажется, что ее легко можно получить из ректорита¹⁶, так как ректорит при 120 °С теряет воду и переходит в соединение:



которое аналогично пирофиллиту и не известно в природе в свободном состоянии.

¹⁶ Было бы очень желательно точно исследовать ректорит. Его формула (непостоянный изомер каолина?) немного сомнительна. Но по его физическим свойствам его нельзя спутать с каолином. Его формула:



66. Все глины можно рассматривать как природные механические смеси следующих кислот и их продуктов присоединения:

- 1) каолина $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ (частично асимметрического ректорита?),
- 2) галлуазита $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$,
- 3) пиррофиллита $H_2Al_2Si_4O_{12}$,
- 4) монтмориллонита $H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot H_2O$,
- 5) нонтронита $H_2Fe_2Si_2O_8 \cdot H_2O$.

Может быть, могут существовать еще другие теоретически возможные звенья: $H_2Al_2Si_2O_8$, $H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot H_2O$ и т.д. Возможно, что в некоторые глины могут входить и опалы (аллофан) и гидроокиси алюминия (например в дильните).

67. Мы имеем еще особую группу минералов, группу свободных *алюмокремневых ангидридов*, в группе *силлиманита*. Здесь распространены хлоритовое ядро и его продукты присоединения. Наблюдаются также изоморфные смеси с неполными гидратами (ангидриды), в которых кислород лишь частично замещен на НО и галоидные соединения (цуниит, топаз). Интересно, что здесь в группу А входит продукт присоединения, обычно богатый Al_2O_3 (см. § 52). Только *ксенолит* возможно, является ангидридом (продуктом присоединения) со слюдяной структурой.

68. Я не буду подробнее вдаваться в дальнейшее развитие этих теоретических взглядов. Я знаю, что в теории много пробелов и неясностей, но все же я публикую этот набросок, так как он отличается от других попыток классификации тем, что выдвигаются синтетические опыты и различие химических свойств, что проще разъясняет многие процессы на земной поверхности и дает ряд указаний для синтезов. В приложении в форме таблицы дана схема классификации природных силикатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Классификация важнейших природных силикатов

А. Простые силикаты (соли, гидраты и их продукты присоединения)

I. Гидраты

Группа опалов и полуопалов (§ 21)

II. Соли

а) Ортокремнекислые соли и их продукты присоединения

1. Ортокремнекислые соли

Группа *оливина* (оливин, форстерит, фаялит, виллемит, трустит, монтчеллит и т.д.)

Группа *сепиолита* (кислые соли)

2. Продукты присоединения

Группа *хондродита* (гумит, клиногумит, хондродит и т.д.)

Группа *серпентина* (серпентин, антигорит и т.д.)

» *хризоколлы* (хризоколла, аспериолит)

» *нумеита* (нумеит, ревдьянскит, гарниерит и т.д.)

» *каламина*

б) Метакремнекислые соли

Группа *тироксенов* и амфиболов

» *талька* (кислые соли)

» *апофиллита* (продукты присоединения? см. § 33, примечание)

Б. Алюмосиликаты и изоморфные им феррисиликаты, хромосиликаты и т.д. (комплексные ангидриды, соли, гидраты и их продукты присоединения)

- I. *Комплексные ангидриды, галоидангидриды и их продукты присоединения*
 Группа *силлиманита* (силлиманит, андалузит, дистен, дюмортьерит)
 Группа *топаза* (галоидангидрид)
- II. *Комплексные кислоты (гидраты) и их продукты присоединения*
 Группа *глин и болюсов* (каолин, галлуазит, пирофиллит, монтмориллонит, нонтронит)
- III. *Комплексные соли и их продукты присоединения*
- а) Соли с хлоритовым ядром и их продукты присоединения
 Группа *ставролита*...
 Группа *клинтонита* (маргарит, клинтонит, хлоритоид, ксантофиллит)
 Группа *хлорита* (лейкопеннин, пеннин, лейхтенбергит, клинохлор, прохлорит, тюрингит, кронстедтит, шамозит, джефферизит, вермикулит)
 Группа *мелилита* (мелилит, геленит) см. § 52
- б) Соли со слюдяным ядром и их продукты присоединения
 Группа *слюд* (мусковит, парагонит, серицит, аномит, лепидолит, мероксен, флогопит, лепидомелан, циннвальдит, глауконит, фуксит, дамурит, гидробиотит)
 Группа *лейцита* (лейцит, сподумен, жадеит, эгирин)
 » *полевых шпатов* (ортоклаз, натровый ортоклаз, микроклин, анортоклаз, альбит, анортит, лабрадор, андезин, олигоклаз, битовнит, пертит)
 Группа *петалита*
 Группа *нефелина* (нефелин, содалит, канкринит, нозеан, гаюин, лазурит)
 Группа *карфолита* (карфолит, лаусонит)
 » *скаполита* (менонит, вернерит, дипир, мариалит)
 » *эпидота* (эпидот, фуксит, цоизит, пьомонит)
 » *граната* (андрадит, альмандин, гроссуляр, пироп, спессартит, уваровит, меланит)
 Группа *везувиана* (везувиан, вилюит)
 » *пренита*
 » *кордиерита, лиеврита, поллукса* (их положение очень сомнительно)
 Группа *цеолитов* (томсонит, натролит, мезолит, сколецит, ломонтит, гейландит, десмин, филлипсит, гармотом, шабазит, гмелинит и т.д.)
- В. Силикаты, содержащие бериллий** (берилл, фенакит, бертрандит, лейкофан)
- Г. Боросиликаты**
- а) *Простые боросиликаты* (датолит, данбурит)
 б) *Боралюмосиликаты* (турмалин, аксинит)
- Д. Силикаты с цериевыми и иттриевыми землями**
- Е. Титаносиликаты (сфен, астрофиллит)**
- Ж. Цирконосиликаты (циркон, ловенит, вёлерит, эвдиалит)**
- З. Ураносиликаты**

О ВОРОБЬЕВИТЕ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ БЕРИЛЛОВ

«Труды Геологического музея Академии наук», т. II,
 вып. 5, 1908, стр. 81–102

В заседании Минералогического общества в Петербурге в ноябре 1904 г. покойный, рано погибший ученый, В.И. Воробьев продемонстрировал оригинальные бериллы из Липовки на Урале¹.

¹ См. «Записки СПб. Минер. об-ва», 42, СПб., 1905, протоколы, с. 65. Бериллы из Липовки были уже указаны в описании этого месторождения, сделанном П.Л. Дравертом. См. *Драверт*, «Протоколы Казанск. об-ва естеств.», 34, Каз., 1904, прил. № 215, с. 5.

Кристаллы эти, сплюснутые по базопинакоиду, резко отличались от обычных бериллов уже по своей бледной *розоватой* окраске. Они были в общих чертах измерены В.И. Воробьевым и оказались отвечающими сетке берилла. В то же время химическое исследование, сделанное К.А. Волсовичем, подтвердило нахождение в них значительного количества бериллия.

Желая издать неопубликованные измерения В.И. Воробьева и просматривая с этой целью бывший в его распоряжении материал, я обратил внимание на характерный и очень своеобразный облик и цвет этих бериллов, вследствие чего сделал над ними ряд химических проб. При этом оказалось, что бериллы эти содержат заметное количество *цезия* и *воды*. В виду таких особенностей в их составе и первого нахождения цезия в русском минерале, я просил К.А. Ненадкевича сделать их полный химический анализ. При анализе К.А. Ненадкевич нашел в бериллах значительное количество *лития*.

Изучение химического состава этих бериллов позволило придать им новую химическую формулу, которая обнимает, по-видимому, все аналитические данные, имеющиеся у нас для группы берилла. Химический состав бериллов, даже после замечательных работ Пенфильда, сделанных двадцать лет тому назад, не может считаться установленным и формула Пенфильда далеко не отвечает имеющимся данным.

При исследовании цезийсодержащего берилла оказалось, что все бериллы представляют один определенный изоморфный ряд, одним членом которого является цезиевый берилл; поэтому является удобным обозначать члены этого ряда особыми названиями. В память В.И. Воробьева я назвал цезиевый берилл *воробьевитом*.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМА ВОРОБЬЕВИТА ПО ИЗМЕРЕНИЯМ В.И. ВОРОБЬЕВА

В Геологический музей Академии наук было доставлено А. Денисовым-Уральским пять кристаллов белого берилла из Липовки на Урале, причем кристаллы эти до такой степени отличались по цвету и облику от обыкновенных бериллов, что не могли быть определены без измерений и химических проб.

Наружный вид кристаллов был описан В.И. Воробьевым в его сообщении следующим образом: «При первом взгляде на кристаллы очень трудно сказать, что это за минерал. Своеобразный блеск, окраска, отсутствие резко выраженной спайности и общий вид делают эти кристаллы более похожими на фенакит, чем на берилл. Особенно обманчиво в кристаллах то, что они очень коротко призматичны, что так редко встречается у берилла, и что внутреннее ядро кристалла окрашено в слабый желтоватый цвет, что, как известно, наблюдается очень часто у фенакитов. Вообще, первый осмотр кристаллов говорит скорее за то, что перед нами фенакит. Но при первом же более внимательном осмотре ошибка эта делается очевидной. Во-первых, спайность, хотя и слабо заметная, но все же видна, во-вторых на базисе одного кристалла ясно видны прекрасно выраженные явления позднейшего параллельного нарастания, в виде небольших шестиугольных пирамидок, вершины которых притуплены базисом».



В.И. Воробьев, хранитель Минералогического отдела в музее им. Петра Великого Академии наук. Около 1905 г.

Эти заключения были подтверждены измерениями. По измерениям В.И. Воробьева в берилле из Липовки наблюдаются следующие формы:

$$\begin{array}{ll}
 c(001) & o(1122) \\
 p(10\bar{1}1) & m(1\bar{1}00) \\
 s(1121) & a(1120)
 \end{array}$$

Как уже ясно из постановки В.И. Воробьева, господствующими формами являются c и s , причем плоскости s блестящи, иногда покрыты скульптурами, тогда как плоскости p и m матовы, слабо и неправильно развиты.

Измерения не дали заметных отклонений от сетки берилла. Так, по наблюдениям В.И. Воробьева, мы имеем:

		Вычислено ¹	Измерения В.И. Воробьева	Мои измерения
(10 $\bar{1}1$)	(01 $\bar{1}1$)	28°54,5'	28°57'	
(0001)	(1121)	44°56'	44°37,5'; 44°56'; 44°53'	
(0001)	(10 $\bar{1}1$)	29°56,5'	29°59'	
(10 $\bar{1}1$)	(1122)	14°27,75'	14°29'; 14°28'	14°39', 14°10'
(1121)	(10 $\bar{1}1$)	23°15,5'	23°10,5'; 23°17'	23°25', 23°5'

Отсюда можно заключить, что изменение химического состава берилла заметно не влияет на кристаллическую ячейку.

¹ За основание принята сетка Кокшарова, где $a : c = 0 : 49886$.

Кристаллы воробьевита тесно срослись с рубидиевым лепидолитом² и зеленым турмалином. Кристаллы последнего нередко включены в воробьевит. Вещество одноосно, слегка оптически аномально.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОРОБЬЕВИТА

Химический анализ был сделан К.А. Ненадкевичем в лаборатории Геологического музея Академии наук.

Из его данных оказывается, что удельный вес совпадает с удельным весом бериллов.

Навеска	t	Уд. вес
6,7988 г	$\frac{13^\circ}{4}C$	2,766
3,4596	$\frac{13^\circ}{4}C$	2,764

При анализе литий определен по способу Карно, бериллий – по способу Пенфильда и Гарпера, измененному Циммерманом, цезий – из хлороплатината. Результаты анализа:

	Навеска 1 г	Навеска 1,0254 г	Навеска 1,0131 г	Среднее
SiO ₂	–	62,84	–	62,84
Al ₂ O ₃	–	} 29,96	–	} 18,34
BeO	–		11,45	
H ₂ O	–	1,92	–	1,92
CS ₂ O	–	–	3,10	3,10
Li ₂ O	1,39	–	–	1,39
CaO	–	0,24	–	0,24
MgO	–	0,04	–	0,04
Fe ₂ O ₃	–	Сл.	Сл.	Сл.
Na ₂ O	Сл.	–	–	Сл.
				<hr/> 99,32

Вещество не заключало ни К, ни Та. Rb не был виден спектроскопически³.

В химическом составе этого минерала обращают на себя внимание два обстоятельства: во-первых, нахождение значительного количества *цезия*, делающего из воробьевита одно из наиболее богатых цезием веществ, и, во-вторых, нахождение в нем H, Li и Cs, заставляющее изменить наши представления о химической формуле бериллов. Остановимся сперва на нахождении цезия.

3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЦЕЗИЯ И РУБИДИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В ничтожных следах цезий широко распространен в природе. Он находится во многих горячих и холодных минеральных источниках, где и был впервые открыт Бунзенем и Кирхгоффом. В этих источниках он иногда

² Заметные количества Rb были открыты мной спектроскопически в лепидолитах из Липовки на экземплярах Московского университета. Эти лепидолиты заключают и цезий.

³ Один раз я наблюдал в разложенном HCl цезиевом хлороплатинате фиолетовую линию Rb.

встречается вместе с Rb; реже Rb и Cs наблюдаются в них отдельно⁴. Небольшое количество Cs и Rb наблюдается в морских водорослях, причем количество Rb значительно преобладает в этих случаях над Cs. В наземных растениях рубидия также значительно больше, и, как известно, например свекловичная патока богата Rb и не содержит цезия или содержит его следы⁵.

Он не указан в соляных озерах, где константирован проф. К. Шмидтом только рубидий.

Все это месторождения *вторичного характера*. Как мы видим, цезий собирается здесь в водных растворах, причем невольно обращает на себя внимание резко иной характер истории столь близких металлов, как цезий и рубидий. Подобно калию, рубидий входит в состав организмов, в общем не извлекающих цезий. В то же самое время, в отличие от калия, и в морскую воду попадает главным образом опять-таки рубидий, но туда собирается совсем в небольшом количестве цезий,

Нельзя сказать, чтобы такой характер распространения этих двух элементов был ясен. Для рубидия свекловицы пытались объяснить его происхождение нахождением рубидия в чилийской селитре⁶, которая употребляется для удобрения, хотя нахождение рубидия в водорослях, табаке и других растениях⁷ противоречит этому утверждению.

Опытные работы указывают, что для высших растений рубидий не может явиться заместителем калия, но не является таким ядом, какими должны считаться соли цезия⁸. Для низших же растений он, по-видимому, даже может замещать калий, причем цезий обладает этой способностью в меньшей степени⁹. К сожалению, этот вопрос мало выяснен, но, несомненно, характер нахождения рубидия и цезия в организмах заслуживает серьезного внимания, и особенно интересно изучить с этой точки зрения количество рубидия

⁴ Было бы интересно выяснить, в каких источниках Cs встречается без рубидия. Не наблюдается ли он в ювенильных водах? Так, без Rb он указан в Франкенхаузен, Монте-Катини, в медном руднике Уил-Клиффорд в Корнваллисе. См. перечисление: *F. Ephraim, Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chemie, II, Heidl., 1906, с. 215*. Об этих источниках см. *W. Miller, «Chem. News», 10, Lond., 1864, с. 181*. Два последних источника явно связаны с шильными процессами. Есть источники, где его больше, чем Rb, например в Бурбонн-ле-Бэнь (*L. Grandeau, «Ann. Chim. et phys.» 67, P., 1863, с. 182*). В очень многих количество CsCl почти одинаково с RbCl (если мы будем перечислять Cs и Rb на эти соединения), например в Старорусских минеральных источниках (*Н. Орлов, «Журн. Русск. физ.-хим. об-ва», 35, СПб., 1903, стр. 91*). Трудно выяснить в настоящее время, чего – Rb или Cs – больше в источниках. [Добавление В.И. Вернадского: В источнике «Фридрихсвелле» в Баден-Баден на 0,06906 К приходится 0,001021 Cs., т. е. 100 К ... 1,5 Cs (Deutsches Bäderbuch) (без Rb?). В источнике «Максвелле» в Дюрнгейме: 100 К, 0,62 Rb, 0,94 Cs (см. главу о рубидии)].

⁵ Обзор данных о распространенности Rb и Cs см. *F. Ephraim, 1905–1906, стр. 188, 214*. О нахождении Cs в золе свекловицы см. *E. O. v. Lippmann, «Ber. Deutsch. chem. Ges.», 21, В., 1888, с. 3492–3493*.

⁶ Ср. *L. Deuilafait, «С.К. Acad. Sci. Paris», 98, P., 1884, с. 1545*. О распространении рубидия в свекловице см. *L. Grandeau, l.c., с. 210*; *M. Lefevre, «С.Р. Acad. Sci. Paris», 55, P., 1862, с. 430* и др. С гектара свекловица иногда извлекает до 226 г RbCl, по Лэфевру. По исследованию Дьелафэ, свекловица из Нормандии и, по Пац Сельдену, из Перу не содержит Rb.

⁷ См. *L. Grandeau, l.c., с. 210*

⁸ *B. Lucanus, «Landwirtsch. Versuchsstationen», 7, Chemn., 1865, с. 363*; *Birner u. Lucanus, ibid., 8, 1866, с. 146*. К сожалению, эти опыты не закончены. Ср. *O. Loew, ibid., 21, 1878, с. 389*.

⁹ По опытам Виноградского и др., см. *F. Czapek, Biochemied Pflanzen, II, Jena, 1905, с. 723, 727*.

в свекловичных патоках плантаций, не употребляющих для удобрения чилийскую селитру, например в средней России. Какова роль рубидия в растительных организмах – отчего он захватывается некоторыми организмами из ничтожных количеств его, рассеянных в природе, аналогично иоду?

Не менее загадочным является малое количество или даже отсутствие цезия в морской воде. Соли цезия наиболее растворимы из солей всех щелочных металлов: подобно натрию и в отличие от рубидия, соли цезия мало поглощаются организмами или даже совсем ими не поглощаются. Надо было бы думать поэтому, что цезий, а не рубидий, должен был бы находиться в заметном количестве в морской воде. А между тем мы наблюдаем обратное явление¹⁰. Единственным объяснением¹¹ может служить различное количественное содержание этих элементов в земной коре, причем рубидия в ней должно быть значительно больше, чем цезия¹².

Этот вывод вытекает из изучения вторичного рассеяния данных элементов в поверхностной пленке земной коры. Но к тому же самому обобщению приводит изучение тех *первичных тел*, разложение которых вызывает вторичные концентрации соединений Cs и Rb.

Оба эти элемента, несомненно, встречаются в *массивных породах*. Так, они констатированы в габбро и порфиритах Пфальца¹³. В базальте около Аннерода в Гиссене найден только рубидий¹⁴. [Добавление В.И. Вернадского: Рубидий найден в пемзе Кракатоа¹⁵, вулканической почвы Новой Зеландии¹⁶]. Эти немногие отдельные наблюдения, несомненно, указывают на широкое распространение данных элементов в некоторых массивных породах, ибо их находили здесь всегда, когда искали.

На то же самое указывает их нахождение в некоторых *минералах* массивных пород. Так, цезий и рубидий наблюдаются в различных лейцитах¹⁷; по-видимому, преобладает рубидий. Рубидий (не цезий) найден в ортоклазах из Карлсбада¹⁸ и других мест¹⁹. Сюда же, очевидно, должен быть от-

¹⁰ Грандо (*L. Grandeau*, 1. с., с. 186) совсем не нашел ни Rb, ни Cs. Зонштадт («*Chem. News*», 22, Lond. 1872, с. 25) сперва нашел эти металлы, попозже отказался от своих выводов (*ibid.*, с. 44). Рубидий был количественно определен и найден в морской воде впервые русским химиком проф. К. Шмидтом. Так, рубидий найден в воде Ледовитого океана, около Новой Земли (*K. Schmidt*, *Bull. Acad. Sci.*, St. Petersburg. 16, SPb., 1870, с. 182; 20, 1875, с. 155 – 0,0172% RbCl), в Аральском море (*ibid.*, 20, 1875, с. 132), в Каспийском море (*ibid.*, 24, 1878, с. 179) и т.д. В Карабугазе его много (*ibid.*, с. 202 – 0,251% RbCl в рассоле). Он распространен в Куконоре и других соляных озерах (*ibid.* стр. 214) и т.д. Цезия Шмидт не указывает. [Добавление В.И. Вернадского: *А. Лебединцев* («Труды Карабугазской эксп.», II, СПб., 1902, с. 16, 87) считает, что Шмидт исследовал воду не Карабугаза, а какого-то озера. К сожалению, Лебединцев не делал определений Rb.]

¹¹ *J. Vogt*, «*Zschr. prakt. Geol.*», 1898, с. 231, 325.

¹² Согласно современным знаниям, приходится Cs и Rb по распространенности помещать в разные декады. См. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, СПб., 1908, с. 125.

¹³ *H. Laspeyres*, «*Ann. Chem. u. Pharm.*», 134, Lpz., 1865, с. 349; 138, 1866, с. 126. Количество Cs больше Rb (0,000380 Cs₂O и 0,000298 Rb₂O).

¹⁴ *T. Engelbach*, «*Ann. Chem. u. Pharm.*», 135, 1865, с. 124.

¹⁵ *W. Hartley*, «*Proc. Roy. Soc.*», 68, 1901, с. 99.

¹⁶ *Ibid.*, с. 101.

¹⁷ *L. Smith*, «*Amer. Journ. Sci.*», (2), 49, N.H., 1870, с. 336.

¹⁸ *O. Erdmann*, «*Journ. prakt. Chem.*», 86, Lpz., 1862, с. 448.

¹⁹ *P. Barbier*, «*Bull. Soc. fr. Min.*», 31, P., 1908, с. 160. В микроклинах нет Rb.

несен циннвальдит (из Циннвальда), тесно связанный с гранитными магмами. В нем находится 0,83% окиси рубидия, заключающей небольшое количество цезия²⁰. Следы Rb находятся в близком к циннвальдиту криофиллите из гранитов Кейп-Анн в Массачусетсе²¹. [Добавление В.И. Вернадского: В *серпичите* из Уэйтебит Крик, по Джонстону, содержится 0,03% Cs₂O²²]. Хотя этих фактов и мало, но едва ли можно отрицать выделение в *магмах главным образом рубидия и на втором месте цезия*. Этот вывод может быть сделан с достаточной вероятностью, ибо мы не имеем указаний на отрицательные результаты при исследовании массивных пород и их минералов на цезий и рубидий.

Другим первоисточником цезиевых и рубидиевых минералов являются некоторые *пегматитовые жилы* гранитных пород или кислые гранитные дайки, тесно с ними связанные. *Чрезвычайно характерной чертой этих месторождений является то, что в и их на первое место становится цезий, который иногда, на первый взгляд, преобладает над рубидием*. В истории этих элементов в природе таким образом происходит дифференциация, тесно связанная, должно быть, с большей подвижностью соединений цезия. В этих пегматитовых выделениях мы наблюдаем *два цезиевых минерала – поллуцит и воробьевит*, и сверх того значительное количество цезия сосредоточивается в *лепидолите и петалите*, может быть *трифиллине*²³, характерных минералах пегматитовых жил²⁴. В то же самое время для этих жил не указаны рубидиевые минералы.

На первый взгляд, такое выделение цезиевых минералов и отсутствие указаний на нахождение рубидиевых минералов вызывает сомнение в правильности нашего вывода о большей распространенности рубидия, чем цезия в природе. Легко убедиться, однако, что это зависит от недостаточной точности минералогических определений. Пегматитовые жилы этого типа всегда одновременно с цезиевыми телами содержат минералы, богатые рубидием, но их обычно не выделяют в особую группу. Однако среди них один рубидиевый минерал, несомненно, должен быть выделен. Я назову его *рубидиевым лепидолитом*.

Лепидолит наиболее распространен и изучен из всех содержащих рубидий минералов. Анализы показывают, что для некоторых лепидолитов количество рубидия преобладает над цезием²⁵. Для изученных лепидолитов мы имеем:

²⁰ O. Schrotter, «Sitzb. Wien. Akad. Wiss.», **44**, 1862, с. 220; **50**, 1864, с. 282.

²¹ См. Cook, «Amer. Journ. Sci.», (2), **43**, 1867, с. 220. Того же типа и нахождение Rb и Cs в маргародите. См. L. Smith, 1. с., (2), **49**, 1870, с. 336.

²² См. R.A. Johnstone, A list of Canad. miner. occur., Ott., 1915, с. 164.

²³ R. Bunsen, «Chom. Arows», **4**, Loud., 1861, с. 163 (эта заметка не попала в собрание его сочинений); L. Grandeau, 1. с., 1863, с. 173; E. Blakc, «Amer. Journ. Sci.», (2), **33**, N. H., 1863, с. 274.

²⁴ Следы цезия находятся в цеолитах этих жил – *даккиардуме* и др. См. G. d'Acchiardi, «Atti Soc. Tosc. Sci. Natur., Memorie», **22**, Pisa, 1906. [Добавление В.И. Вернадского: Значительное количество цезия и рубидия находятся в родичите: Cs₂O...3,47, Rb₂O...2,29. Формула родичита из Мадагаскара: 2(Li, K, Cs, Rb, Na, H)₂O·7BeO·3Al₂O₃·7B₂O₃. См. L. Duparc, M. Wunderet, R. Sabot, «Bull. Soc. fr. Min.», **34**, 1911, с. 131.]

²⁵ Для Эльбы см. см. F. Pisani, «C. R. Acad. Sci. Paris.», **58**, 1864, с. 716.

	Rb ₂ O	Cs ₂ O
1. Рожена в Моравии	0,24	Сл. ²⁶
	0,54	Сл. ²⁷
	0,24 ²⁸	
2. Хеброн, штат Мэн	0,24	0,3 ²⁹
	0,77 ³⁰	
3. Оберн (Auburn), штат Мэн	2,44	0,79 ³¹
	1,29	0,45
4. Норуэй, штат Мэн	3,73	0,08

Как видно из этих чисел, в таких рубидиевых лепидолитах явно преобладает *окись рубидия* над окисью цезия, хотя анализы и указывают для нее большие колебания. Рубидиевый лепидолит характерен для пегматитовых жил, содержащих цезиевые минералы. В тех случаях, когда рубидиевый лепидолит встречается одновременно с поллуцитом или воробьевитом, можно видеть, что он является в жиле более древней генерацией. Можно думать, что в выпадающих вначале лепидолитах пегматитовых жил собирается рубидий, тогда как цезий переходит в твердые тела только в последней стадии застывания пегматитовой жилы.

Этими твердыми телами последней стадии данных пегматитовых жил являются поллуцит и воробьевит. Надо полагать, что они выделяются уже из растворов, потерявших рубидий. Химическая формула поллуцита довольно точно отвечает, по Раммельсбергу, $R_2Al_2Si_4O_{12} \cdot R_2SiO_3$, где $R = Cs, Na, K, H$, или, по Уэльсу и Футу³², $H_2Cs_4Al_4Si_9O_{29}$. Обе эти формулы легко могут быть приведены к типу $Cs_2Al_2Si_4O_{12} \cdot (Na, K, H)_2SiO_3$ или $2Cs_2Al_2Si_4O_{12} \cdot H_2SiO_3$, т.е. к тому же типу, как увидим ниже, к какому относятся и бериллы. Анализы поллуцита дают 13,0–36,8% Cs_2O , причем минерал не заключает и *следа* рубидия.

Для цезиевого берилла мы имеем меньшее количество Cs_2O , в предельном случае до 3,6% Cs_2O . В этом минерале не наблюдается цезиевого тела в виде растворителя изоморфной смеси; оно находится в ней в растворе. Рубидия в воробьевите совсем нет.

Пегматитовые жилы, содержащие поллуцит и воробьевит, должны быть выделены в отдельный тип; они богаты Al, Si, O, F, H, Li, B, Be, Cs, Na, Rb, C1³³, может быть Р. Они отличны от тех типов пегматитовых жил, какие

²⁶ G. Kirchhoff u. R. Bunsen, «Ann. Phys.», **113**, 1861, с. 343.

²⁷ O. Schrötter, «Sitzb. Wien. Acad. Wiss.», **50**, 1864, с. 268. Саксонский лепидолит богаче Rb₂O – H. Buusen, Gesamte Abhandl., III, Lpz., 1904, с. 298.

²⁸ Cooper, «Aim. Phys.», **113**, 1861, с. 343.

²⁹ O.D. Allen, «Ainor. Journ. Sci.», (2), **34**, 1862, с. 367. Точно так же количество Cs и Rb почти одинаково в лепидолите из окрестностей Праги – L. Grandeau, l.c., с. 172.

³⁰ Анализ Риггса у Кларка (F. Clarke, «Ainor. Journ. Sci.», **32**, 1886, с. 356).

³¹ Анализы Риггса у Кларка (ibid). Уже Бунзен в 1860-х годах указывал, что некоторые лепидолиты заключают больше 1% Rb₂O (см. R. Bunsen, Gesamte Abhandl., III, Lpz., 1904, с. 304).

³² H. Foote, «Zschr. Kryst», **27**, 1896, с. 92. Неполный анализ Шабриэ дает 12,97–13,18% Cs_2O вместо требуемой для этой формулы 31,49 [см. C. Chabrie. «Ann. Chim. et Phys.», (7), 1902, с. 217]. Было бы очень желательно иметь еще анализы американского поллуцита.

³³ В лепидолитах и скаполитах.

установлены Брэггером, как для нефелин-сиенитовых, так и для гранитных пород. В их химическом и минералогическом характере наблюдается отличие и от пегматитовых жил, богатых бериллом, выделенных Брэггером в особую группу³⁴.

Дальнейшая судьба первичных цезиевых и рубидиевых минералов для нас не совсем ясна, но, по-видимому, они переходят на земной поверхности в сульфаты, галиты и нитраты. Так, Cs и Rb находятся в квасцах, образовавшихся во время вулканических процессов на о-ве Вулкано³⁵, они наблюдаются в каменной соли из Вильфранша (один Rb)³⁶ в карналлитах из Стассфурта³⁷, рубидий в селитре из Чили³⁸. Сюда же должно быть отнесено, может быть, нахождение рубидия в продуктах борных соффиони Тосканы³⁹, Cs и Rb в осадках горячих ключей⁴⁰. Наконец в поверхностных бокситах, лимонитах, вадах, сидеритах и т.д. собираются соединения рубидия, тогда как цезий там не может быть найден, несмотря на чувствительность его качественных реакций. Может быть, того же происхождения нахождение Rb в магнетитах и гематитах⁴¹.

Итак, цезий и рубидий на земной поверхности выпадают в алюмосиликатах из магм и пегматитовых жил. В этом последнем случае происходит иногда разделение, и цезий отделяется от рубидия. На земной поверхности, при выветривании, происходит новое разделение, благодаря влиянию растительных организмов.

[Дополнение В.И. Вернадского: Мне кажется, что в соляных растворах должна выделяться минимальная часть RbCl, так как рубидий в виде RbCl более растворим, чем калий, т.е. легче выносится.]

Цезий и рубидий наблюдаются в своем первичном нахождении исключительно в алюмосиликатах каолинового ряда, обычно богатых K и Li. Нельзя не отметить, что они связаны при этом часто с телами типа $R_2Al_2Si_4O_{12}$, которые, как мы видели, характерны и для чистых цезиевых минералов (лейцит, петалит). В этих телах они находятся в виде изоморфной подмеси. Формула циннвальдита точно не известна, но по-видимому, связана с тем же ядром. Любопытно, что это как раз тот же тип алюмосиликатов, к которому относятся господствующие соединения природных представителей другой группы редких элементов – иттровой и цериевой группы. Однако Cs и Rb могут встречаться и в других производных каолинов; так, они находятся в лепидолитах и ортоклазах.

³⁴ См. *W. Brögger*, Die Mineralien d. Syenitpegmatitgänge d. Südnorwegischen Syenite, Lpz., 1890, с. 215; *его же*. Die Mineralien d. Südnorwegischen Granitpegmatitgänge, I, Kr., 1906, с. 11, 24.

³⁵ См. *Cossa*, «Trans. Accad. Lincei», 2, Roma, 1878, с. 13. Некоторые образцы содержат много цезиевых квасцов. Рубидия, по-видимому, меньше.

³⁶ *L. Grandeau*, Leçons de chimie, 1863, P., 1864, с. 271.

³⁷ *O. Erdmann*, «Journ. prakt. Chem.», 76, 1862, с. 377.

³⁸ *L. Dieulafoy*, 1. с., 1884, с. 1545. Раньше в чилийской селитре не нашли ни рубидия, ни цезия ни Бунзен, ни Грандо. По-видимому, состав этой селитры колеблется. Cs в ней нет.

³⁹ *R. Nasini*, I soffioni baraciferi d. Toscana, Roma, 1907, с. 106 – по Бекки.

⁴⁰ В Стимбот Спрингс. См. *G. Becker*, «Monographs of U. S. Geol. Survey», 13, Wash., 1888, с. 344.

⁴¹ *W.N. Hartley* а. *H. Ramage*, «Journ. Chem. Soc.», 71, 1897, с. 535.

4. О СОСТАВЕ ЦЕЗИЕВЫХ БЕРИЛЛОВ

Цезий в бериллах был впервые найден Бекки в кристаллах из Эльбы⁴². Однако анализ Бекки или был сделан неверно, или произведен над сильно разрушенным или неоднородным материалом, так что его пришлось оставить в стороне при изучении состава берилла и он не обратил на себя должного внимания. Бекки нашел 0,88% Cs₂O, причем количество BeO в его анализе достигало всего 3,31%.

После Бекки впервые Пенфильд доказал несомненное присутствие Cs₂O в бериллах, и с тех пор найдены следующие количества окиси цезия в бериллах различных местностей.

	% Cs ₂ O	Аналитики
Норуэй, штат Мэн	1,61	Сперри ⁴³ I
» »	1,66	Пенфильд ⁴⁴ II
Хеброн » »	2,92	»
Липовка, Урал	3,10	Ненадкевич IV
Хеброн, штат Мэн	3,60	Уэльс ⁴⁵ V
Мадагаскар	0,87	Дюпарк ⁴⁶

Кроме того, следы или количества меньше 0,1% Cs₂O были найдены в бериллах из Норт-Милфорд в Коннектикуте и Уинслоу в Мэне⁴⁷.

Бросается сразу в глаза, что в этих, богатых цезием, бериллах одновременно всегда находятся Li и H. К сожалению, в анализах Пенфильда определения Al₂O₃ и BeO неверны⁴⁸ и поправка анализов не была дана, так что мы имеем в действительности не пять, а всего три полных анализа цезиевого берилла.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	BeO	CaO	H ₂ O	Cs ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Сумма
I	64,12	17,89	0,16	12,13	0,10 ⁴⁹	2,24	1,61	1,75	1,21	–	–	100,21
II	64,29	(18,89)	0,48	(10,54)	–	2,44	1,66	0,84	1,39	–	–	100,53
III	62,10	(18,92)	0,49	(10,35)	0,35	2,33	2,92	1,17	1,82	–	–	100,45
IV	62,84	18,34	–	11,45	0,24	1,92	3,10	1,39	Сл.	Сл.	0,04	99,32
V	62,44	17,74	–	11,36	–	2,03	3,60	1,60	1,13	0,40	–	100,30

5. О ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЕ БЕРИЛЛОВ

Обычная химическая формула берилла – Be₃Al₂Si₆O₁₈ – была выдвинута уже вскоре после первых анализов и была принята, несмотря на неполное совпадение ее с результатами опыта, так как методы отделения Al, Si и Be не

⁴² E. Bechi, «Bolletino Com. Geol. Ital.», Roma, 1870, с. 83. Ср. C. Rammeisberg, Handbuch d. Mineralchemie, 2. Aufl., Lpz., 1875, с. 651. Раммельсберг дает, должно быть, правильное толкование анализу Бекки.

⁴³ S. Penfield a. E.S. Sperry, «Amer. Journ. Sci.», **36**, 1888, с. 319.

⁴⁴ S. Penfield, ibid., **28**, 1884, с. 29.

⁴⁵ E.S. Dana, System of mineralogy, 6 ed., N. Y., 1892, с. 407.

⁴⁶ L. Duparc, M. Wunder et R. Sabot, «Bull. Soc. fr. Min.», **34**, 1911, с. 131; в этом берилле 1,34% Rb₂O.

⁴⁷ C. Hintze, Handbuch d. Mineralogie, II, Lpz., 1897, с. 1294–1295.

⁴⁸ S. Penfield, i.e., **32**, 1886, с. 110.

⁴⁹ CaO + MgO.

были достаточно точны и наблюдаемые отклонения можно было объяснить неточностью анализа.

Леви⁵⁰ первый обратил внимание на то, что бериллы (изумруды) содержат H_2O , удаляемую при высокой температуре (1,66%), но эти наблюдения, подтвержденные Велером⁵¹, не обратили на себя внимания и не отразились на химических формулах минерала. Точно так же Леви первый нашел щелочи (0,7% Na_2O) в изумруде из Музо, но и эти наблюдения были забыты. Небольшие количества Fe, Cr, Ca, Mg находились и раньше и могли или считаться происходящими от посторонних примесей или же относиться к изоморфной подмеси аналогичных ферри- и хромсиликатов.

Впервые в 1884 г. Пенфильд⁵² обратил внимание на нахождение в некоторых бериллах заметного количества Li, Cs, Na и особенно H. Принимая, что Li, Na и Cs изоморфно замещают Be, он придал бериллам, богатым H, новую химическую формулу $H_2Be_6Al_4Si_{12}O_{37}$, которая довольно хорошо отвечает лучшим его анализам.

Эта работа Пенфильда мало обратила на себя внимания. Впрочем, Грот⁵³, сохраняя, несмотря на работы Пенфильда, старую формулу бериллов, высказал предположение, что очень обычная в бериллах потеря при прокаливании зависит от посторонних включений. Если бы, однако, дальнейшие работы указали, что это неверно, и подтвердили бы взгляд Пенфильда, то Грот полагал возможным принять группу AlO заместителем H и формула бериллов выразилась бы, по его мнению, в таком случае как $[SiO_3]_4AlBe_2(Na, H, AlO)$.

Однако у нас нет никаких данных, указывающих на существование радикала AlO , аналогичного водороду и щелочным металлам. Едва ли поэтому объяснение Грота может быть принято. Еще дальше от фактов стоят попытки объяснить состав этого минерала, считая Be трехатомным. Не отрицая возможности существования – особенно в сложных комплексах – бериллия, аналогичного алюминию, нельзя не отметить, что для берилла на это у нас нет указаний. Наоборот, характер его изменений в природе заставляет нас придавать ему каолиновое строение, причем бериллий отнюдь не замещает алюминия и не аналогичен ему.

В основу наших заключений о строении берилла надо поставить характер его изменений в природе, так как, к сожалению, у нас нет опытов над его переходами в другие алюмосиликаты. Берилл, как известно, довольно легко переходит в поверхностном слое земной коры путем выветривания в каолин и белую слюду с выделением кварца. Этот переход, несомненно, доказывает существование в строении берилла слюдяного или каолинового ядра, т.е. группы $M_2Al_2SiO_2O_8$ ⁵⁴. К тому же выводу приводит очень редкое его изменение в ортоклаз в области изменений в последних стадиях застывания пегматитовых жил⁵⁵. На то же самое указывает очень характер-

⁵⁰ B. Lewy, «Ann. Chim. et Phys.», **53**, 1858, с. 14.

⁵¹ F. Wohler, «Ann. Phys.», **122**, 1864, с. 493.

⁵² S. Penfield, «Amer. Journ. Sci.», **28**, 1884, с. 25; **32**, 1886, с. 107; **36**, 1888, с. 317.

⁵³ P. Groth, Tabellarische Übersicht d. Mineralien, 4. Aufl., Lpz., 1898, с. 152.

⁵⁴ В. Вернадский, Лекции описательной минералогии, I, М., 1899, с. 214; его же «Zschr. Kryst.», **34**, 1901, с. 37.

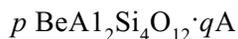
⁵⁵ Об этом переходе см. J. Joly. «Sci. Proceed. Dublin Soc.», **5**, 1886, с. 87.

ный *зеленый* цвет хромосиликата, входящего в бериллы в виде изоморфной смеси⁵⁶.

Обращаясь к бериллам, не заключающим щелочей или H_2O , – а, по-видимому, примесь таких алюмосиликатов допустима для *аквамаринов*⁵⁷, – мы неизбежно должны допустить для них формулу $BeAl_2Si_4O_{12} \cdot 2BeSiO_3$, т.е. рассматривать бериллы как продукт присоединения к каолиновому ядру группы лейцита.

Ибо из перехода берилла в слюду и глины неизбежно следует, что он является бериллиевой солью кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$ или ее аналогов. Так как мы имеем здесь избыток основания, то этот избыток ($2BeO$) должен находиться в боковой цепи, вероятно, в виде $BeSiO_3$.

Общая схема строения бериллов, следовательно, будет:



где, согласно общим основаниям⁵⁸,

$$p = 1, 2, 3... ; q : p < 2 \text{ или } = 2; A - BeSiO_3...$$

Следовательно, группу бериллов будут составлять *продукты присоединения силикатовых групп к бериллиевым солям кремнеглиноземистой кислоты аналогичной пирофиллиту*; назовем эту кислоту пирофиллитовой кислотой.

В физических свойствах берилла мы имеем одно явление, которое косвенным образом подтверждает такое представление о структуре бериллов. Бериллы являются *резко окрашенными телами*. Для алюмосиликатов такая резкая окраска (или сильное поглощение определенных участков спектра) наблюдается исключительно в продуктах присоединения к солям, но не в чистых солях кремнеглиноземистых кислот⁵⁹. Так, мы наблюдаем эту окраску в нозеанах, гаюинах и других минералах: группы нефелина, в гранатах, эпидотах, скаполитах и т.п. Окраска берилла объяснялась иначе, но, как известно, эти объяснения не могут считаться удовлетворительными.

Не касаясь здесь дальше этих явлений, нельзя не отметить, что резкая окраска этих тел и ее изменение находятся в зависимости от характера группы A или величины p (что мы наблюдаем и для группы нефелина); так, цезиевые бериллы – розовые или белые, аквамарины – голубые, обычный берилл, богатый H , – зеленый и т.д.

Легко видеть, что и формула Пенфильда, столь отличная на первый взгляд от обычной формулы берилла, легко может быть сведена к тому же типу $p \cdot BeAl_2Si_4O_{12} \cdot qA$.

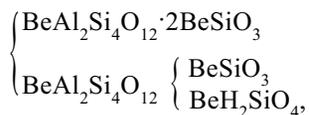
Пенфильд писал свою формулу как $H_2Be_6Al_4Si_{12}O_{37}$, т.е. если выделить соль пирофиллитовой кислоты, она выразится $2BeAl_2Si_4O_{12} \cdot 4BeSiO_3 \cdot H_2O$. Так как отношение $q : p$ не может быть больше 2, то мы имеем для берилла Пенфильда:

⁵⁶ В. Вернадский, 1. с. Зеленую окраску дают только хромосиликаты каолинового строения. Хромосиликаты другой структуры – розовые.

⁵⁷ См. S. Penfield, 1. с. В них процент H_2O меньше 1,6, и они не заключают Cs_2O . Едва ли можно толковать их формулу иначе.

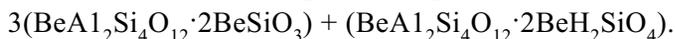
⁵⁸ В. Вернадский, 1. с.

⁵⁹ Ibid.



т.е. в этом случае $p = 2$, $q = 4$, $A = 3\text{BeSiO}_3$
 BeH_2SiO_4 .

Очевидно, формула этого типа очень несимметрична, но при большой молекуле берилла вполне возможно, что его частица очень большая и что она имеет следующее симметричное строение:

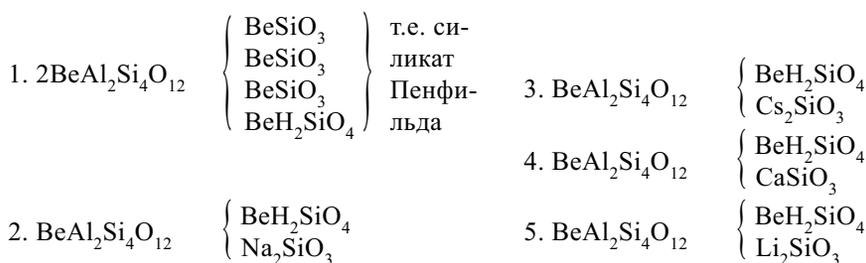


Эти два тела – $\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{BeSiO}_3$ и $\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{BeH}_2\text{SiO}_4$ надо рассматривать лишь как два члена изоморфного ряда берилла. Щелочи Na_2O , Li_2O , CaO и Cs_2O входят, согласно этому взгляду, не в состав основного ядра берилла, а в состав боковой цепи, т.е. группы А.

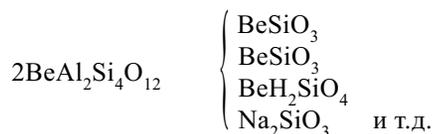
Строение этой группы может быть выражено различным образом, например можно предположить существование в ней таких комплексов элементов, как Na_2SiO_3 , Li_2SiO_3 , BeSiO_3 и т.д. Однако вычисления, сделанные на основе этого предположения, не приводят к очень хорошим выводам, и есть одно обстоятельство, которое, по-видимому, заставляет очень скептически относиться к старой формуле берилла и безусловно предпочесть для него формулу Пенфильда. Во всех анализах, где присутствуют щелочи, всегда есть и H_2O . Это должно отражаться на формуле данного тела, и в высшей степени сомнительно, чтобы H_2O в формуле этих тел зависела исключительно от примеси чистого алюмосиликата Пенфильда.

К тому же все новые анализы дают H_2O и в тех бериллах, в которых ее раньше не находили. Поэтому приходится предполагать существование во всех щелочных бериллах в боковой цепи элементов H_2O . Эти элементы могут находиться или в виде комплекса $\text{Be}(\text{OH})_2$ или в виде BeH_2SiO_4 , как это предполагается по формуле Пенфильда.

В конце концов можно объяснять бериллы, заключающие щелочи, присутствием следующих алюмосиликатов:



Конечно, возможно, что в данном теле находятся тела иной структуры; так, очень вероятно, что по аналогии с алюмосиликатом Пенфильда и чистые щелочные бериллиевые алюмосиликаты имеют более сложную формулу, например:



Анализы не дают пока возможности решить этот вопрос.

Несомненно, можно сделать и ряд других предположений. Однако число их ограничено. При их установке необходимо считаться с данными опыта и наблюдения.

Применяемый здесь метод толкования анализов является ничем иным, как применением в этой области явлений того самого метода *разложения* данного явления на более простые частные явления, который получил такое широкое развитие в астрономии или физике в виде строки Фурье и т.д. Как там, так и здесь члены ряда могут быть различные. Опыт и наблюдение должны выделить из возможных те, которые ближе всего и точнее всего отвечают фактам. Существуют ли в действительности в природе все эти гипотетические члены ряда, в данном случае гипотетические алюмосиликаты, для научной работы не важно. По существу мы имеем здесь дело с методом толкования сложного природного процесса разложением его на более простые для нас составные части, но не с проникновением в сущность явления. Раскладывать же на составные части можно разным образом. Но из всех возможных способов мы должны для научной работы принять самый простой и исходить из него при изучении природных процессов.

Возвращаясь к данному явлению, я приму для толкования анализа более простые алюмосиликаты, где это не вызывается необходимостью. Это будут: I – алюмосиликат Пенфильда – $H_2Be_6Al_4Si_{12}O_{37}$; II – $H_2Be_2Al_2Cs_2Si_6O_{19}$; III – $H_2Be_2Al_2Li_2Si_6O_{19}$; IV – $H_2Be_2Al_2Na_2Si_6O_{19}$. Кальциевый алюмосиликат, ввиду малого количества CaO в анализах, я оставлю без рассмотрения.

Химический состав этих гипотетических алюмосиликатов будет следующий:

	BeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Cs ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O
I	13,72	18,62	66,02	1,64	–	–	–
II	6,16	12,54	44,49	2,21	34,60	–	–
III	8,92	18,16	64,38	3,20	–	5,34	–
IV	8,44	17,18	60,92	3,02	–	–	10,44

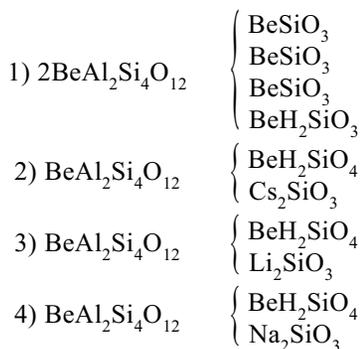
Исходя из этих данных, можно вычислить состав воробьевитов из разных местностей. Как указано (с. 150), мы имеем для них всего три анализа, которыми можно пользоваться. Для их вычисления мною приняты Cs₂O, Li₂O и Na₂O анализов и по ним вычислены проценты подмеси в данном минерале гипотетических алюмосиликатов, содержащих эти элементы, а затем весь остаток отнесен к алюмосиликату Пенфильда. Отсюда вычислены BeO, Al₂O₃, SiO₂, H₂O. При этом для правильного суждения о полученных числах надо иметь в виду, что оставлены без внимания CaO и т.д. и что анализы не перечислены на 100%, а иногда сильно от них отличались, например для Липовки в среднем 99,3% вместо 100%.

Как видно, вычисленные числа могут считаться удовлетворительными.

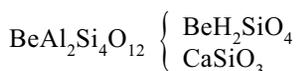
	Процент алюмосиликатов				Вычислено BeO	Δ	Вычислено Al ₂ O ₃	Δ	Вычислено SiO ₂	Δ	Вычислено H ₂ O	Δ
	I	II	III	IV								
1. Липовка	65,01	8,96	26,03	11,79	11,79	+0,34	17,95	-0,39	63,68	+0,84	2,09	+0,17
2. Норуэй	69,72	4,65	14,04	12,09	12,09	-0,04	18,10	+0,21	64,20	+0,08	2,05	-0,19
3. Хеброн	48,82	10,40	29,96	10,82	10,93	-0,43	17,69	-0,05	62,72	+0,32	2,33	+0,30

Разница вычисленных формул и наблюдаемых нигде не отличается от допустимых колебаний и в общем, кроме SiO_2 липовского воробьевита, не превосходит 0,4%.

Таким образом, вполне возможно рассматривать бериллы как изоморфную смесь следующих алюмосиликатов:



и, может быть,



При этом разности, содержащие цезиевый алюмосиликат, я буду называть *воробьевитом*, не заключающие щелочей – *аквамарином*, заключающие Li, но не заключающие Cs, – *литиевым бериллом*, заключающие Na, но не заключающие Li и Cs, – *натровым бериллом*.

Май, 1908, СПб.

ОБ ИЗОМЕРИИ В ГРУППЕ АЛЮМО- И ФЕРРИСИЛИКАТОВ

(Доклад в заседании Физико-математического отделения
11 ноября 1909 г.)

«Известия Академии наук», 6-я серия, 1909, т. III, № 18

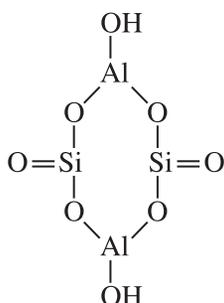
I

Несколько лет тому назад мною была сделана попытка разобраться в химической конструкции алюмо- и феррисиликатов, главным образом природных соединений¹. В основу этой попытки были положены данные химических превращений этих соединений, частью производимых опытным путем в наших лабораториях, но большей частью наблюдаемых в своеобразной огромной лаборатории природы – в земной коре.

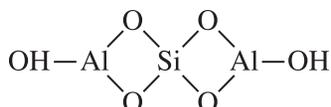
¹ См. В. Вернадский, О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. М., 1891, с. 45 и сл. (то же в «Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou», М., 1891); его же, Лекции описательной минералогии, I, М., 1899, с. 212 и сл. его же «Zschr. Kryst.», XXXIV, Lpz., 1901, с. 37; его же, «Труды Геологического музея Академии наук, II, СПб., 1908, с. 96 [с. 142 настоящего тома]. Взгляды, изложенные здесь, с 1891 г. проводились автором на лекциях в Московском университете. См. переработку всей группы силикатов: В. Вернадский, Минералогия: Лекции, читанные в Московском университете. I. М., 1908, с. 322 и сл.; II, М., 1909, с. 7 и сл. (литограф. издание).

Из изучения этих превращений казалось неизбежным сделать вывод о коренном отличии алюмо- и феррисиликатов от простых силикатов. В то время как последние могли рассматриваться как производные кремневых кислот, главным образом мета- и ортокремневой кислоты, алюмо- и феррисиликаты никакого отношения к кремневым кислотам не имеют. Их необходимо было относить к комплексным кремнеглиноземистым (кремнежелезным) телам, причем оказалось, что среди них мы встречаем тела очень различной химической функции. Так, среди них некоторые должны были быть отнесены к ангидридам (например группа силлиманита), фторангидридам (топаз), гидратам (группа глин), солям. Однако сложность этих тел на этом не заканчивалась. Характер химических превращений некоторых гидратов и солей ясно указывал, что в них входят элементы или группы элементов, которые не могут быть введены в рамки химических функций соли или гидрата. Для этих соединений мною было употреблено название *продуктов присоединения* к гидратам и солям и были указаны некоторые эмпирические законности в структуре и свойствах таких продуктов присоединения.

Но химические превращения природных тел давали материал и для дальнейшего анализа. Среди алюмосиликатов (соответственно ферри-, хром- и т.д. силикатов) можно было выделить огромную группу тел, очень тесно связанную взаимными превращениями. Эта группа могла быть характеризована тем, что на земной поверхности под влиянием процессов выветривания она дает глины, синтетически легко из глин получается и все члены ее тесно связаны взаимными превращениями. Эту группу алюмо- (ферри)силикатов я выделил как соли глин и продукты присоединения к ним, причем сохранение во всех них, в огромном числе их превращений, неизменным единообразного комплекса элементов $R_2Al_2Si_2O_8$ (или $R'Al_2Si_2O_8$), где R – одноатомный, а R' – двухатомный элемент, заставило предположить существование в них *ядра кольцевого строения*. Это кольцевое ядро было названо мною каолиновым или мусковитовым ядром и в виде $H_2Al_2Si_2O_8$ оно характерно для всех глин. Этому ядру можно придать следующую структурную формулу:



Все остальные, более изученные алюмосиликаты были мною выделены в другую группу – *хлоритовую*, в которой я предположил существование комплекса элементов типа:



и отсутствие ядра кольцевого строения.

Значительный материал, накопившийся после того, как были высказаны основы этой теории, мне кажется, в общем не противоречит гипотезам, легшим в ее основание. Однако он заставляет сделать несколько весьма существенных поправок.

Во-первых, совершенно ясно, что группа алюмосиликатов *хлоритового строения* является *разнородной* по своей химической конституции. Только часть ее может быть отнесена к солям и к продуктам присоединения к ним, содержащим в себе группу двухосновной кислоты $Al_2SiO_4(HO)_2$, структурная возможная формула которой дана выше. Значительная часть других минералов, ранее мною сюда отнесенных, обладает более сложным характером и резко отличается как от производных глин, так и от «хлоритовой» группы тем, что она представляет продукты присоединения и соли *многоосновных кислот* типа $Al_2Si_{2+m}O_{8+2m-n}(HO)_{2n}$ или $Al_2Si_{5-n}(HO)_{2n}$. К сожалению, хлориты в тесном смысле должны быть как раз выделены в эту группу более сложного состава, тогда как – ранее неудачно названное мною хлоритовым – ядро принадлежит так называемым хлоритоидам².

Другая, не менее важная, поправка должна быть сделана по отношению к минералам, положение которых частью было неясно с точки зрения излагаемой теории (например группа мелилита), частью открытым и изученным после того, как основы теории были выработаны. Оказывается, что необходимо выделить еще *четвертую* новую группу алюмосиликатов, находящуюся в своеобразном отношении к алюмосиликатам каолинового (мусковитового) строения, напоминающем явления *изомерии*.

II

В неорганической химии явления изомерии отнюдь не играли той роли, какую они заняли в химии углерода. Лишь в последнее время они начинают привлекать к себе все более и более внимание исследователей и перед ними начинают открываться закономерности, может быть более своеобразные, чем те, которые дала нам изомерия органических соединений³.

Я буду называть *изомерией* только такие явления *химического различия* двух соединений одного и того же процентного состава, которые могут быть сведены к различной группировке одних и тех же атомов. При этом необходимо отметить, что подобно тому, как это наблюдается для всех алюмосиликатов, *изомеры не стоят особняком, а входят в естественные группы близких к ним по химическому строению соединений*. Само собою разумеется, что два изомера одного и того же процентного состава должны всегда принадлежать к *разным* естественным группам или рядам минералов. Зная свойства какого-нибудь изомера, мы до известной степени можем предвидеть свойства других алюмосиликатов той же самой естественной группы тел и, с другой стороны, зная химическую конституцию изомера, можно до известной степени выяс-

² См. об этом *В. Вернадский*, Минералогия, I, М., 1908, с. 452 и сл.; II, М., 1909, с. 102 и сл. (литограф. издание).

³ См. *А. Werner*, Die neuere Anschauungen in anorganischen Chemie, 2. Aufl., Br., 1908. Недурной обзор изомерии неорганических соединений: *А. Délepine*, Deuxième supplement au Dictionnaire de chimie de *А. Wurtz* VI, P., 1907, с. 144 и сл.

нить химическую конституцию той естественной группы тел, членом которой должен явиться данный изомер.

Благодаря этому изучение изомеров имеет большое значение для выяснения химической природы алюмосиликатов. Ибо, выражая строение изомера определенной группировкой составляющих его атомов, можно искать те же самые или аналогичные группировки в других членах того ряда алюмосиликатов, к которому принадлежит или должен был бы принадлежать данный изомер. Можно пользоваться этим методом исследования даже в тех случаях, когда теоретически возможный изомер не наблюдается в природе, раз только известны другие члены отвечающего ему естественного ряда алюмосиликатов. Мы увидим, что мы имеем как раз такой случай в группе мелилита.

Конечно, необходимо пользоваться этим приемом осторожно, особенно ввиду неясности самого понятия об изомерии, где одним и тем же именем называются самые различные явления. Все явления так называемой физической изомерии, полимерии, аллотропии, полиморфизма и т.д. я оставляю совершенно в стороне. За их исключением, понятие «изомерии» чисто химического характера становится значительно более определенным.

При внимательном и осторожном пользовании этим понятием и при критическом отношении к структурным формулам, которые тесно с ним связаны, возможно этим путем получать очень ценные данные о химической структуре тел, особенно если применять понятие изомерии только к аналогичным по свойствам соединениям. Структурные формулы, ниже написанные, являются при этом простым графическим приемом исследования, позволяющим легко улавливать некоторые свойства тел, но эти формулы отнюдь не служат выражением действительной группировки элементов в молекуле тела.

В сложной и мало изученной области алюмосиликатов, при малой их изменчивости и слабой яркости их свойств, мы не можем оставлять без внимания ни одного приема исследования, дающего нам возможность проникнуть в строение тела. В этой области у нас не достает опытного материала, но он и не может собираться при отсутствии теоретической оценки его значения. Отсутствие теории строения силикатов является главным тормозом научного понимания природной химии кремния и алюминия.

Уже поэтому нельзя было бы оставить без внимания прием исследования строения алюмосиликатов путем приложения к ним учения об изомерии. Но это приложение делается особенно настоятельным, так как существуют факты, которые иначе не могут, кажется мне, получить объяснения.

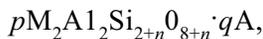
III

В алюмосиликатах слюдяного строения изомерия, как это ясно видно из рассмотрения формулы этих тел, может наблюдаться только в *продуктах присоединения*⁴.

⁴ Конечно, возможны изомеры и в простых солях типа $M_2Al_2Si_2O_8$, но лишь при условии разрыва кольца, т.е. при отсутствии в них группы атомов, сохраняющейся вместе при разно-

Здесь возможно ждать нескольких случаев изомерии, причем часть их не зависит от характера группы присоединения, часть же тесно с ней связана.

Общая формула продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения может быть выражена как



где p может быть равно 1, 2, 3, 4 и т.д., n – всегда четное (до 10?), а q – всегда 1 или 2.

Следовательно, можно выразить возможные типы продуктов присоединения как



и

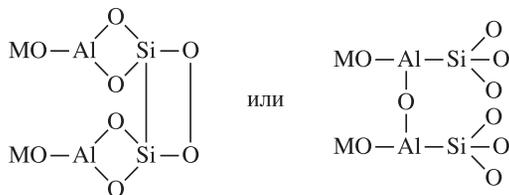


Для простоты ограничимся случаем, когда $n = 0$.

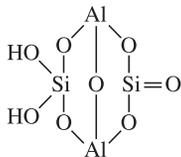
По отношению к этим телам мыслимы три случая изомерии:

1. *Изомерия симметрии*, возможная только для первого типа. Ибо для него мыслимы два случая: 1) асимметрический, например $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ и 2) симметрический – $H_2O \cdot H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$, совпадающий со вторым типом.

образных химических превращениях. В таком случае мы можем телу $M_2Al_2Si_2O_8$ придать формулы:

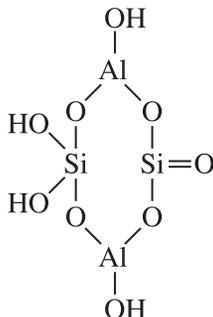


Но как в этих формулах, так и в им аналогичных не выражается основное свойство превращений алюмосиликатов каолинового ряда – переход неизменным одного и того же ядра $M_2Al_2Si_2O_8$ при разнообразных превращениях, например при превращении ортоклаза ($K_2Al_2Si_6O_{16}$) в каолин ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$), анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) в эпидот [$3CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca(HO)_2$] и т.д. Другая изомерия была бы возможна, если бы группы (ОН) были связаны не с алюминиевыми, но с кремневыми атомами. В таком случае возможны были бы и кольцевые группы, например типа:

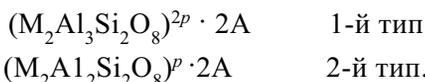


Однако у нас нет никаких указаний на разложение ядер $M_2Al_2Si_2O_8$ с выделением Al_2O_3 и образованием *силиката*. В то же время в кольцах этого типа надо было бы ждать большей устойчивости соединений $M_4Al_2Si_2O_8$, чем $M_2Al_2Si_2O_8$. Этому, однако, противоречит весь наш опыт и все наблюдения над минералогическими превращениями.

В кольцевой структурной формуле асимметрический характер первого типа может быть выражен очень ясно:



Нет надобности останавливаться на этого рода изомерии, так как мы не знаем соответственного ему случая в природе, и очень возможно, что устойчивы только симметрические группировки продуктов присоединения, т.е. общая формула их будет:



Первый тип продуктов присоединения здесь совпадает со вторым⁵.

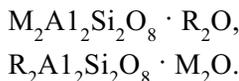
2. *Изомерия перемещения.* Она тесно связана с характером металла, входящего в состав соли и группы элементов А. Возможны, например, следующие изомерные структуры.



и

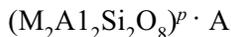


В чистом виде такая изомерия может наблюдаться только при $p = 1$, например:



Как мы увидим, мы имеем, по-видимому, пример такой изомерии во вновь открытом минерале гибшите.

3. *Изомерия перестановки.* Она возможна только в том случае, когда и элементы группы А могут в свою очередь являться ядром, способным давать особые продукты присоединения. Например, когда мы можем иметь две группы соединений:



и



Очевидно, что явление изомерии может наблюдаться лишь при $p = 1$, так как только при этом условии процентный состав двух членов разных по структуре рядов алюмосиликатов будет одинаковый.

⁵ Ср., впрочем, В. Вернадский, Лекции описательной минералогии, I, М., 1899, с. 233.

IV

Обратимся к изучению этой последней изомерии. Хотя в чистом виде явление изомерии перестановки может наблюдаться только в определенном частном случае, но констатирование его для частного случая имеет большое значение, так как оно выясняет химическую конституцию того естественного ряда алюмосиликатов, к которому принадлежит данное тело.

В группе алюмосиликатов можно ждать этого случая при условии определенного строения группы элементов А. Как уже было указано раньше⁶, мета- и особенно ортосиликаты обладают способностью давать продукты присоединения, подчиняющиеся в общих чертах тем же самым законам, какие мы наблюдаем для алюмосиликатов – по крайней мере по отношению к величинам коэффициентов p и q .

Химическая формула таких продуктов присоединения к ортосиликатам будет:



Если для них А будет представлять группу атомов одного процента состава с $M_2Al_2Si_2O_8$, а p и q будут равны 1, то мы будем иметь среди них как раз изомер алюмосиликата $(M_2Al_2Si_2O_8)^p \cdot qM_4SiO_4$, именно: $(M_2SiO_4)^p \cdot qM_2Al_2Si_2O_8$.

Существование алюмосиликатовой группы в боковой цепи в продукте присоединения не принималось раньше мною во внимание, и такие алюмосиликаты не включались в систематику природных тел.

Впервые указания на возможность такого их нахождения в боковой цепи в продукте присоединения к ортосиликатовому ядру были сделаны А.Е. Ферсманом⁷, который применил этот взгляд к изучению богатой водою группы палыгорскита, не поддававшейся до тех пор никакому химическому объяснению. Еще раньше Замбонини⁸ допускал возможной для мелилита форму $\overset{II}{R}Al_2Si_2O_8 \cdot m \overset{II}{R}_2SiO_4$, где $m > 2$, но дальше по этому пути он не пошел.

Исследование таких продуктов присоединения среди безводных или бедных гидроксильными группами тел значительно облегчается возможностью существования изомеров с хорошо изученными телами каолинового ряда, причем свойства этих изомеров весьма различны для обоих рядов продуктов присоединения.

V

Можно ожидать изомерии этого рода в алюмосиликатах, близких к гранатам. Как известно, группу гранатов можно после работ Брёггера и Бекстрёма⁹ и Морозевича¹⁰ считать за $MAl_2Si_2O_8 \cdot M_2Si_2O_4$, где M_2SiO_4 играет

⁶ В. Вернадский, Лекции описательной минералогии, I, М., 1899, с. 230 и сл.

⁷ А. Ферсман, «Изв. Акад. наук», СПб., 1908, с. 262.

⁸ F. Zambonini, «Zschr. Kryst.», 41, Lpz., 1906, с. 234.

⁹ W.C. Brögger u. H. Bäckström, «Zschr. Kryst.», 18, 1891, с. 219 и сл.

¹⁰ И. Морозевич, Опыты над образованием минералов в магме, Варшава, 1897, с. 148 и сл.

роль продукта A, т.е. группа гранатов имеет общую формулу $M_2Al_2Si_2O_8 \cdot A$, в которой p и $q = 1$.

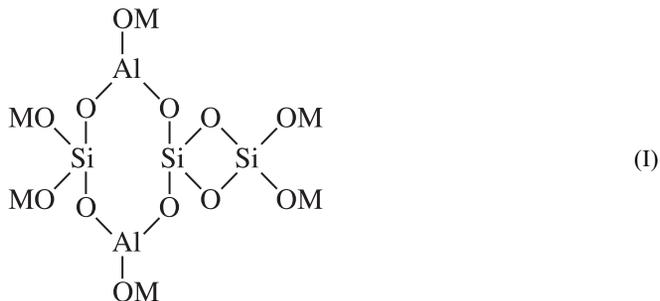
По отношению к этой группе можно ожидать изомера $M_2SiO_4 \cdot MA_1_2Si_3O_8$ типа $M_2SiO_4 \cdot A$.

Такого изомера до сих пор нет; но существуют минералы, принадлежащие к тому же естественному ряду, к которому должен был бы принадлежать данный изомер; свойства этих минералов могут быть заранее предвидены и выяснены на основании предположения для них химической конституции, аналогичной изомеру граната.

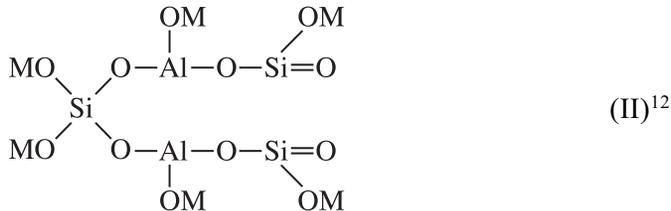
VI

Попробуем выяснить возможные свойства членов ряда, к которому будет принадлежать данный изомер граната. Сперва остановимся на структурных формулах относящихся сюда минералов.

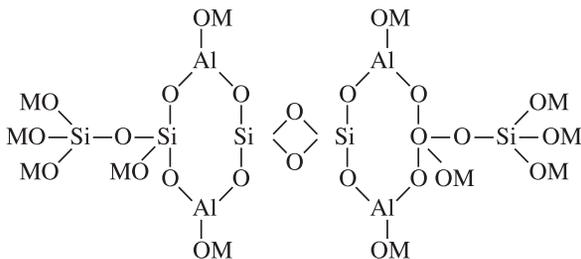
Для $M_2Al_2Si_2O_8 \cdot M_4SiO_4$ мы можем дать только одну формулу¹¹:



Но для $M_2SiO_4 \cdot M_2Al_2Si_2O_8$ возможны уже две структурные формулы:



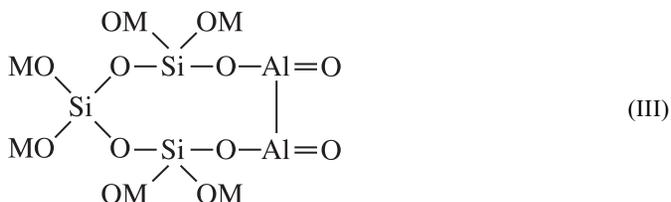
¹¹ См. с. 341. Формула, вероятно, симметрическая, т.е. должна быть удвоена. В группировке атомов и боковой цепи могут быть тоже допущены некоторые изменения, например:



Для двусосновых металлов, однако, в этом случае графически может быть сохранена прежняя схема. Едва ли эти формулы отвечают реальным различиям.

¹² Эту формулу можно выразить и иначе, например:

или

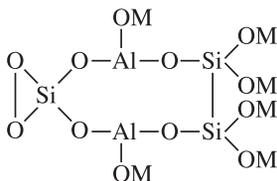


Как видно из этих формул, мы в этих случаях, действительно, имеем случаи изомерий и можем предвидеть некоторые *свойства* выражаемых ими соединений. Так, тела формулы (I) должны давать глины, чего нельзя заключить из формул тел (II) или (III). Тела (II) могут давать легко *алюминаты*, чего нельзя ждать от тел (III), легко переходящих в силикаты¹³. При этом во (II) и (III) формулах мы должны иметь вещества, близкие *ксиликатам*, а не к алюмосиликатам. От них должны быть переходы к ортокремневым телам и продуктам присоединения к ним, а переходы к телам каолинового ядра должны быть очень затруднены. Причем для тел строения (III) последний переход очень мало вероятен, а для тел строения (II) и (IV) очень возможен, так как гидроксильные группы здесь сохраняются при атомах алюминия.

VII

Но решающим фактором для выяснения структуры данных алюмосиликатов должны являться некоторые общие законности в свойствах продуктов присоединения.

Характерной чертой продуктов присоединения является то, что *общий характер их свойств не зависит от состава группы А, а находится в тесной связи с свойствами ядра*. Вместе с тем все продукты присоединения к од-

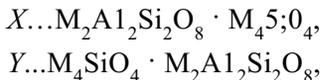


Получаемые формулы, как видим, очень аналогичны тем, которые будут получаться при развертывании слюдяного кольца (с. 159, примечание). Формула (IV) имеет некоторые удобства, так как в ней сохраняется значительная часть слюдяного кольца неизменной. К сожалению, малая изученность алюмосиликатов делает дальнейшее улучшение структурных формул бесплодным.

¹³ Если мы применим эти формулы к гидратам, то получаются любопытные возможности. Гидраты (надо в формулах везде подставить вместо M—H) дают нам тела трех типов: 1) богатые SiO₂ *глины каолинового ряда* (I) с легким выделением гидратов SiO₂; 2) гидраты формулы (II), не имеющие каолинового строения, но могущие выделять при разложении гидраты окиси алюминия. Очень может быть, сюда относятся некоторые глины типа *дильнита* или *коллитита*; 3) гидраты, не способные выделять гидраты окиси алюминия, но способные давать при своем распадении *опалы* (гидраты окиси кремния). Может быть, сюда должны быть отнесены *аллофаны*. Тела эти также не имеют каолинового строения. Любопытно, что парагенезис аллофана близких ему тел и коллитита иной, чем других глин. Аллофан был уже выделен Гротом (см. P. Groth, Tableau systématique des minéraux, Traduit par I. Duparc, Gen., 1904, с. 170).

ному и тому же ядру представляют один естественный ряд и тесно связаны между собой легкими превращениями друг в друга. Продукты присоединения к $M_2Al_2Si_2O_8$ при выветривании дадут глины, а продукты присоединения к M_4SiO_4 должны давать в конце концов опалы и промежуточные, богатые гидроксильными группами, силикаты.

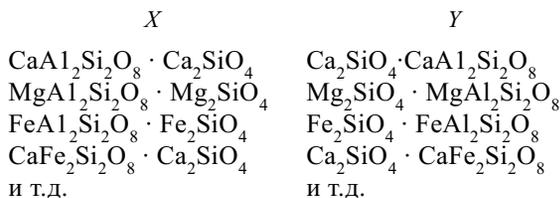
Поэтому по отношению к изомерам X и Y , где



необходимо ожидать, что X должен обладать всеми свойствами продуктов присоединения к $M_2Al_2Si_2O_8$ (табл. 1 – эпидот, лавсонит и т.п.), а Y должен обладать свойствами продуктов присоединения к группе оливина (табл. 2 – гумит, клиногумит и т.п.). Правильность этой посылки мы можем проверить, ибо X , т.е. $M_2Al_2Si_2O_8 \cdot M_4SiO_4$, есть гранат, свойства которого известны. И действительно по своим свойствам гранат принадлежит к этому ряду (табл. 1). Очевидно, для неизвестного изомера Y мы тем спокойнее можем предвидеть свойства по табл. 2.

При этом необходимо обратить внимание на характер металла, входящего в состав ядра, ибо опыт показывает, что свойства тел очень сильно меняются в зависимости от элементарного состава основного соединения; так, продукты присоединения к щелочному ядру, например к $Na_2Al_2Si_2O_8$, легко разлагаются сильными кислотами, аналогично чистым щелочным солям кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$, между тем как продукты присоединения к солям двухосновных металлов, например к $CaAl_2Si_2O_8$, $MgAl_2Si_2O_8$ и т.д., трудно ими разлагаются, хотя некоторые чистые соли (например Ca) разлагаются относительно легко.

Так как в природные гранаты щелочи почти не входят, то я остановлюсь только на этих последних телах. Чистые члены ряда X и Y будут в таком случае:



Чистые члены Y не известны для $A = \overset{II}{M}Al_2Si_2O_8$, но их свойства должны отвечать другим членам того же ряда, например $(Ca_2SiO_4)^p \cdot A$ и т.д., а свойства этих последних в свою очередь будут отвечать свойствам тел $(M_2SiO_4)^p \cdot A'$, где A' будет любая группа элементов. Таким образом, зная свойства продуктов присоединения к $\overset{II}{M}Al_2Si_2O_8$ и к $\overset{II}{M}_2SiO_4$, мы можем выяснить и свойства изомеров гранатовой группы или по крайней мере членов их ряда.

Свойства этих тел сосредоточены в табл. 1 и 2.

Из рассмотрения этих таблиц можно сделать несколько выводов: 1) продукты ряда X не разлагаются кислотами или разлагаются с большим трудом;

Таблица 1¹

	Ядро	<i>p</i>	<i>q</i>	A	Разлагаемость кислотами	Удельный вес	Твердость
1. Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	0	—	Разлагается HCl с выделением студня	2,7	6–6,5
2. Гроссуляр	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	Ca_2SiO_4	Трудно разлагается и не вполне	3,4–3,7	6,5–7,5
3. Пироп	$\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	Mg_2SiO_4	То же	3,7	6,5–7,5
4. Альмандин	$\text{FeAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	Fe_2SiO_4	»	3,9–4,2	6,5–7,5
5. Спессартин	$\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	Mn_2SiO_4	»	4,0–4,3	6,5–7,5
6. Андрадит	$\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	Ca_2SiO_4	»	3,8–3,9	6,5–7,5
7. Эпидот	$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3	1	$\text{Ca}(\text{HO})_2$	»	3,2–3,5	6–7
8. Цоцит ²	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3	1	$\text{Ca}(\text{HO})_2$	Не разлагается	3,2–3,3	6–6,5
9. Пьомонит ³	$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3	1	$\text{Ca}(\text{HO})_2$	»	3,4	6,5
10. Лавсонит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	2	H_2O	»	3,1	6–8,5 ⁴
11. Пренит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	$\text{Ca}(\text{HO})_2$	Трудно разлагается	2,8–2,95	6–6,5
12. Везувиан-вилуит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3	2	CaSiO_3 , CaF_2 CaO , $\text{Ca}(\text{HO})_2$	Разлагается трудно и не вполне	3,3–3,45	6,5
13. Кордиерит ⁵	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	4	2	SiO_2 , H_2SiO_3	То же	2,6–2,7	7–7,5
14. Ренит ⁶	$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Ti})_2\text{O}_8$	1	2	FeO , MgO	Трудно разлагается	3,6	—
15. Лотрит	$(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1	$\text{Ca}(\text{HO})_2$, H_2O	—	3,2	7,5

¹ Данные взяты из *E.S. Dana, System of mineralogy*, 6 ed., N.Y., 1892 и *App. I–II, N. V., 1901–1909*.

² Данные Фаррингтона даны для некоторых цоцитов формулу: $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \leftarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

См.: *O. Farrington, Field Columb, «Museum Publications»*, № 112, 1906, с. 56. Химические свойства те же, что и у обычного цитозита.

³ Судя по анализам, отдельно должен был бы быть выделен *пушкинит*. Для него дается формула $3\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$ (см. *Е. Федоров и В. Калачевский, «Горн. журн.»*, СПб., 1905, IV, с. 244–245). Однако проверка потери веса при прокаливании противоречит формуле Федорова и Калачевского, выведенной на основании анализа А.Е. Купффера. По Купфферу, пушкинит из Верх-Исетской дачи дает 0,27% потери от прокаливании. Сделанные над тем же материалом в Минералогическом кабинете Московского сельскохозяйственного института проф. Я.В. Самойлова определения (студента А.П. Протопопова дали 2,27% потери (на базойте горелке Теклю). Пушкинит из Верх-Исетской дачи из коллекции Московского университета, по определению Б.А. Линденера, дал 2,0% потери. Таким образом, пушкинит, очевидно, в этом отношении не отличен от эпидота.

⁴ Работа Икля (A. Eacle) дает для лавсонита твердость 6, а не 8–8,5, как обычно ставится. Работа его, напечатанная в «Bull. of Geol. of Geol. of the Univ. of California», 5, Berk., 1907, была мне недоступна. Лавсониты из Тибурона (Калифорния) из коллекции Московского университета имеют твердость около 6.

⁵ Величина удельного веса для него очень мала, но удельный вес чистого $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ нам не известен.

⁶ См. *J. Soellner, «N. Jb. Min.»*, Beil.-Bd., 24, Stuttgart, 1907, с. 475 и сл., 507.

Таблица 2

	Ядро	<i>p</i>	<i>q</i>	A	Разлагаемость кислотами	Удельный вес	Твердость
1. Оливин	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	1	0	–	Разлагается с выделением студня	3,2–3,5	6,5–7
2. Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	1	0	–	То же	3,2–3,3	6–7
3. Монтичеллит	CaMgSiO ₄	1	0	–	Легко растворяется	3,0–3,2	5–5,5
4. Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	1	0	–	Разлагается с выделением студня	4–4,1	6,5
5. Тефроит	Mn ₂ SiO ₄	1	0	–	То же	4–4,1	5,5–6
6. Гумит, хондрит, клиногумит и про-лектит	Mg ₂ SiO ₄	1–4	1	Mg(HO) ₂ MgFe ₂	То же	3,1–3,2	6–6,5
7. Гельвин	(Be, Mn, Fe) ₂ SiO ₄	3	1	(Fe, Mn)S	То же	3,1–3,2	6–6,5
8. Даналит	(Be, Mn, Fe, Zn) ₂ SiO ₄	3	1	(Fe, Mn)S	Легко разлагается	3,4	5,5
9. Фриделит	(Mn, H ₂) ₂ SiO ₄	9	1	MnCl ₂	Легко растворяется	3,1	4–5
10. Пиросмалит	(Fe, Mn, H ₂) ₂ SiO ₄	9	1	(Fe, Mn)Cl ₂	То же	3,1	4–4,5
11. Серпентин ¹	$\left \begin{array}{l} \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \\ \text{MgH}_2\text{SiO}_4 \end{array} \right $	2	1	Mg(HO) ₂	Разлагается	2,5–2,6	2,5–5
12. Группа палыгорскита ²	$\left \begin{array}{l} \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \\ 2\text{H}_4\text{SiO}_4 \end{array} \right $	1–3	1–2	H ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·5H ₂ O	Разлагаются нацело; некоторые члены – с трудом	2,1–2,3	–

¹ Серпентин представляет, вероятно, тело более сложное, так как есть данные, указывающие на связь его с орто- и метасиликатами.

² См. А. Ферсман, «Изв. Акад. наук», СПб., 1908, с. 262.

2) удельный вес их *повышается* по сравнению с удельным весом исходной соли кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$; 3) *твердость* их не изменяется или повышается по сравнению с твердостью исходного соединения; 4) продукты ряда Y легко разлагаются кислотами, большей частью с выделением студня; их разложение идет легче, чем разложение соответственных ортосолей; 5) их удельный вес мало повышается; 6) их твердость значительно меньше твердости тел ряда X ; 7) тела ряда X дают при выветривании глины, а ряда Y – глины не дают.

Все эти признаки – каждый в отдельности – могут вызывать то или иное объяснение; но их совокупность и неизменность, очевидно, указывают на какую-то общую причину, каковой может являться только разная химическая структура обоих изомерных рядов.

VIII

Как уже было указано, мы не знаем тела формулы $M_2SiO_4 \cdot MAl_2Si_2O_8$ (т.е. ряда Y), чистого изомера гранатов, но давно известно несколько тел, к нему близких, формулы $(M_2SiO_4)^p \cdot qMAl_2Si_2O_8$, принадлежащих ряду данного изомера.

Таковы по крайней мере две группы: 1) ряд мелилита и 2) ряд ильваита. Аналогичное строение, но с другим комплексом алюмосиликатовой группы, имеет геленит.

Остановимся на этих минералах несколько внимательнее, причем сведем их главные свойства в табл. 3. Сравнение ее с табл. 1 и 2 ясно указывает естественное место в классификации природных силикатов, какое должны занять данные тела.

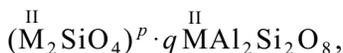
Таблица 3

	Ядро	p	q	A	Разлагаемость кислотами	Удельный вес	Твердость
1. Мелилит	Ca_2SiO_4	3–1	5–2	$(Ca, Mg) \left(\begin{matrix} Al \\ Fe \end{matrix} \right)_2 Si_2 O_8$	Разлагается с образованием студня	2,9–3,1	5
2. Геленит	Ca_2SiO_4	1	1	$CaAl_2SiO_6$	То же	2,9–3,1	5,5–1
3. Окерманнит	Ca_2SiO_4	1	1	SiO_2	»	–	–
4. Ильваит	Fe_2SiO_4	2	2	$\left(\begin{matrix} H_2O \\ CaFe_2Si_2O_8 \end{matrix} \right)$	»	4,0	5,5–6

Основанием к выделению мелилитовой группы могут служить следующие данные: 1) мелилит при выветривании никогда не дает глины. Он переходит в мало изученные вещества, положение которых в системе неясно; 2) отношение между $M:Al$ в мелилитах больше 1, что указывает на принадлежность части металлических атомов к группам иного строения, чем алюмосиликат $Ma_2Al_2Si_2O_8$. В то же время при допущении строения мелилита как алюмосиликата каолинового строения, q (с. 340) будет больше 2, что противоречит ныне известным для алюмосиликатов каолинового строения фактам и основанной на них теории. Наконец, между мелилитом и некоторыми силикатами есть

все переходы, впервые указанные Фохтом¹⁴. Так, окерманнит принадлежит «к ряду» мелилита, формула же окерманнита соответствует формуле продукта присоединения к ортосиликатам, в чистом виде $\overset{\text{II}}{\text{M}}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ или, может быть $\overset{\text{II}}{\text{M}}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{MSiO}_3$.

На этом основании мелилиту можно придать формулу:



где $p = 3$ или 5 .

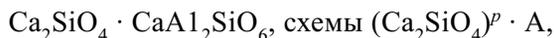
Этому взгляду вполне соответствуют (табл. 3) физические и химические свойства мелилита, сближающие его с ортосиликатами, а не с алюмосиликатами каолиновой группы.

Любопытно, что на то же самое указывают и условия генезиса мелилита в магмах и сплавах: мелилит является заместителем оливина и выделяется при условиях, не имеющих аналогии среди продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения изоморфного ряда Са или Mg.

Нельзя не отметить еще одного явления – перехода мелилита в гранаты. Этот переход наблюдается при процессах метаморфизации (не выветривания) и, по-видимому, является примером явлений, до известной степени аналогичных таутомерии органических соединений.

В общем то же самое можно повторить для геленита и ильваита.

Геленит тесно связан генетически с мелилитом, с которым, по-видимому, дает изоморфные смеси. Он не дает глин при выветривании и не образуется при распадении алюмосиликатов каолинового строения. Его физические и химические свойства отвечают ортосиликатам, причем для геленита в боковой цепи приходится допустить существование кремнеглиноземистого комплекса, не отвечающего каолиновому ядру. Его формула выражается довольно хорошо как



чем объясняется принадлежность его к мелилитовому ряду при различном характере алюмосиликатового комплекса.

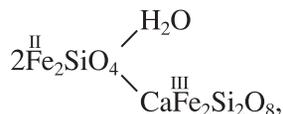
Наконец, в *ильваите* мы имеем аналогичный пример из группы феррисиликатов. Для ильваита мы не имеем возможности пользоваться указанием, представляемым нам переходом алюмосиликатов каолинового строения в глины. Выветривание феррисиликатов идет, по-видимому, более сложным путем, особенно в тех случаях, когда эти тела богаты FeO. Во всех этих случаях идет окисление железа и образование феррисиликатов даже тогда, когда в исходном соединении мы имели дело с простым силикатом. Достаточно вспомнить сложный процесс перехода оливина в феррисиликаты при выветривании. К тому же феррисиликаты изучены еще хуже, чем алюмосиликаты.

Но для ильваита характерно резкое отличие в отношении $\text{M} : \overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ от 1 и невозможность дать ему формулу, производную от $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ с коэффициентами q , равными 2 или 1. Для q пришлось бы при этом принять значительно большую величину. В то же время свойства ильваита (табл. 3) отвечают

¹⁴ J. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen, I, Chr., 1903, с. 49 и сл.

телам ортосиликатовой группы, а не феррисиликатов нонтронитового строения. Любопытен переход ильваита в гранаты, опять-таки аналогичный явлениям таутомерии.

Для ильваита формула точно отвечает

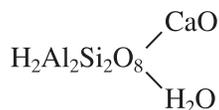


что, может быть, указывает на двойное соединение из $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

IX

Я оставил без рассмотрения изомерию перемещения (раздел III). По-видимому, мы имеем теперь фактическое подтверждение возможности такой изомерии в недавно открытом минерале *гибшите*. К сожалению, вполне однородного вещества для анализа исследователю этого минерала – Корню – не удалось добыть. Ранняя смерть прервала его работу, и она осталась незаконченной. Но приводимые им данные заставляют склоняться к его мнению, что формула гибшита идентична с формулой лавсонита и эмпирически может быть выражена как $\text{CaH}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ¹⁵. Лавсонит, как мы видели (табл. 2), принадлежит к продуктам присоединения анортита. На это указывают все его свойства. Его формула с достаточной степенью вероятности может быть выражена как $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По отношению к гибшиту в таком случае у нас остается возможность выразить его структуру только как



На это же указывают и характерные свойства гибшита. Гибшит *легко разлагается* кислотами, аналогично производным щелочных солей кислоты $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и чистой кислоты (глин) и в резком отличии от всех продуктов присоединения к $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; удельный вес и твердость его также малы и совершенно не отвечают свойствам продуктов присоединения к $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. В то же время и парагенетические условия его образования сближают его с цеолитами, с членами ряда $\overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{A}$, а не $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{A}$.

X

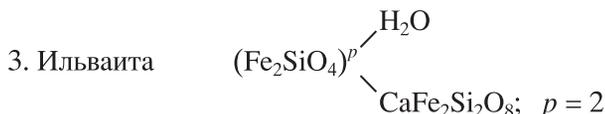
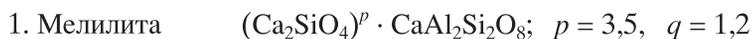
Общие выводы. Результаты, нами полученные, можно свести к следующим выводам:

1. Кроме алюмо-(resp. ферри)-силикатов каолинового строения (т.е. производных глин), хлоритоидов (производных $\text{M}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$) и хлоритов [производных $\text{Al}_2\text{Si}_{2+m}\text{O}_{8+2m-n}(\text{HO})_{2n}$ или $\text{Al}_2\text{SiO}_{6-n}(\text{HO})_{2n}$], возможна еще одна группа алюмосиликатов, производных от ортосиликатов.

¹⁵ F. Gornu, «Min. u. petr. Mitt.», 25, 1906, с. 246.

Формула этой группы будет: $(\overset{\text{II}}{\text{M}}_2\text{SiO}_4)^p \cdot q\text{A}$, где $\text{A} = \overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (resp. $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) или $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{SiO}_6$.

2. К этой группе принадлежат: мелилит, геленит, ильваит. Формулы их будут¹⁶:



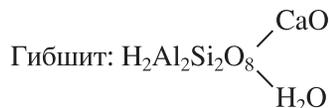
3. Свойства этих тел (табл. 3) будут резко отличаться от свойств продуктов присоединения к $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (табл. 2) и приближаться к свойствам продуктов присоединения к $\overset{\text{II}}{\text{M}}_2\text{SiO}_4$ (табл. 1).

4. Этот ряд силикатов является аналогом каолинового ряда, и к нему относятся изомеры гранатов.

5. Изомерия в каолиновом ряде мыслима трех родов: изомерия симметрии (едва ли существует), изомерия перестановки (например для гранатовой группы): 1) гранат $\text{Ca}\overset{*}{\text{Al}}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{O}_8\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ и 2) член ряда мелилита $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, изомерия перемещения.

_____ |*| ядро

6. Изомерию перемещения мы наблюдаем в группе лавсонита – гибшита:



Ноябрь 1909, Москва

О ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЕ ТУРМАЛИНОВ

«Zeitschrift für Krystallographie», 53, 1914, Н. 3. S. 273–288

Перевод с немецкого А.Д. Шаховской

Новая очень интересная работа Шаллера¹ приблизила нас к разрешению вопроса о химическом строении турмалинов. Шаллер сделал пять новых анализов различных турмалинов и привел к общей форме прежние формулы Пенфильда и Фута.

¹⁶ Я свожу к чистым членам ряда.

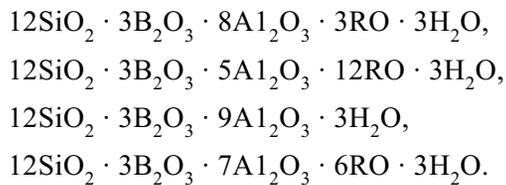
¹ W.T. Schaller, «Zschr. Kryst.», 51, 1912, с. 320.

Пенфильд и Фут писали свою формулу: $H_9Al_3(BOH)_2SiO_4O_{19}$. Так как отношение $Al : B$ колеблется и большей частью не отвечает $Al_3 : B_2$, то Шаллер оставил эту формулу в стороне и смотрит на турмалины просто как на производное от $H_{20}B_2Si_4O_{21}$. При критическом рассмотрении анализов Шаллера, а также и лучших из прежних анализов не остается, однако, никакого сомнения в правильности эмпирических формул Пенфильда. Нужно теперь принять их для турмалинов и на их основе выяснить химическую структуру этих минералов.

Но написанная таким образом эта формула структурно остается для нас совершенно непонятной. Нет никакого сомнения в том, что при существующих сейчас химических знаниях нельзя считать турмалины солями гипотетических борнокремневых кислот – $B_2Si_4O(HO)_{20}$. Если бы даже было возможно видеть в турмалинах соли Mg, Na, Fe и т.д. этих кислот, то это уже совсем невозможно для глинозема как основания. А мы знаем, что турмалины очень богаты глиноземом. Но алюминиевые соли борной кислоты химически невозможны, так как алюминий и бор имеют в силикатах аналогичные химические функции.

Еще менее возможно было бы признать турмалины алюминиевыми солями борнокремневой кислоты, которые были бы аналогичны солям одновалентных или двухвалентных металлов.

Шаллер и сам не считает их такими солями. Для объяснения анализов он принимает, по крайней мере, четыре различных типа силикатов, которые не отвечают формуле $\overset{1}{R}_{20}B_2Si_4O_{21}$ и в которых отношение между бором и алюминием выражается простыми числами. Эти четыре типа силикатов следующие:



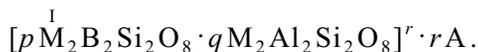
Какого-либо химического объяснения этих сложных тел Шаллер в своей работе не дает².

Но мне кажется, что при современном состоянии наших знаний может быть дано теоретическое объяснение химического состава турмалинов и что, опираясь на эмпирическую формулу $\overset{1}{R}_{20}B_2Si_4O_{21}$, можно выбрать немногие среди многих отвечающих ей силикатов.

Между этими немногими (тремя) мы находим только один силикат, который также и Шаллер принял для объяснения своих анализов.

² Он попытался эмпирически дать еще некоторое дальнейшее ограничение формулы $\overset{1}{R}_{20}B_2Si_4O_{21}$, указав, что она может быть написана как $R_{14}H_6B_2Si_4O_{21}$ или $R_{12}H_8B_2Si_4O_{21}$ и что в R содержание алюминия меняется в обратном отношении к одновалентным и двухвалентным металлам.

Уже много лет тому назад я сделал попытку дать общую теорию алюмосиликатов³. Теперь как раз возможно применить эту теорию для простого объяснения анализов турмалинов. Следуя формуле Пенфильда и Фута, я дал турмалинам одну общую формулу:



Структура атомной группы А показалась мне мало выясненной анализами (возможно, что она богата щелочными металлами), а коэффициенты p , q , n , r , по-видимому, меняются⁴.

Но теперь, после работы Шаллера, можно гораздо определеннее высказаться о химическом составе турмалинов в духе моей теории.

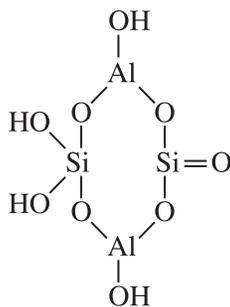
Я позволю себе сначала в немногих словах высказать то, что необходимо для понимания последующего изложения.

Все природные алюмосиликаты могут быть разделены на *три класса*, химически глубоко различных.

1. Алюмосиликаты, свободные алюмокремневые кислоты которых известны как глины и которые все как соли (или продукты присоединения) алюмокремневых кислот обозначаются общей формулой: $Al_2Si_2O_6(HO)_2$, $Al_2Si_4O_{10}(HO)_2$, $Al_2Si_6O_{14}(HO)_2$ и т.д. Обычно на земной поверхности они переходят в глины и легко превращаются одни в другие при различных природных изменениях или химических исследованиях в лабораториях.

Я буду все эти алюмосиликаты обозначать как «алюмосиликаты с каолиновым ядром», так как во всех них легко открыть характерную структуру «ядра», циклическую структуру, которая ясно отражается на формуле каолинов.

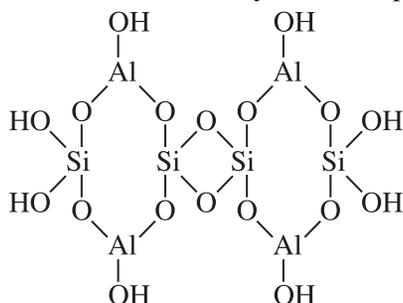
Можно объяснить структуру каолина ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) следующей формулой:



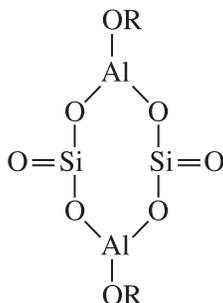
³ В. Вернадский, О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах, М., 1891 (и в «Бюллетене Московского общества испытателей природы», М., 1891), его же, Лекции описательной минералогии, I, М., 1899; статья в «Zschr. Kryst.», 34, 1901, с. 37; Минералогия, 2-е изд., I-II, М., 1908–1910; 3-е изд., I-II, 1911–1912; «Труды Геол. музея Акад. наук», 2, вып. 5, СПб., 1908, с. 81; «Иzv. Акад. наук», 1909, с. 1183. Для дальнейшего самостоятельного развития этих идей см. работы А.Е. Ферсмана о магнезиальных силикатах: «Иzv. Акад. наук», 1908, с. 255, 637, также «Исследования в области магнезиальных силикатов», СПб., 1913.

⁴ В. Вернадский, Минералогия, II, 1912, с. 499.

Вероятно, для каолина мы имеем двойную симметрическую формулу:



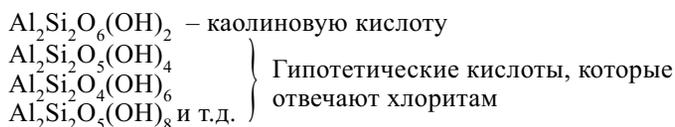
Во всех алюмосиликатах этого типа мы всегда имеем каолиновое (или слюдяное) ядро:



Большая часть самых распространенных алюмосиликатов, как слюды, полевые шпаты, лейциты, нефелины, цеолиты и т.д., принадлежит к этому типу каолиновых алюмосиликатов.

2. Совершенно отличны от этих каолиновых силикатов силикаты, принадлежащие к группе *хлоритов*. Здесь мы должны принять совершенно другую структуру. Основная разница обоих типов лучше всего видна из числа групп гидроксидов, которые имеют кислый характер и водород которых может быть замещен металлом. В алюмосиликатах с каолиновым ядром всегда находятся две такие гидроксильные группы. В алюмосиликатах группы хлоритов число таких гидроксильных групп всегда больше двух.

Например, если исходить из гипотетического ангидрида $Al_2Si_2O_7$, то мы имеем:

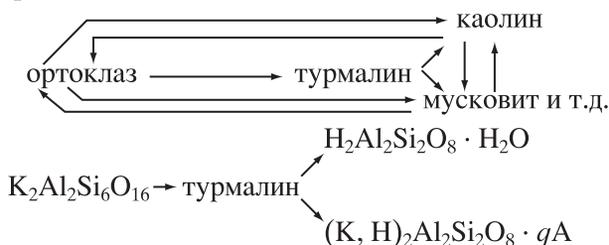


Последний возможный член хлоритового ряда, который отвечает этому ангидриду, может иметь формулу $Al_2Si_2(OH)_{14}$. Так же как для минералов с каолиновым ядром, нужно и здесь принимать продукты присоединения к хлоритовым солям (например $p \overset{1}{R}_{14} Al_2 Si_2 O_{14} \cdot q A$). По-видимому, соли и продукты присоединения к хлоритовым солям не обладают кольцевой структурой.

3. Есть еще третий тип алюмосиликатов, которые можно определить, как соли и продукты присоединения к простым алюмокремневым кислотам $Al_2SiO_{5-n}(HO)_{2n}$, и которые резко отличаются от всех других алюмосиликатов

по продуктам их метаморфизма и выветривания. Это производные ангидрида Al_2SiO_5 (силлиманита и т.д.). К этим алюмосиликатам относятся все *хлоритоиды*. Кажется, они могут быть очень богаты глиноземом, который тогда входит в группу присоединения.

Таким образом, мы можем среди алюмосиликатов различить три большие группы различной химической структуры: 1) алюмосиликаты с каолиновым ядром, 2) алюмосиликаты, производные хлоритовых кислот, 3) группа хлоритоидов. Все природные алюмосиликаты можно распределить между этими тремя группами. Без сомнения, группа турмалинов принадлежит к алюмосиликатам с каолиновым ядром. Следующие соображения доказывают это. Во-первых, самое распространенное превращение турмалинов – это образование *глин* (каолинов) и щелочных слюд⁵. Во-вторых, известны переходы в турмалины щелочных полевых шпатов, так как турмалины образуют псевдоморфозы по полевым шпатам. Все эти минералы, химически связанные с турмалинами, представители алюмосиликатов с каолиновым ядром.



Из этих превращений несомненно следует, что в *формуле турмалина надо* принять *каолиновое ядро* – $\overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, чтобы понять эти химические реакции. Во время этих химических изменений главная структура турмалинов остается неразрушенной и атомные группировки частично остаются. Важно отметить, что мы не можем генетически связать с турмалинами никаких других алюмосиликатов.

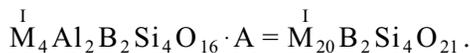
Но турмалины содержат не только алюмо-, но также и борсиликаты. Все природные борсиликаты – аналоги по структуре алюмосиликатам с каолиновым ядром (аксинит, датолит, данбурит). Мы находим бор большей частью заключающимся в других алюмосиликатах с каолиновым ядром⁶. Поэтому очень вероятно, что и в турмалинах бор находится в аналогичном положении, т.е. мы должны признать в турмалинах комплекс $\overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, который вполне аналогичен каолиновому ядру по структуре, т.е. имеет кольцевое строение.

Но так как Шаллер установил формулу турмалина $\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$, то ясно, что в турмалине всегда существует сложное ядро состава $\overset{\text{I}}{\text{M}}_4\text{Al}_2\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (или,

⁵ О превращении турмалинов в калийную слюду см. *C.G. Bischof*, Lehrbuch d. chem. u. physikal. Geologie, I, 1847, с. 687; *G. Tschermak*, «Mitt. Petterm.», 21, 1902. О переходе в гигантолит см. *E. Mäkinen*. Die Granitpegmatite v. Tammela. Hels., 1913, с. 53 («Bull. Com géol. Finl.»).

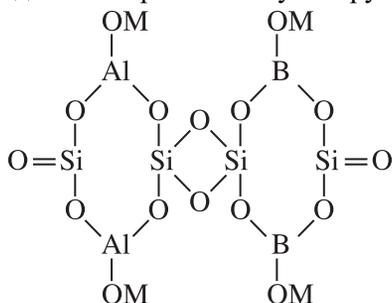
⁶ Кажется, впрочем, что *бор* существует и в группе хлоритоидов. Так, он указан в свободных ангидридах в группе силлиманита. Спектроскопически его находят в валуевите и т.д. Такое распространение бора делает вероятным его существование в кремневоборной кислоте типа $\text{H}_2\text{B}_2\text{SiO}_6$.

как мы увидим, $M_2Al_2B_2Si_4O_{15}$). Мы можем представить себе турмалины как продукты присоединения к двум циклическим ядрам каолиновой структуры. Одно ядро образовано алюмосиликатом, другое – борсиликатом; оба имеют одинаковую химическую структуру. Как общий вывод из этих соображений для турмалинов должна существовать следующая формула:



Уже давно известно из особенностей алюмокремневых кислот типа каолина и его солей, что каолиновые ядра очень легко образуют соединенные кольцевые группы. Такие явления мы наблюдаем, например, в группах нефелина, эпидота, везувиана и т.д.⁷ Это явление вполне аналогично комплексам ядерных соединений среди органических кольцевых структур, например нафталинов.

Лучше всего можно такие явления ясно выразить в виде структурных формул. Для турмалина мы должны принять такую структурную формулу:



Это строение отвечает формуле $M_4Al_2B_2Si_4O_{16}$.

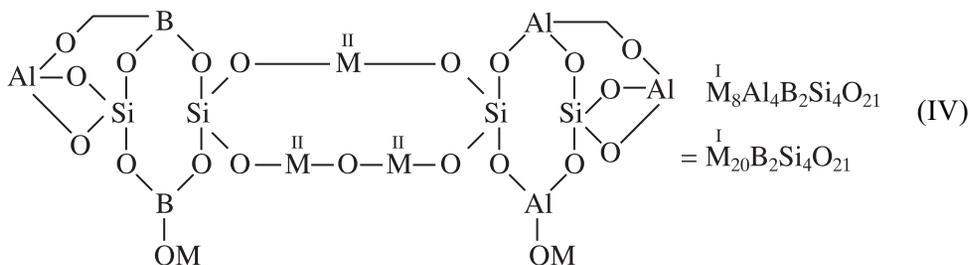
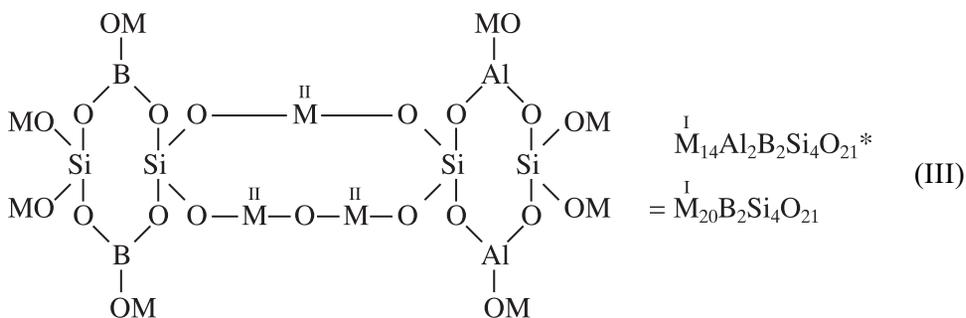
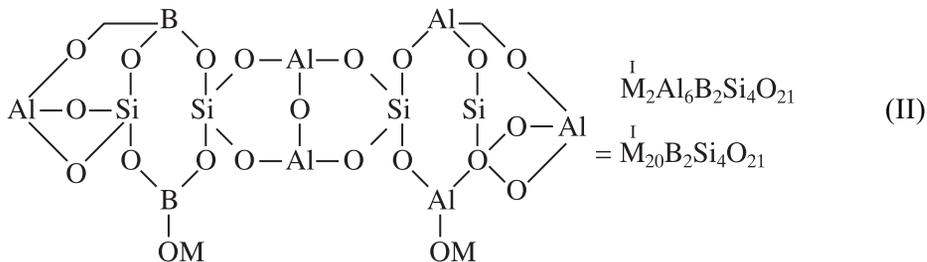
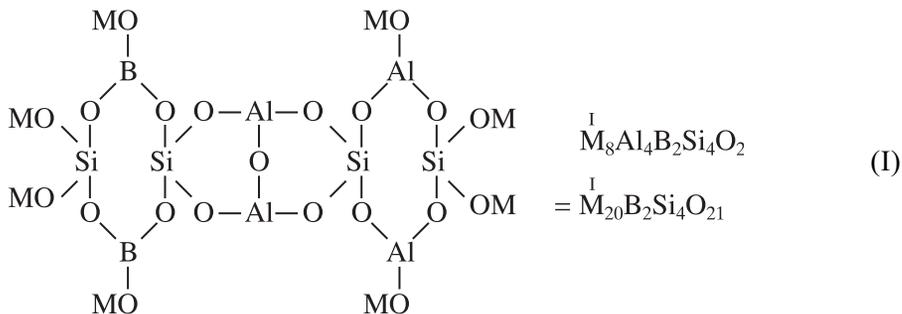
Но работа Шаллера дает нам указание для дальнейшего развития структуры турмалина. Общая формула турмалина должна, по этой работе, отвечать формуле $M_{20}B_2Si_4O_{21}$. По-видимому, между окисью алюминия и окисью металла существует тесная связь. Остаток тех групп атомов, которые отвечают формуле $M_{20}B_2Si_4O_{21}$, за исключением атомов ядра $M_4Al_2B_2Si_4O_{16}$, должен входить в формулу турмалина как присоединение к сложному ядру.

Возможность присоединения новых атомов – без разрушения ядра – может быть очень легко выведена из структурной формулы турмалина. Мы должны для турмалинов к этому сложному ядру еще прибавить 10 атомов водорода (или заменяющих его атомов металла) – 10 MO.

Из работы Шаллера следует, что в турмалинах существует, по-видимому, простая зависимость между атомами алюминия и атомами других металлов, т.е. число атомов алюминия повышается, если число одно- и двухвалентных металлов падает, и наоборот. Мы можем поэтому принять, что эти атомы алюминия входят в группу присоединения 10 MO, и что для этих групп присоединения к турмалиновой формуле могут быть указаны две резко различные возможности: 1) все возможные атомы водорода отвечают атомам алюминия (II) и 2) ни один атом алюминия не входит в группу присоединения. Между этими крайними случаями могут быть допущены только немногие другие возможности.

⁷ В. Вернадский, Минералогия, II, М., 1912, с. 441.

Для простейшего случая сложного боралюминиевого ядра мы имеем только *четыре* группировки, отвечающие $M_{20}B_2Si_4O_{21}$:

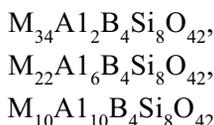


По-видимому, формулы (I) и (IV) представляют случаи изомерии. Мы можем тот же результат написать по-другому и для простейшего случая сложного боралюминиевого ядра с каолиновой структурой принять три следующих силиката, отвечающих формуле $H_{20}B_2Si_4O_{21}$:

* Количество атомов M в формуле дается с пересчетом на одновалентные металлы M.

- 1) $4M_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$,
- 2) $M_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$,
- 3) $7M_2O \cdot Al_8O_8 \cdot BaO_8 \cdot 4SiO_2$.

Но еще могут существовать алюмоборсиликаты, которые приняты Шаллером и отвечают формуле $H_{20}B_2Si_4O_{21}$, но которые состоят из многосложных боралюминиевых каолиновых ядер. Шаллер принимает во всех своих вычислениях утроенную формулу – $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^3$ – и приходит в общем к гораздо более сложным соединениям, чем здесь принятые⁸. Ясно, что если мы примем возможность полимерных боралюмокаолиновых ядер, то можно будет получить много других алюмоборсиликатов отвечающих принятым четырем типам. Так например, мы можем для $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^2$ получить еще следующие формулы:



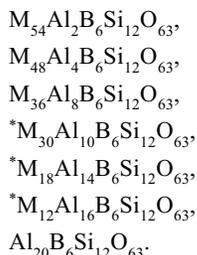
и для $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^3$ еще шесть или семь других⁹.

При выяснении возможных алюмоборсиликатов для объяснения анализов турмалинов Шаллер шел опытным путем без каких-нибудь указаний на приведенную здесь теорию силикатов. Несмотря на это, он пришел по этому пути к вытекающим из этой теории возможным химическим компонентам, но только для турмалинов. Все его четыре силиката обладают одной и той же структурой алюмоборного каолинового ядра и могут легко быть вычислены из таких полимерных ядер.

Однако возникает вопрос: должны ли мы для объяснения анализов турмалинов принимать полимерные алюмоборные каолиновые ядра? Эта гипотеза мне не кажется необходимой. Из 16 анализов 12 могут быть очень хорошо высчитаны при простых формулах, исходя из боралюминиевого каолинового ядра. Из четырех других анализов № 5 (голубой турмалин из Пала) не подходит по анализу Шарицера под формулу $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ и не должен быть принят в расчет, как сделал Шаллер. В анализе этого турмалина есть какая-то ошибка. Но также и анализы № 1, 9 и 10 не вполне подходят по вычислениям

⁸ Второй алюмоборсиликат – $M_2Al_6B_2Si_4O_{21}$ – принят также и Шаллером.

⁹ В этом случае последний алюмосиликат – $Al_{20}B_6Si_{12}O_{63}$ – сложный алюмоборкремнекислый ангидрид. Неясен вопрос о том, может ли он входить в изоморфную смесь с солями. Мы имеем для $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^3$ следующие новые алюмоборсиликаты:



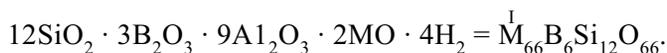
Звездочкой отмечены минералы, принятые Шаллером.

к формулам с одним алюмоборокаолиновым ядром. Кроме того, анализы № 9 (Пирпойнт) и 10 (Гамбург) не соответствуют формуле Шаллера $H_{60}B_6Si_{12}O_{63}$. Мы находим для № 9 – $H_{51}B_6Si_{12}O_{65,5}$ и для № 10 – $H_{66}B_6Si_{12}O_{66}$. Они также не могут быть вполне приняты за алюмоборсиликаты Шаллера. Вероятно, причина этого лежит также в ошибках анализов. Но отклонения от вычислений в этих двух случаях не очень велики. Гораздо больше отклонения в анализе № 1 (бледно-красный турмалин с Эльбы), который теоретически очень интересен.

Этот бледно-красный турмалин с Эльбы, по Шаллеру¹⁰ соответствует довольно хорошо формуле $H_{60}B_6Si_{12}O_{68}$ (собственно $H_{60,2}B_{5,6}Si_{12}O_{62,5}$), если мы примем во внимание только отношения водорода и не будем делать разницы между одно- и двухвалентными металлами и водой. Но это соединение будет выглядеть уже гораздо несовершеннее, если только мы эти три группы возьмем порознь:

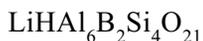


т.е.

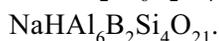


Это отклонение от формулы делает вероятным, если мы перейдем к молекулярным отношениям эквивалентов воды, что здесь содержание Al_2O_3 (и B_2O_3) определено слишком низким¹¹, щелочные же металлы определены в анализе слишком высоко. Если бы это было так, то мы имели бы в этом турмалине простой член ряда турмалинов, который отвечал бы алюмосиликату II (см. с. 357) состава: $12SiO_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3 \cdot 3RO$ (вместо $12SiO_2 \cdot 2,79B_2O_3 \cdot 8,76Al_2O_3 \cdot 5,58RO$).

Было бы в высшей степени интересно еще раз повторить анализ этого турмалина и посмотреть, не является ли он простой смесью из



или



Не надо забывать, что анализы турмалинов с Эльбы, которые делались различными химиками, не совпадают друг с другом и что Шаллер сделал только один анализ этого турмалина, без второго контрольного анализа.

Если же это не так и анализ верен, то нужно будет принять для этого турмалина какую-то из сложных формул, как это сделал Шаллер, и считать установленной для турмалинов возможность полимерного алюмоборного каолинового ядра. Но осторожнее произвести еще второй анализ.

Для всех остальных турмалинов мы имеем в процентах следующий состав, отвечающий смеси установленных трех членов. В таблице мы берем как $A = I = IV = M_8Al_4B_2Si_4O_{21}$, $B = III = M_{14}Al_2B_2Si_4O_{21}$ и $C = II = M_2Al_6B_2Si_4O_{21}$. Все исследованные турмалины, которые были приняты Шаллером для вычисления формул, можно рассматривать как следующие изоморфные смеси из A, B и C (табл. 1). В этой таблице X – отношение между вычисленным и

¹⁰ W.T. Schaller, l.c., с. 324.

¹¹ A не слишком высоким, в противоположность Шаллеру.

Таблица 1

					X	Y
II	Красный турмалин из Меса-Гранде	A = 33	B = 0	C = 05	0,99	1,0
III	Светло-зеленый из Меса-Гранде	A = 34	B = 0	C = 66	0,90	1,0
IV	Зеленый из Хаддам-Нек	A = 48	B = 0	C = 51	1,0	1,0
VI	Черный из Рамона	A = 57	B = 0	C = 43	1,0	0,98
VII	Черный из Лост-Валлей	A = 57	B = 11	C = 32	1,0	1,09
VIII	Из Кальба	A = 97	B = 3	C = 0	0,94	1,04
XI	Из Бразилии D	A = 77	B = 0	C = 23	1,0	0,96
XII	Из Хаддам	A = 88	B = 0	C = 12	1,0	0,98
XIII	Монро	A = 91	B = 0	C = 9	1,0	1,00
XIV	Оксфорд	A = 88	B = 0	C = 12	1,0	0,97
XV	Алабашка	A = 75	B = 0	C = 25	1,01	0,99
XVI	Оберн	A = 71	B = 0	C = 29	1,0	0,98

обнаруженным молекулярным соотношением для Al_2O_3 , а Y – то же самое для $H_2O + MO$.

Как видно из этой таблицы, соотношение вычисленных и найденных молекулярных отношений очень хорошее. Отсюда можно признать, что эти формулы являются удовлетворительными для общего представления о химическом составе турмалинов.

От этих общих формул надо еще перейти к частным, и здесь мы не видим больших трудностей, чем с другими силикатами, но нужны были бы, однако, еще новые материалы анализов.

Но и теперь уже можно, на основании анализов Шаллера, пойти несколько дальше. Так, в турмалине № 1 (Эльба) мы имеем почти чистый (вероятно, совсем чистый) алюмосиликат $C = M_2 Al_6 B_2 Si_4 O_{21}$. Турмалин № 8 (из Кальба) дает нам почти чистый силикат $A = M_8 Al_4 B_2 Si_4 O_{21}$. Можно ожидать, что при более новых анализах мы найдем совсем чистые разности, которые, кажется, существуют в природе. Поэтому, может быть, целесообразно дать этим трем теоретическим рядам турмалинов особые названия. Так, можно, например, ряд C назвать эльбаитовым рядом, ряд B – бельбаитом и ряд A – кальбаитом. В турмалинах с Эльбы и из Кальба мы имеем чистые смеси, в первом случае из эльбаитов, во втором – из кальбаитов. Все другие турмалины соответствуют смесям компонентов из разных рядов.

Анализы турмалинов позволяют нам еще несколько глубже войти в природу каолинового ядра турмалинов. Кажется, мы здесь имеем дело с кислыми ядрами, в которых существуют свободные группы гидроксидов. Когда Шаллер для всех своих сложных силикатов принял содержание $3H_2O$, он нашел, другими словами, те же особенности турмалинового ядра, так как все его сложные силикаты, как мы видели, отвечают полимерным тройным алюмоборным каолиновым ядрам. Для каждого алюмоборного каолинового ядра он нашел затем только одну молекулу воды. Поэтому, по Шаллеру, мы должны в турмалинах всегда находить ядра типа $H_2 Al_1 B_2 Si_4 O_{15}$ или $H_2 M_2 Al_1 B_2 Si_4 O_{16}$.

Но Шаллер показал большие отклонения от этих количеств воды: многие турмалины содержат ее больше, чем это необходимо для $3\text{H}_2\text{O}$ в формулах Шаллера¹².

Но кажется, что самое маленькое количество воды в турмалинах – это одна молекула воды на одно алюмоборное каолиновое ядро. Поэтому можно было бы высказать гипотезу, что в турмалинах группы НО соединены с Al- и В-атомами не в ядре. Тогда мы имели бы:

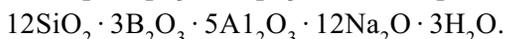
ряд эльбаитов – $\text{H}_2\text{Al}_6\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$, или $\text{HMAI}_6\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$,

ряд бельбаитов – $\text{H}_4\text{M}_{10}\text{Al}_2\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$,

ряд кальбаитов – $\text{H}_4\text{M}_4\text{Al}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$.

При этой гипотезе в ряде кальбаитов имеется изомерия, так как обе формулы (I) и (IV) (см. с. 357) могут иметь различную структуру: $\text{H}_4\text{M}_4\text{Al}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$ и $\text{H}_2\text{M}_6\text{Al}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$. Но щелочные металлы должны занимать в турмалинах то же место, что и гидроксильные группы. Если бы это было иначе, то турмалины с формулой эльбаитов не могли бы содержать щелочей, что очень неправдоподобно, так как мы всегда находим в турмалинах натрий и компонент, наиболее богатый эльбаитом, – розовый турмалин с Эльбы – богат натрием и литием. Поэтому мне кажется, что ядра турмалинов нужно рассматривать как гидроксил- или щелочно-гидроксильные боралюминиевые ядра и что группы присоединения к этим ядрам образованы только алюминием и двухвалентными металлами.

Конечно, это только гипотеза. Но ее можно еще проверить при помощи аналитических данных, из которых один пример может быть здесь приведен. Черный турмалин из Района был критически исследован Шаллером; он пришел к заключению, что этот турмалин представляет собой смесь трех компонентов. Эти три компонента, по Шаллеру, следующие:



Шаллер к этому добавляет: «Может быть, возможно и другое объяснение, но тройной тип формулы необходимо ввести»¹³.

По моей теории, этот турмалин образован смесью турмалинов, имеющих формулы двух типов, 57% кальбаита и 43% эльбаита. Если мы примем для кальбаита, который входит в этот турмалин, формулу $\text{H}_4\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$ и для эльбаита – $\text{NaHAl}_6\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$, то мы имеем вполне достаточную согласованность наблюдаемых и вычисленных данных. Надо только брать Mn не как MnO, а как Mn_2O_3 , что можно сделать с таким же правом, с каким Шаллер это делает для MnO¹⁴.

Для турмалина из Рамона мы имеем (табл. 2).

Очевидно, что здесь не может иметь места случайное совпадение и что мы не только можем рассматривать турмалин из Рамона как состоящий из двух простых членов, но также можем признать эти два члена кислыми ядрами.

¹² *W.T. Schaller*, l.c., с. 333.

¹³ *W.T. Schaller*, l.c., с. 339, 343 (по меньшей мере четыре общих формулы).

¹⁴ В каолиновых ядрах Mn часто заменяет алюминий, например в эпидотах или гранатах.

Таблица 2

	Найден Шаллером	43% эльбаита $\text{NaHA}_6\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$	Остаток кальбаита из анализа	Или с округлением	Вычислено 57% кальбаита $\text{H}_4\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$	Вычислено из 43% эльбаита и 57% кальбаита	Разница
SiO_2	35,21	15,78	19,43	19,43	19,78	35,56	+0,35
B_2O_3	10,43	4,57	5,86	5,86	5,73	10,30	-0,13
Al_2O_3	36,07	20,02	16,05	16,91	16,75	36,77	-0,16
Ti_2O_3	0,23	—	0,23	—	—	—	—
FeO	11,11	—	11,11	11,40	11,79	11,79	+0,39
MnO	0,98	—	0,98	—	—	—	—
CaO	0,25	—	0,25	—	—	—	—
M_2O	0,19	—	0,19	—	—	—	—
Na_2O	1,92	2,08	—	—	—	2,08	+0,16
Li_2O	Следы	Следы	—	—	—	—	—
H_2O	<u>3,51</u>	0,59	2,92	2,92	2,94	<u>3,53</u>	+0,02
	99,90					100,03	

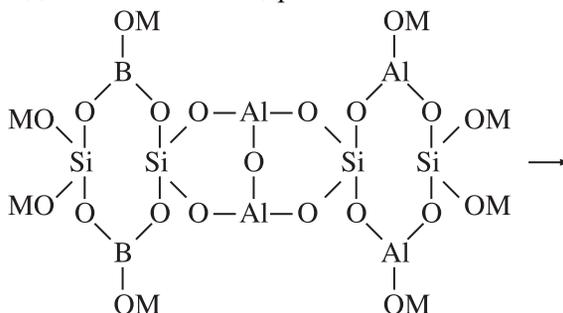
Мы можем сказать, что турмалин из Рамона состоит из 43% эльбаита формулы $\text{NaHA}_6\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$ и 57% кальбаита состава $\text{H}_4\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{21}$.

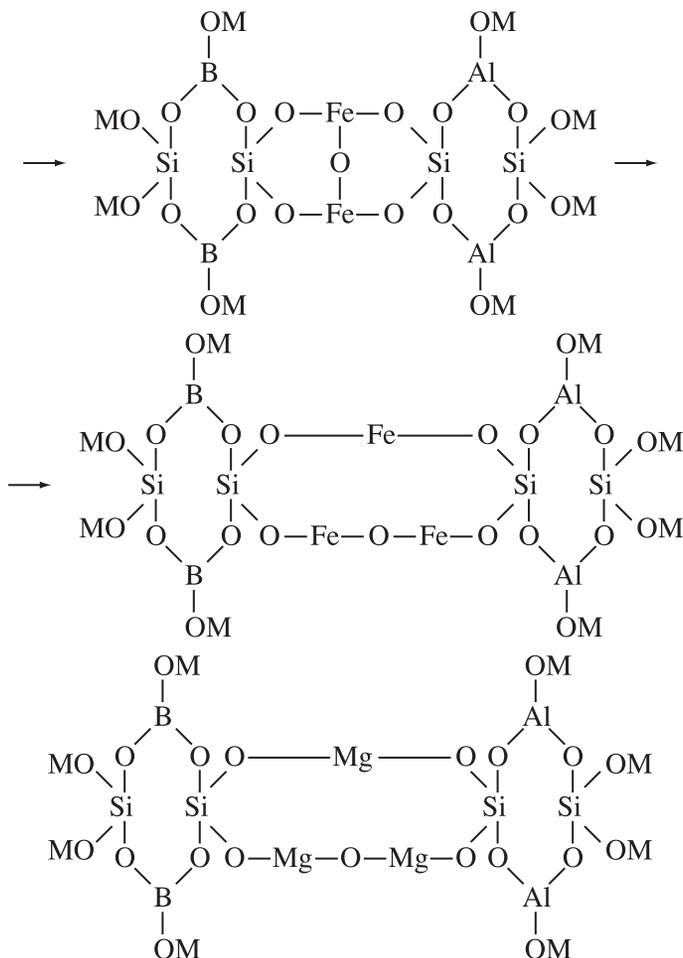
К сожалению, очень трудно решить, как разделяются Na и Li между турмалинами типа эльбаита и кальбаита, так как оба эти щелочных металла принимают участие в составе обоих компонентов. Турмалин из Рамона был очень удобен для подсчета, так как он был свободен от лития. Кажется, мы имеем ясные комплексные силикаты типа кальбаитов, когда они не содержат железа (например № 2 Шаллера, где, вероятно Na входит в кальбасиликат).

Редкость бельбаита (компонент В), который очень беден глиноземом, бросается в глаза. Он встречен только два раза в очень маленьких количествах. Алюмоборсиликат В в своей структурной формуле сильно отличается от других турмалинов, как видно из структурной формулы (см. с. 357). Можно было бы думать, что мы имеем здесь силикат, содержащий железо, так как тогда можно найти аналогию между формулами бельбаита и кальбаита (см. ниже-приведенные формулы).

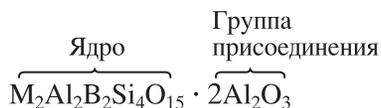
Но фактические данные противоречат этой аналогии.

Если мы сравним анализы двух черных турмалинов (№ 6 и № 7), то в обоих мы найдем почти одно и то же количество FeO (11,11 и 11,04%), но по формуле они коренным образом отличаются (см. табл. 1). Вероятно, мы имеем для турмалинового силиката В такую формулу, в которой Mg (не Fe) является продуктом присоединения в обоих ядрах:





К установлению формул турмалинов надо еще заметить, что мы здесь в первый раз находим случай, где можно заметить сочленение *каолиновых ядер*. Такую структуру должны иметь эльбаиты. Для эльбаитов мы имеем эмпирическую формулу:



Здесь при двух ядрах найдены две группы гидроксидов, которые связаны в ядре только с атомами Al [соответственно B, см. формулу (II), с. 357]. Аналогичного явления мы не наблюдали у других алюмосиликатов.

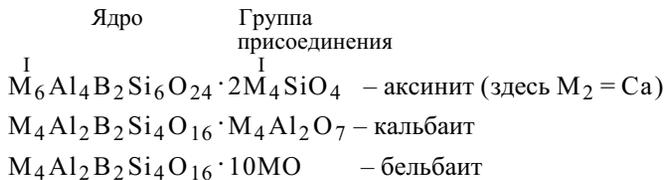
Надо прибавить еще несколько слов *об окраске* турмалинов. До сих пор химический анализ не дает никакого ясного указания для разрешения этого вопроса. Но если мы поставим турмалины в ряд продуктов присоединения к каолиновому ядру, мы должны признать, что окраска этих тел стоит в связи с этой структурой, как я это высказал уже давно. Продукты присоединения к каолиновому ядру всегда окрашены или дают спектр поглощения.

Это явление мы видим у гранатов, эпидотов, везувианов, нефелинов, ультрамаринов, нозеанов, содалитов и т.д. Можно принять, что эти присоединения к каолиновым ядрам образуют сильно хромогенные структуры алюмосиликатов. К сожалению, это широкое поле работы остается до сих пор в полном пренебрежении.

Может быть, также не лишено интереса то обстоятельство, что эти структурные формулы показывают большую аналогию между турмалинами и аксинитами.

Аксиниты, так же как и турмалины, являются продуктами присоединения к тем же алюмоборокаолиновым ядрам.

Они гораздо богаче кремнеземом, беднее глиноземом, но в аксинитах, по-видимому, только одна часть кремнекислоты входит в ядро; аналогию между турмалинами и аксинитами можно ясно видеть из следующих формул:



По-видимому, в природе аксинит образуется в тех же случаях, как турмалин, но при большем богатстве среды известью и кремнекислотой.

В химии группы турмалинов многое еще не ясно, но все же, благодаря прекрасным работам американских минералогов, мы стоим теперь впервые на твердой почве.

Шшаки, июнь 1913

О ХРОМОВОМ ТУРМАЛИНЕ ИЗ БЕРЕЗОВСКА

«*Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou*»
(«Бюл. Моск. об-ва испытателей природы», 11, 1897, № 4,
с. 21–26, протоколы)

Березовские турмалины впервые были указаны Розе в 1829 г., а в 1845 г. Герман нашел в них присутствие окиси хрома (в турмалине с Точильной горы, по Герману, 1,16% Cr_2O_3). Ни Розе, ни Герману не удалось наблюдать из этой местности ясно измеримых кристаллов. В богатом собрании старинных штучков из Березовска и окрестностей, принадлежащем Московскому университету, мне удалось найти измеримые кристаллы этого зеленого турмалина¹. Для исследования кристаллы были выделены соляной кислотой из доломита (содержащего $FeCO_3$), в котором они ни заключены. Кристаллы разломаны (с ясными следами скольжений и разломами по $\{10\bar{1}1\}$) уже в доломите и потому не дают возможности видеть оба конца, но, по-видимому, они все

¹ Все эти кристаллы дают более или менее ясный зеленый перл с бурюю.

образованы с одного конца, так как всюду проба Кундтовским методом пироэлектричества давала положительный полюс + на конце, где образовались формы. На этом конце кристаллов развиты $\{10\bar{1}1\}$ и $\{02\bar{2}1\}$ и иногда ближе неопределимые острые скаленоэдры. Кристаллы характеризуются присутствием и развитием $\{11\bar{2}0\}$ и дитригональных призм, из числа которых могли быть определены новые для турмалина формы $\{41.\bar{1}8.\bar{2}3.0\}$ и $\{40.\bar{1}9.\bar{2}1.0\}$. Форма $\{40.\bar{1}9.\bar{2}1.0\}$ найдена на двух кристаллах, встречается одна без $\{11\bar{2}0\}$, дает хорошие рефлексы и может считаться установленной. Тригональная призма, столь частая в черных шерлах, отсутствовала во всех кристаллах. Мною наблюдались следующие величины для этого турмалина:

		Среднее	Колебания	Количество измеренных		Вычислено	Разность
				углов	кристаллов		
$(10\bar{1}1)$	$(11\bar{2}0)$	$66^{\circ}30'$	$66^{\circ}2' - 06^{\circ}55'$	18	6	—	—
$(10\bar{1}1)$	$(\bar{1}\bar{1}01)$	$47^{\circ}2'$	$46^{\circ}42' - 47^{\circ}26'$	13	7	$47^{\circ}0'$	$+2'$
$(10\bar{1}1)$	$(0\bar{2}21)$	$38^{\circ}24'$	$37^{\circ}58' - 38^{\circ}48'$	8	4	$38^{\circ}34'$	$-10'$
$(\bar{2}021)$	$(\bar{2}110)$	$51^{\circ}26'$	$51^{\circ}2' - 51^{\circ}40'$	5	2	$51^{\circ}26'$	0
$(2\bar{1}\bar{1}0)$	$(41.\bar{1}8.\bar{2}3.0)$	$4^{\circ}6'$	$3^{\circ}52' - 4^{\circ}36'$	4	1	$3^{\circ}58'$	$+8'$
$(40.\bar{1}9.\bar{2}1.0)$	$(21.\bar{1}9.\bar{4}0.0)$	$58^{\circ}29'$	$58^{\circ}7' - 8^{\circ}51'$	9	2	$58^{\circ}21'$	$+7\ 1/2'$

Из этих данных, из угла $(10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$, может быть выведено отношение кристаллических осей, которое равно:

$$a : c = 1 : 0,4492.$$

Это отношение чрезвычайно близко к отношению осей, выведенному Ерофеевым (1870 г.) для русских турмалинов (0,4480), и отличается от богатых хромом турмалинов из Сысертской дачи, изученных Арцруни и Косса (1883 г.), где оно равно 0,4515.

Турмалины из Березовска дают большей частью ясную (различную в отдельных кристаллах) реакцию на хром. Они не разлагаются кислотами, но в тонких обломках при нагревании с крепкой HNO_3 , выпаривании досуха и новой обработке несколько разлагаются азотной кислотой. Плеохроизм их ясно выражен в толстых кристаллах, причем наблюдается параллельно оси c светло-желтый цвет, а перпендикулярно — зеленый. Однако плеохроизм становится все менее и менее ясным, и в тонких иглах или тонких обломках параллельно оси c плеохроизм совершенно не может быть замечен под микроскопом при сохранении поляризатора. Кристаллы являются прозрачными, бесцветными. Слабый (или незаметный) плеохроизм их в тонких иглах отличает этот турмалин от многих других турмалинов, резко плеохроичных даже в тонких микроскопических шлифах.

Березовские турмалины находятся в тесной связи с выходами березита. Они наблюдались главным образом в кварцевых и доломитовых жилах, прорезающих березиты. Вместе с ними в этих жилах находятся различные другие минералы и руды. Можно видеть, изучая парагенезис этих жил, определенное соотношение между турмалином и другими соединениями жил.

Турмалин древнее одних составных частей жил и одновременен и является более новым образованием по сравнению с другими их минералами. Турмалин выделяется в жильном кварце вблизи стенок жил или встречается в пустотах в жильном кварце, где образует нередко шаровые концентрически лучистые скопления. Очень часто он встречается внутри кристаллов кварца, образовавшихся в жильном кварце, причем кристаллы кварца пронзаются иглами турмалина; они представляют собой одну и ту же генерацию с турмалином или образовались несколько позднее. Нахождение его в пустотах в жильном кварце особенно интересно потому, что определяет до известной степени отношение турмалина к пириту и другим сернистым соединениям в жилах. Пустоты в жильном кварце Березовска встречаются очень часто на месте исчезнувших сернистых соединений, главным образом пирита, отчасти галенита, медного колчедана, блеклой руды. В них скапливаются различные продукты изменения этих соединений – самородная сера, лимонит, гётит, висмутовая охра, церуссит и т.д. В них же встречаются минералы, отложившиеся одновременно с пиритом. В некоторых кусках такие пустоты замещены турмалином, причем радиально-лучистые сростки турмалина как бы замещают превращенные в гётит кристаллы пирита. Иногда турмалин виден в свежем пирите и является с ним одновременным. Получающиеся образования аналогичны описанным из оловянных жил Корнваллиса, Франции и других мест «псевдоморфозам» турмалина по ортоклазу. Из данного явления ясно, что в таких жилах турмалин или моложе этих минералов, или принадлежит к одной генерации, – для Березовска он моложе или одновременен с жильным пиритом. В то же время он древнее целого ряда других жильных минералов. Доломит всегда заключает в себе турмалин, причем кристаллы турмалина разломаны и несут ясные следы механических деформаций в виде разломов в связи со скольжением.

Одновременно с турмалином из этого доломита при обработке его HCl выделяются мелкие кристаллики кварца новейшей генерации (сплюснутые по одной плоскости призмы, аналогичные большим кварцам из Сапарки, Арканзаса и т.д.) и гранаты, которые иногда сидят на кристалликах турмалина. На кристаллах турмалина наблюдается самородное *золото*, выделившееся, очевидно, позже турмалина (Собрание Московского университета, № 6142). Оно, как известно, в Березовске моложе жильного пирита. Наконец турмалин никогда не встречается в тех частях жил, в которых сосредоточены позднейшие продукты изменения: минералы, содержащие хромовую кислоту (каккрокоит, вокеленит, меланохроит, березовит), угольную (церуссит и т.п.), серную (линарит, англезит и т.п.), фосфорную (пироморфит и т.п.). Наиболее важно заметить отсутствие одновременного нахождения крокоита и хромового турмалина. Таким образом, хромовый турмалин в жилах в березите моложе или одной генерации с сернистыми соединениями и древнее продуктов окисления и поверхностных реакций.

Однако турмалин находится не только в жилах в березите; в виде мельчайших микроскопических кристаллов он находится и в самом березите, главным образом в слюде невыветрелого березита (в биотите и мусковите). В этой слюде часты мельчайшие иголки, бесцветные, прозрачные, указанные еще Арцруни (1885 г.) как минерал, ближе не определенный. Счесть его за хромовый турмалин заставляют следующие обстоятельства:

1. Они прозрачны, оптически отрицательны, одноосны, с параллельным затемнением, в поперечном разломе дают гексагон. Заметного плеохроизма нет.

2. Из тонко размельченной породы выделяются тяжелой жидкостью одновременно с хромовым турмалином, также из невыветрелого «березита» (содержащего обе слюды); вместе с ними находится биотит (почти одноосный), рутил (?черные иглы, также находящиеся в слюде, – непрозрачные), редко циркон (опт.+, квадр.).

3. Этот порошок, иногда чрезвычайно богатый бесцветными иглами, выделенный жидкостью Туле, дает слабую, но ясную реакцию на V_2O_5 на пламя (с $KHSO_4$ и CaF_2).

4. Кислоты не разлагают этих иголок. При повторном действии крепкой HNO_3 получается изменение, вполне сходное с изменением тонких иголок хром-турмалина.

Хромовый турмалин является чрезвычайно распространенным в области развития березита, и турмалиновые жилы (турмалин часто, но не всегда, дает реакцию на хром) сильно распространены в области «Пышминских гор». Нахождение жильного турмалина в этой области позволяет ближе определить тип Березовского месторождения сернистых металлов (и золота), который до сих пор стоит совсем особняком. Между тем есть большое сходство между этим месторождением и другими месторождениями, характеризующимися существованием жильного турмалина. Впервые Гроддек (1887 г.) указал на то, что руды меди (медный колчедан и т.п.) Южной Америки заключают значительное количество турмалина (разность, богатая железом), выделившегося в жилах в тесной связи с выделением сернистых металлов. С тех пор работы Штельцнера и главным образом Фохта (1894 г.) указали на распространенность этого типа месторождений меди и свинца. Все эти месторождения связаны с гранитными массивами; в жилах находится турмалин, и одновременно присутствуют разнообразные фосфорнокислые (апатит), фтористые (плавик, топаз, слюда), урановые и другие соединения. Выделение характеризующего такие жилы минерала – турмалина – шло позже выделения многих составных частей гранитов. Гранит около жил изменен, и иногда это изменение дает ясный грейзен (например, в Телемаркене). С этими месторождениями связаны некоторые южноамериканские коренные находения золота, например рудники Remolinos в Перу. Месторождения этого типа во многом аналогичны месторождениям оловянного камня и, подобно им, связаны с процессами застывания гранитных массивов; тяжелые металлические части и минералы, заключающие летучие соединения (как соединения F, V и т.д.), выделены в верхних частях и на периферии гранитных массивов позднейшими гидро-пневматолитическими процессами. Кроме нахождения турмалина и связи данных жил с гранитами, мы находим в Березовске и другие явления, сходные с месторождениями этого типа; так, «березит» иногда совершенно лишен полевого шпата и превращен в породу, аналогичную грейзену (таковы березиты, изученные в 1871 г. А.П. Карпинским); в нем находятся соединения фтора (слюды), урановые (урановая слюдка), находится ряд соединений фосфора (апатит и продукты изменения в виде пироморфита и т.п.), ванадия и пр.

Однако Березовское месторождение в то же самое время представляет и особенности, делающие его интересным. Эти особенности заключаются главным образом в характере находящегося в нем турмалина, содержащего хром. Можно сказать, что мы имеем здесь почти первый случай богатого хромом месторождения, резко отличающегося от всех прочих находений хрома на земном шаре. Для хрома нам известны в природе следующие соединения: 1) соли хромовой кислоты (крокоит, меланхроит, березовит и т.п.); 2) соли окиси хрома (хромовый железняк, хромовый пикотит и т.п.); 3) хромосиликаты, аналогичные алюмо- и ферросиликатам (хромовый турмалин, хромовые авгиты и роговая обманка, кочубеит, кеммерерит, родохром, фуксит и т.п.). Наконец наблюдались еще такие случаи нахождения хрома, где не известен тип соединения, в котором он находится (нахождение Cr в рутилах, пироморфите и т.п.). Соли хромовой кислоты и значительная часть хромосиликатов являются вторичными продуктами, образовавшимися вблизи земной поверхности. Первичными формами выделения хрома в природе являются соли окиси хрома и некоторые хромосиликаты, как, например, хромовые авгиты и роговая обманка. Все эти первичные соединения хрома находятся всюду на земном шаре при удивительно однообразных условиях. Они тесно связаны с перидотитовыми породами или их изменениями (всюду там находится хромовый железняк, хромовые авгиты и роговые обманки в перидотитах и т.п.) В связи с такими же месторождениями хромового железняка находятся и хромосиликаты, выделившиеся как вторичные продукты изменения хромовых железняков или хромосиликатов перидотитовых пород. Все местонахождения хромового турмалина Мэриленда и Среднего Урала (кроме Санарки в Южном Урале) тесно связаны с месторождениями хромита. Турмалин является здесь новообразованием, каким являются железистые турмалины в сланцах, магнезиальные – в известняках и гипсах. Совершенно особняком стоит нахождение хромового соединения – турмалина в Березовске. Здесь он тесно связан с гранитами, является жильным минералом; нет здесь и следа хромита, который мог бы явиться первоисточником данного соединения. Нахождение хромового турмалина в Березовске интересно как совершенно особый способ выделения хромовых соединений в природе. Любопытны и продукты его изменения. В Березовске такими продуктами являются фуксит и соли хромовой кислоты. Нахождение этих последних соединений вместе с самородным золотом, церусситом и тому подобными продуктами разрушения жильных минералов придает Березовскому месторождению совершенно своеобразный характер. К сожалению, другие месторождения крокоита – в Бразилии и Тасмании – ближе не изучены. Однако и там они находятся, по-видимому, в связи с гранитными породами. Жилы Тасмании богаты турмалином, присутствие хрома в котором, к сожалению, не было испытано.

О ШАРОВЫХ ВЫДЕЛЕНИЯХ ГРАФИТА ИЗ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

(Совместно с А.О. Шклярковским)

«Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou»
(«Бюллетень Моск. об-ва испытателей природы», 14, 1901, № 3,
с. 367–370)

Ауэрбах¹, описывая в 1856 г. образцы графита из Тункинских гор, привезенные Алибером, впервые упомянул о своеобразных шаровых конкрециях, в них встречающихся. При этом он заметил, что аналогичные шаровые формы известны и в графитах Ильменских гор. Не зная об этих наблюдениях Ауэрбаха, в 1872 г. Розе² более подробно остановился на этих образованиях и впервые дал их точное описание. Он указал, что в Ильменских горах небольшие шаровые скопления графита встречаются в виде включений в кварце или полевом шпате, в граните, бедном слюдой. Внутри некоторых шаров Розе удалось найти включения какого-то минерала, который резался ножом, но определить который ему не удалось. Розе принял эти шары графита за псевдоморфозы по какому-то ближе не определенному минералу и описал их наряду с псевдоморфозами графита по алмазу. Эти наблюдения Розе вскоре³ были подтверждены академиком Н.И. Кокшаровым, который также наблюдал внутри шаров включения неизвестного минерала и также не мог ближе определить его природу. Такое объяснение Розе проникло в некоторые новейшие компендии и было отмечено, например, Гинтце⁴. Шаровые образования для графита были позже указаны – в значительно более плохом развитии – в виде мелких шаров Вольдрихом⁵ для некоторых чешских графитов (графит Шварцбаха), причем происхождение этих образований Вольдрихом не выяснено; он пытался признать их за окаменелости, но такое объяснение не встретило подтверждения со стороны Гюмбеля и других исследователей, к которым Вольдрих обращался.

При таком состоянии вопроса нам казалось интересным воспользоваться значительным количеством графита из Ильменских гор, хранящегося в минералогическом кабинете Московского университета, с целью выяснения природы таких образований⁶. Материал, которым мы воспользовались, отчасти принадлежит к старинному собранию университета, частью собран нами на месте, в Ильменских горах, в 1896 г., отчасти привезен отсюда же Я.В. Самойловым в 1899 г. Из рассмотрения этого материала выяснилось, что объяснение Розе не отвечает действительности и что мы имеем здесь дело не с псевдоморфозами, а со своеобразной формой выделения графита в гранитных породах.

¹ J. Auerbach, «Bull. Soc. Nat. Moscou», 29, 1856, № 1, с. 156.

² G. Rose, Monatsber. Preuss. Akademie. B., 1872, с. 533.

³ N. Kokscharow, Mater. z. Mineralogie Russlands, VI, SPb., с. 255.

⁴ G. Hintze, Handbuc d. Mineralogie, I, 1898, с. 59.

⁵ J. Woldrich, Verhandl. Geol. Reichsanst., Wien, 1885, с. 400–401.

⁶ На образцах алиберовского графита можно заметить такое же сложение из сферондальных конкреций. К сожалению, наш материал был недостаточен для точного исследования. Ср. J. Auerbach, l. с.

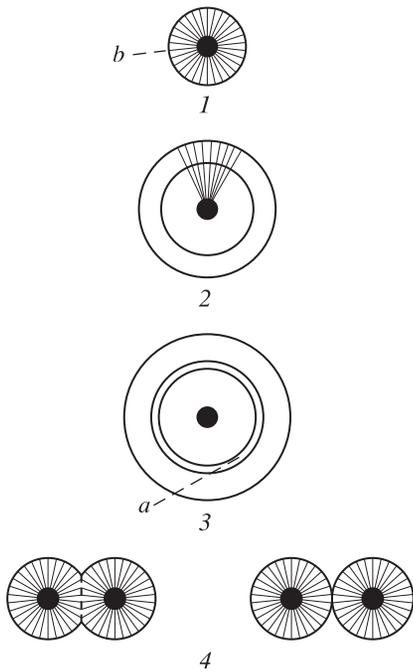


Рис. 1–4. Шаровые выделения графита

Графит находится в Ильменских горах недалеко от р. Черемшанки. Его одно время пытались добывать для технических целей⁷. В настоящее время месторождение его давно заброшено и представляет собой две ямы, значительно заваленные, обросшие мохом и лесом. В старых отвалах легко находятся куски породы, богатые графитом. Он образует включения в гранитной породе, бедной слюдой, местами переходящей в настоящий пегматит. Он находится главным образом в полевом шпате, изредка в кварце. Включения представляют более или менее правильные шары, иногда сплюснуты. Диаметр этих шаров от 1 мм до 2 см; большие по размерам шары менее правильны; большая часть их имеет диаметр около 1 см. Строение их радиально-лучистое, причем отдельные лучи состоят из неправильных отдельных пластинок (пластинчатых кристаллов) графита. В центре таких шаров нередко находятся отдельные, более крупные, пластинчатые кристаллы графита, иногда с ясными гексагональными контурами. Но гораздо

чаще в центре шара находятся посторонние тела (рис. 1, *b*)⁸, отдельные *закругленные* кристаллы ортоклаза, мусковита, биотита, кварца (т.е. обычных составных минералов гранита). Каждое включение представляет отдельный кристалл, что видно по спайности, разбивающей зерно целиком как однородное тело, и по следам очень изъеденных наружных плоскостей в кварце и ортоклазе. Слюды почти всегда сильно разрушены, иногда превращены в глинистое вещество (иногда шипят с кислотой, т.е. выделились углекислые соли), но ортоклаз остается нетронутым.

Иногда наблюдаются сложные шары, состоящие из двух различных оболочек графита, как бы графитов двух различных генераций (рис. 2).

Большей частью такая вторая генерация графита следует непосредственно за графитом же. Гораздо реже между ними можно видеть выделение посторонних веществ, например полевого шпата (рис. 3, *a*).

Нередко отдельные шары сливаются (рис. 4) и в конце концов образуют скопления графитовых включений, совершенно постепенно переходящих в сплошную массу кристаллического графита, в котором такое сложение не видно глазом. Значительная часть плотного графита с р. Черемшанки и некоторые части графита с Ботогола (алиберовский графит) имеют, по-видимому, такое сложение.

⁷ См.: К. Лисенко, «Горн. журн.», 1837, II, с. 395; М. Мельников, «Горн. журн.», 1882, I, с. 88.

⁸ Этот и все остальные рисунки представляют схематические чертежи.

Описанные явления совершенно исключают возможность принять здесь псевдоморфическое происхождение шаров. Вероятно⁹, графит здесь выделился из расплавленной силикатовой магмы, в которой, как показывают опыты Люци и Фридендера, углерод свободно и хорошо растворяется. Эти образования аналогичны шаровым и эллипсоидальным выделениям в гранитах других составных частей, происхождение которых не совсем нам ясно, но во всяком случае связано с особенными условиями застывания (или движения?) магмы.

О ТУРИНГИТЕ И СТИЛЬПНОМЕЛАНЕ РУССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

«Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou»
(«Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы», 14, 1901, № 4,
с. 41–45, протоколы)

Благодаря усилившимся в последнее время поискам и разработкам железных руд, значительно возрос интерес к вопросам об их составе, условиях нахождения и генезиса. В России в особенности имеют значение месторождения железных руд, так или иначе образовавшихся водным путем. Решение вопроса об условиях их образования и их происхождения имеет не только научный, но иногда и практический интерес. Среди железных руд, развитых в осадочных породах или тесно связанных с гидротермальными процессами, на всей территории России известны только различные гидраты окиси железа, углекислые и сернистые соединения железа, изредка окись железа. Есть указания на присутствие неизученных органических соединений окиси железа. Но совершенно по известны и отсутствуют кремнекислые соединения железа. Эти тела в других местностях не только встречаются довольно часто, но нередко образуют настоящие руды и толщи, например турингит в нижнесилурийских отложениях восточной Тюрингии, шамозит во Франции и т. п. Отсутствие в России этих соединений железа является весьма странным и объясняется, кажется мне, только трудностью их различения и определения. Эти соединения железа нередко признаются за гидраты окиси железа (главным образом за лимонит) или за плотные сидериты, с которыми они часто механически смешаны. Еще чаще они принимаются за «глины», «хлоритовые сланцы» и т.п. и совсем не признаются за железные соединения или руды. Между тем для правильного решения вопросов, связанных с изучением железных руд России, выяснение условий нахождения и залегания этих железных минералов является очень желательным, и было бы необходимо выяснить, встречаются ли у нас эти соединения, где и в каком количестве.

В последнее время в Минералогический кабинет Московского университета доставлены образчики этих минералов из двух разных концов России. Оба эти соединения, оказавшиеся, по предварительному определению, различными телами, близкими к *турингиту* и *стильпномелану*, являются представителями класса минералов, до сих пор в России не указанного.

⁹ Ср. В. Вернадский, Лекции описательной минералогии. I. М., 1899, с. 108.

Стильпномелан доставлен студентом А.Н. Винокуровым из окрестностей Кривого Рога, из рудника Новороссийского общества в балке Малой Дубовой. Он является в виде сплошной массы, и листочки стильпномелана образуют сланцеватую породу среди железных руд (гематитов) из этого рудника. Об условиях его нахождения А.Н. Винокуров сообщает мне следующие данные: «Стильпномелан встречен мною на руднике Новороссийского общества (Малая Дубовая балка) в северной части, в виде прослоев в 18 см и менее, среди железного блеска и только в этом месте. Рудник расположен верстах в двух от станции Вечерний Кут Саксаганской ветки Екатерининской железной дороги, в пределах Верхнеднепровского уезда, Екатеринославской губернии»...«Возможно, что (как говорят местные горные деятели) стильпномелан ранее не наблюдался и обнажен разработкой в последние годы на значительной глубине, сажен 10–15». В описании этого рудника, сделанном П.П. Пятницким¹, нахождение среди руды прослоев стильпномелана не упоминается, что указывает на вероятность последнего наблюдения.

Стильпномелан образует слоистые сланцеватые массы, нередко чередующиеся с тонкими прослоями мелкокристаллического гематита, и, по-видимому, образует залежи стильпномеланового сланца, почти не заключающего других минералов².

Цвет его порошка слабо-зеленый, порошок светлый. Сам минерал темного буро-зеленого цвета. Под микроскопом вся масса сплошного куска распадается на желтоватые листочки и пластинки неправильной формы, прозрачные и просвечивающие, желтого, иногда зеленого цвета (слабые его оттенки).

Эти кусочки нередко покрыты небольшими буроватыми скоплениями, являющимися в иммерсионной системе в виде небольших, просвечивающих местами, темно-бурых шариков того же вещества или выделений начавшего распада. Вещество ясно действует на поляризованный свет, особенно когда рассматриваются его пластинки в поперечном сечении. Затемнение их параллельно следу сечения базальной плоскости. В сходящемся свете на широкой поверхности пластинки иногда можно заметить следы двух осей с небольшим углом. Ясный плеохроизм, особенно в поперечном сечении: темно-бурого и светло-желтого цвета. Вещество перед паяльной трубкой легко плавится сперва в черное блестящее, потом матовое стекло, сильно действующее на магнитную стрелку; выделяет в колбочке много воды при прокаливании. В соляной кислоте на холоду растворяется слабо, при нагревании – сильно, оставляя слизистую кремневую кислоту, иногда сохраняя скелет пластинок стильпномелана. Раствор слабо-желтоватого цвета, богатый закисным соединением железа. В растворе легко открывается магний. Удельный вес, определенный с помощью жидкости Туле и тетрабромацетилена, равен 2,8–2,9. Твердость в сплошных кусках 3–3 1/2.

Турунгит доставлен В.Г. Орловским в 1898 г. из Раду-Хоха, около Дунты, Терской области. Турунгит образует значительные скопления в некоторых жилах свинцового блеска, развитых в этой местности заполняя пустоты и образуя прослой в жильном кварце. Состоит из мелких, едва видных листочков

¹ П.И. Пятницкий, Исследование кристаллических сланцев юга России, X, 1898, с. 103–105.

² Стильпномелановые сланцы известны и в других местах. В виде спутника железных руд они наблюдались в Силезии, Моравии, Северной Америке и т.д.

темно-зеленого цвета. Легко сплавляется в темное магнитное стекло; в запаянной трубке выделяет много воды. Растворяется нацело в соляной кислоте, выделяя при разложении хлопьевидную кремневую кислоту.

Такое выделение хлопьевидной кремневой кислоты на первый раз противоречит указаниям наиболее надежных сводок определительной минералогии³, которые указывают для турингита, при действии кислот, выделение студенистой кремневой кислоты. Однако уже давно отдельные исследователи нашли, что это наблюдается далеко не всегда и не для всех турингитов; так, например, Цефарович для турингита из окрестностей Цирмского озера указал, что кремнекислота выделяется в нем в форме хлопьев⁴. Точно так же образцы несомненного турингита из Заальфельда в Тюрингии, из собрания Московского университета, дали мне тот же результат выделения кремневой кислоты в форме хлопьев (при действии крепкой HCl). Однако для образчиков турингита как из Раду-Хоха, так и из Заальфельда удается получить выделение *части* кремневой кислоты в форме студня после стояния сгущенного раствора на холоду в течение нескольких часов. Удельный вес турингита из Раду-Хоха выше 3, чем он резко отличается от стильпномелана. Сплошные его массы под микроскопом распадаются на тонкие пластинки, сильно действующие на поляризованный свет, особенно, когда они лежат поперек на предметном стекле. Угол затемнения в их поперечных сечениях – косой к следу с базальной плоскостью. Вещество обладает большим углом оптических осей – по крайней мере на некоторых пластинках можно видеть выход оптических осей в сходящемся свете в форме балок. Плеохроично в поперечных разрезах. Листочки местами имеют гексагональные контуры. Обладают ясной спайностью параллельно широкой плоскости. Твердость немного более 2 (меньше 3).

Оба эти минерала принадлежат к мало изученной до сих пор группе хлорита, различение отдельных членов которой еще очень трудно, а взаимные их соотношения неизвестны.

Минералогический кабинет Московского университета

О СОДЕРЖАНИИ БУРЫ В ПРОДУКТАХ ИЗВЕРЖЕНИЯ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧИ И ТАМАНИ

(Совместно с С.П. Поповым)

«Zschr. prakt. Geologie», 1902, № 3, S. 79–81

Перевод с немецкого А.Д. Шаховской

Изучение продуктов извержений многочисленных грязевых вулканов – «сальз», расположенных на полуостровах Азовского моря, Керченском и Таманском, выяснило некоторые новые данные о происхождении и распространении буры, о нахождении которой в этих местностях до сих пор ничего не было известно.

³ См.: С. Hintze, Handbuch d. Mineralogie, II, Lpz., 1891, с. 740; Brush, Determinative Mineralogy, 16-th ed. rev. by Penfield, N.Y., 1898, с. 269.

⁴ V. Zepharovich, «Zschr. Kryst.», I, 1877, с. 371–372.

Бура оказалась там довольно обычной в выброшенной вулканами грязи; она или образует выцветы на высохшей грязи или находится в виде раствора в водах образующихся в кратере болотца и луж.

До сих пор бура не была известна ни в одном месторождении в Европе ни в твердом состоянии – в залежах, ни в растворе (только борсиликаты, боралюмосиликаты); некоторые другие соединения борной кислоты (главным образом бораты кальция и аммония) встречаются в Тоскане в так называемых «соффиони». Там выделяется и теперь в fumarолах, вместе с водяными парами, ангидрид борной кислоты (сассолин); его добывают при помощи конденсации пара и кристаллизации.

Раньше в Тоскане существовали также большие залежи твердого сассолина; но теперь они совершенно выработаны, и сассолин встречается только в ничтожных количествах как сублимат некоторых вулканов Италии.

Между тем элемент бор распространен на Земле¹ довольно широко, но почти всегда он встречается только в очень маленьких количествах. Так, он имеется в морской воде, в некоторых минеральных источниках, в осадочных и массивных породах. Он образует борсиликаты и боралюмосиликаты, при разложении которых получают бораты и свободный борный ангидрид. Те из этих последних соединений, которые растворимы, уносятся водой, и при некоторых благоприятных условиях воды могут таким образом очень обогатиться бором; получают боровые озера или лагуны (т.е. болота, богатые боратом аммония).

Химические реакции вторичного порядка вызывают новые изменения на дне этих озер и вблизи от них, куда проникает насыщенная бором вода, вследствие чего образуются новые соединения бора, менее растворимые: различные бораты кальция и двойные соединения кальция, как пандермит, колеманит, улесит и др., отчасти соли очень сложного состава, как борацит. В местностях, бедных осадками, благодаря испарению выпадают в конце концов и растворимые соединения, как, например, бура в Калифорнии и в Тибете или сассолин в Сассо.

Таким образом, отложения боратов получают или как конечный продукт вулканической деятельности (соффиони), или благодаря выпадению из озер, содержащих насыщенные растворы солей бора.

Новый своеобразный способ происхождения бората, именно буры, встречен нами в Керчи и в Тамани, где бура выделяется как продукт деятельности грязевых вулканов – сальз. Химические процессы, которые имеют место при извержениях этих своеобразных грязевых вулканов, еще не ясны. Хотя процессы при выбросах грязи из сальз имеют отдаленное сходство с деятельностью fumarола «соффиони», но сильно отличаются одни от других тем, что извержения грязи происходят при гораздо более низкой температуре.

До сих пор по тому, что нам известно, еще нигде не находили буру в грязи сальз, за исключением одного случая, установленного Буссенго². Он заметил следы буры в сальзе Турбако в Эквадоре.

Лучшее описание грязевых вулканов Керчи и Тамани, которые уже с XVIII века посещались многими исследователями, дал Г. Абих³.

¹ C. Bischof, «Chem. u. phys. Geologie», II, 1804, с. 277.

² Vauvortde Méant, «C. R. Acad. Sci. Paris», 1854, с. 33.

³ H. Abich, Einl. Grundzüge d. Geologic der Halbinseln Kertsch u. Taman. «Mém. Acad. Sci. St.-Petersbourg», 7 sér., II, 1865.

Мы сами посетили эту местность в 1896 г. и затем в 1898–1901 гг. Очень больших извержений мы в это время нигде не наблюдали, но выделение газов и выбросы грязи шли перед нами непрерывно и довольно интенсивно. Иногда они шли исключительно энергично; так было, например, на одной сопке⁴ около Темрюка, на сальзе Гнилая гора, в течение нескольких дней в июле 1899 г. Но все же и здесь нельзя было говорить о настоящем извержении. Кроме этой сопки, весьма повышенную деятельность проявляли некоторые сопки, лежащие вблизи Керчи на Гнилой горе около Булганака и Тархана, в течение 1896–1901 гг.; также одна сопка на Карапетке (п-ов Тамань), выбросы которой были особенно значительны в августе 1900 и 1901 гг., два года подряд.

Всем сопкам свойственно выделение газов; они выбрасывают потоки грязи, и на них образуются скопления воды, которые часто можно назвать маленькими озерами. Такие озера имеются на сопках: Булганакской, Тарханской, Карапетке и Еникальской⁵, которая до сих пор не была известна; она лежит на пути из Ахтанизовки в Темрюк (Ахтанизовка на Азовском море). Высыхающие грязевые потоки большей частью покрываются выцветами солей. Из этих корок вымываются водой бура, сода и хлористый натр – эти соли, очевидно, и образуют главную часть выцветов. Дальше идут кремневая кислота, серная кислота и открываемые пока только при помощи спектроскопа кальций и литий. Большая часть солевой массы состоит все же из буры, которая выкристаллизовывается из раствора в виде больших, хорошо измеримых кристаллов моноклинной системы. Измерение углов дало величины, характерные для буры. Спектроскопом было установлено присутствие бора, и оно же доказано химическими реакциями (образование бората серебра).

После промывания грязь была совершенно лишена какого-либо присутствия бора, как это показало спектроскопическое исследование: значит, кроме буры, в ней не содержится никаких, растворимых или нерастворимых, соединений бора.

Бура была найдена в сальзах Булганакской, Тарханской и Еникальской на Керченском п-ове, и на Карапетке в Тамани во всех отложениях солей грязевых потоков с 1896 по 1901 г. В растворах, полученных от промывания грязи, бура также большей частью содержалась в значительных количествах. Особенно сильно было содержание бора в грязях сальз Булганакской и Тарханской, где сопки представляют маленькие озера, из которых растекается грязь. При простом испарении содержащейся в озерах воды бура уже выделяется в виде красивых кристаллов.

Удивительно, что во всех прежних анализах этих грязей не находили никаких следов бора. Такие анализы были произведены Абигом, Дубиневичем, Морозевичем и Крамаревским⁶. Можно было бы подумать, что за последнее

⁴ В то время как «сальзой» обозначают холм, гору или возвышенность, на которых имеют место выделения грязи и газов, «сопкой» мы обозначаем самое место выделения газов: конус, лужу или маленькое озеро, или просто отверстие (*В. Вернадский и С.П. Попов*, Еникальские грязевые вулканы, М., 1900, с. 4).

⁵ *Г. Гельмерсен*, «Bull. Acad. Sci. St.-Petersb.», 1867; *Я. Самойлов*, «Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы», 1898, протоколы, с. 37 – 41.

⁶ *Н. Абиш*, «Bull. Acad. Sci. St.-Petersb.», 1855; *Дубиневич*, «Изв. Варшавск. ун-та», 1885, № 6; *И. Морозевич*, *Ibid*, 1888, № 30; *Крамаревский*, *Ibid.*, 1886, № 1.

время произошло изменение в составе продуктов извержений этих грязевых вулканов, так что бура только в последнее время появилась среди других составных частей грязи вулканов. Давно уже установлено, что подобные изменения химического состава продуктов извержения имеют место⁷.

Но могло быть и так, что для анализов была взята грязь, совершенно промытая дождевой водой.

Дальнейшие исследования, без сомнения, внесут ясность в эти вопросы.

*Московский университет, Минералогический кабинет,
октябрь, 1901*

К ПАРАГЕНЕЗИСУ ЗОЛОТА ИЗ СЕМИГРАДЬЯ

(Совместно с С.П. Поповым)

«Centralblatt für Mineralogie», 1903, № 10, S. 331–332

Перевод с немецкого А.Д. Шаховской

При обработке научного каталога минералогической коллекции Московского университета мы нашли несколько образцов из месторождения золота в Семиградье, которые содержат вместе с золотом некоторые минералы, до сих пор еще не указанные для этого месторождения.

Образцы принадлежат к старой минералогической коллекции графа Разумовского, которая была подарена в 1858 г. Московскому университету господином Молошниковым и, по всей вероятности, была собрана в начале XIX века. На некоторых кусках наклеены еще первоначальные этикетки на французском языке (со знаками алхимиков на образцах металлов).

На некоторых образцах из Верешпатака и из Оффенбании имеется, вместе с золотом, на пластинках золота и на друзах белое твердое вещество, являющееся новообразованием и выполняющее все неровности между кристаллами кварца. Оно очень близко к *эванситу*. На некоторых кусках оно находится также в маленьких кварцевых жеодах как новообразование. Судя по качественным анализам, оно содержит Al, P и H₂O (также немного Fe); определение количества воды путем потери при прокаливании дало около 40%. Минерал не плавкий, растворяется в соляной кислоте, не содержит ни S, ни CO₂; твердость его – 3–3,5. Под микроскопом видно, что он представляет собой порошковатое вещество, состоящее из пластинок, частью неправильной формы, частью округлых и не оказывающее заметного действия на поляризованный свет.

Все эти свойства среди всех известных алюмофосфатов соответствуют только *эванситу*, который до сих пор встречен в немногих местностях¹. Из фосфатов в семиградских золотых рудах был встречен в Верешпатаке (только изредка) *вивианит*².

⁷ *W. Bergt*, Reiss'und Stübel's Reisen in Südamerica, «Geol. Studien in Columbia», 2, 1899, с. 26.

¹ *E.S. Dana*, System of mineralogy, Lond., 1892, с. 846; Append., Lond., 1899, с. 25.

² *V. Zepharovich*, Miner. Lexicon f. Österreich, I, Wien, 1859, с. 467; III, Wien, 1893, с. 260.

Было бы очень интересно проверить по образцам золота Семиградья из старых коллекций, находится ли эвансит также и на них.

На одном большом образце золота из Верешпатака с эванситом нам встретилась еще *псевдоморфоза пирита по сфалериту*, подобной которой до сих пор еще не было известно³.

Кристаллы цинковой обманки⁴ (большей частью {111} с закругленными плоскостями, реже {322}) находятся в виде маленьких вкраплений на друзах кварца в тесной связи с пластинками золота; частью они покрыты белым налетом эвансита. Можно найти кристаллы, которые сидят внутри коричневой цинковой обманки и показывают характерную хорошую спайность минерала; но это зерно цинковой обманки замещено пиритом, который дальше показывается в виде тетраэдров. Другие тетраэдры состоят только из пирита и показывают полную псевдоморфозу. Некоторые кристаллы показывают тесную смесь зерен пирита и сфалерита.

Москва, март, 1903

ОБ АПАТИТЕ ИЗ ХОРАНТА-ХОХ НА КАВКАЗЕ

«Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou»

(«Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы», 1903, № 4,
с. 502–506)

В числе минералов, доставленных в Минералогический кабинет Московского университета В. Г. Орловским в 1900 г., находится небольшой штупф с кристаллами апатита из Хоранта-Хох Владикавказского округа, Терской области. Нахождение это интересно по связи апатита с жильными образованиями. Из Хоранта-Хох (верховья р. Сангути-Дона, небольшого правого притока р. Уруха) и из близкой горы Стурфарса (того же ущелья) находятся в нашем собрании доставленные в разное время В.Г. Орловским¹, И.Н. Стрижовым² и А.О. Шкляревским образцы адуляра, арсенопирита, пирита, халькопирита, турмалина, магнетита, молибденита, кварца, шеелита и *висмутового блеска*³.

Кристаллы апатита до сих пор на Кавказе не были известны. По-видимому, впервые кристаллы русского апатита были описаны в 1837 г.⁴ из несущего

³ Псевдоморфозы пирита по цинковой обманке не указаны ни Блюмом (*J.R. Blum, Pseudomorphosen*, 1843–1879), на Гинтце (*C. Hintze, Handbuch d. Mineralogie*, II, 1900, с. 723).

⁴ Цинковая обманка и пирит из Верешпатака уже давно известны, но обычно они не образуют там хороших кристаллов. *V. Zepharovich*, I, с. 337; II, Wien, 1873, с. 63; III, с. 198.

¹ В. Орловский, «Bull. Soc. Nat. Moscou», 1898, протоколы, с. 14.

² И. Стрижов, *Ibid.*

³ Этот последний минерал (Осн. колл., № 11403) найден А.О. Шкляревским, и в литературе не упомянуто об его нахождении. На Кавказе он был известен только из Дагестанской области (*Меллер и Денисов. Полезные ископаемые Кавказского края*, 3-е изд., СПб., 1900, с. 91).

⁴ См.: *A. Lévy, Description d'une collection de Heulandt*, I, L., 1837, с. 133–141. Еще раньше указания на общий облик Кирябинских апатитов см. *К. Лисенко* («Горн. журн.», 1836, IV, с. 139) и сибирских апатитов – у *Д. Соколова* («Руководство к минералогии», I, СПб., 1836, с. 156 и сл.).

ществующего месторождения – из окрестностей С.-Петербурга; образцы его были приобретены из коллекции Гревилля Британским музеем и другими английскими собраниями. По любезному указанию д-ра Флетчера, хранителя Минералогического отделения Британского музея, эти кристаллы в настоящее время хранятся в нем под именем апатита из Кирыбинска. Изменение сделано по указанию академика Гельмерсена.

С тех пор более или менее точно исследованы кристаллы этого соединения из восьми месторождений Урала⁵, двух – Восточной Сибири⁶, одного – Туркестана⁷. Наконец есть упоминания о кристаллических формах некоторых плохо кристаллизующихся апатитов Финляндии⁸.

Кристаллы апатита из Хоранта-Хох снаружи белого цвета, мутные внутри, бесцветные и прозрачные. Они вытянуты по вертикальной оси, причем господствующими формами являются равномерно развитые $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, дающие впечатление двенадцатигранной призмы. Кроме этих форм, в них наблюдались еще $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$. Формы эти на двух кристаллах устанавливаются следующими углами:

	Δ			n
$(10\bar{1}0) (11\bar{2}0) = 30^\circ 0'$	$30^\circ 0'$	$0'$	$19^\circ 39' - 30^\circ 20'$	8
$(10\bar{1}1) (01\bar{1}1) = 37^\circ 38'$	–	–	$37^\circ 26' - 37^\circ 46'$	4
$(0001) (10\bar{1}1) = 40^\circ 3'$	–	–	$59^\circ 57' - 40^\circ 9\frac{1}{2}'$	8

Из этих измерений ясно, что данный апатит принадлежит к числу апатитов с малым углом $(0001) : (10\bar{1}1)$, т.е. возможно, что он обладает в своем составе хлором⁹. Угол $40^\circ 3'$ – один из наименьших, когда-либо наблюдавшихся в апатитах.

⁵ Шайтанки (*Н. Кокшаров*, Материалы для минералогии России, ч. III, СПб., 1858, с. 215), Шишимских гор (*R. Hermann*, «*Journ. prakt. Chem.*», **31**, 1844, с. 101; *N. Kokscharov*, *Mater. z. Min. Russl.*, V, SPb., 1866, с. 76). Изумрудных копей на Токовой (*Н. Кокшаров*, Материалы для минералогии России, I, СПб., 1855, с. 294; его же, I, с., V, с. 86 и сл.; *П. Еремеев*, «*Зап. Минер. об-ва*», **33**, СПб., 1895, протоколы, с. 63), Ахматовска (*Н. Кокшаров*, I, с., I, с. 301; V, с. 76), Ильменских гор (*G. Rose*, *Rise am Ural*, II, В., 1842, с. 69; *Н. Кокшаров*, I, с., I, с. 305), Кирыбинского рудника (*Н. Кокшаров*, I, с., I, с. 306 и сл., II, СПб., 1856, с. 107; его же. *Mater.*, V, с. 87 и сл.), Благодати (*Н. Кокшаров*, I, с., III, СПб., 1858, с. 98; *П. Еремеев*, «*Зап. Минер. об-ва*», **11**, СПб., 1876, с. 333; *Н. Baumhauer*, «*Zschr. Kryst.*», **18**, 1890, с. 43; *А. Карножицкий*, *Зап. Минер. об-ва*, **31**, СПб., 1894, с. 391), Бердяуш, Уфимской губернии (*П. Ожегов*, «*Прот. Каз. об-ва ест.*», 1899, **30**, с. 10).

⁶ Слюдянки (*N. Nordenskiöld*, «*Bull. Soc. Nat. Moscou*», М., 1857, I, с. 225; *Н. Кокшаров*, Материалы для минералогии России, I, СПб., 1855, с. 309) и Тупкинских гор (*Н. Кокшаров*, *Ibid.*, с. 311).

⁷ *П. Еремеев*, Материалы для геологии Туркестана, II, СПб., 1884, с. 143.

⁸ Например, для Mäntsälä см. *F. Wiik*, «*Bidrag till kännedom af Finlands Natur och Folk*», **46**, Hels., 1887.

⁹ Давно выдвинутая П.А. Пузыревским («*Verhandl. Russ. f. Mineral*», Sl b., 1862, с. 69) и Н.И. Кокшаровым («*Mater. Min. Russl.*», V, SPb., 1866, с. 101) теория уменьшения этого угла для апатитов, богатых хлорапатитом, не может считаться точно установленной, так как изменение этого угла не идет в прямой зависимости процента фтора или хлора в минерале. См. новейшую сводку у *Pallache* («*Zschr. Kryst.*», **36**, 1902, с. 447). Это и понятно, так как в состав изоморфной смеси апатита могут входить тела, не содержащие F или Cl. Во всяком случае, однако, ясно, что апатиты, богатые F, имеют большой угол $(0001) : (10\bar{1}1)$; для фторапатита этот угол равен $40^\circ 18'$, а для чистого хлорапатита (искусственно полученного – см. *Manross*. «*Ann. Chem. u Pharm.*», *Heid.*, 1852 (N. Folge), VI, с. 354) он достигает только $39^\circ 77'$. Впрочем, Манросс говорит: «Кристаллы были для надежного измерения слишком малы» (I. с.).

И действительно, качественное исследование этого вещества дало ясную реакцию на хлор. Однако оказалось, что в этом теле заключается и фтор, который легко открывается обычным способом при действии на стекло на холоду порошка минерала с H_2SO_4 .

Таким образом, в этих апатитах одновременно находятся фтор и хлор, и малый угол этой зоны не может быть объяснен отсутствием фтора. К сожалению, количественно определить фтор и хлор в этих кристаллах было нельзя, так как вещество апатита начало изменяться.

Дело в том, что при растворении апатита в кислотах было ясно заметно выделение CO_2 , причем это выделение шло главным образом из участков поверхностных, мутных¹⁰. Такое выделение CO_2 заставило сделать предположение о существовании в апатите изоморфной подмеси, аналогичной $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$, существование которой было указано Карно¹¹. Однако исследование пластинок в поляризованном свете указало с несомненностью на то, что причина этого выделения CO_2 заключается в примеси *кальцита*.

Пластинки вещества, выточенные перпендикулярно к оптической оси, в центре дают нормальную фигуру одноосного отрицательного кристалла с небольшим двупреломлением; в параллельном свете такие пластинки изотропны. Совершенно другую картину представляют края кристалла; они являются ясно действующими на поляризованный свет; фигура интерференции получается не всегда и является туманной. В них попадаются отдельные участки, частью гексагональных контуров, частью в форме закругленных стяжений (конкреций), сильно действующие на поляризованный свет даже в тончайших осколках. В последнем можно было убедиться по тому, что местами эти более сильно двупреломляющие включения выступают из контуров пластинки апатита. Можно было убедиться, что они также принадлежат к одноосному, оптически отрицательному веществу с большим двупреломлением. Главная ось этих включений лежит более или менее наклонно к главной оси апатита.

Растворение этих включений в HCl с шипением и оптический их характер указывают на принадлежность их к *кальциту*. Таким образом, мы имеем здесь переход апатита (снаружи) в смесь какого-то фосфорного соединения и кальцита¹². Только в центральном стержне кристалла нет кальцита. Не удалось установить природу того соединения, которое господствует в наружной части кристалла, так как вещество довольно мутное. Кальцит, несомненно, образовался за счет апатита, и его образование связано с изменением апатитового вещества. Мы имеем здесь начавшуюся псевдоморфозу по апатиту.

Такие псевдоморфозы довольно редки. Чистых псевдоморфоз кальцита по апатиту никогда не наблюдали, но не ясно, не происходит ли здесь более сложный процесс, связанный с распадом апатита на $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (остеолит) и кальцит, вследствие существования мало устойчивой частицы $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$,

¹⁰ Студент Т.А. Молчанов, производивший качественное исследование вещества, мог доказать, что центральная прозрачная часть кристаллов растворялась без выделения CO_2 .

¹¹ *A. Carnot*, «Ann. Mines», (9), 10, 1896; «Bull. fr. Soc. Min.», 19, 1896, с. 142 и сл.

¹² Такая неоднородность кристалла не позволяет ближе изучить и другие его свойства. Удельный вес кристаллов, измененной и неизменной части, по определению студента Т.А. Молчанова, – 3,123 – 3,124; это число несколько ниже настоящего, так как кальцит не был отделен.

изоморфно замещающей $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$. На это указывают, по-видимому, анализы остеолита разных местностей. Анализы измененного апатита нередко показывают нахождение в нем CO_2 (иногда до 2,5% и больше), но характер того минерала, в виде которого она находится, не выяснен.

Было бы очень желательно выяснить характер псевдоморфизации апатита, до сих пор почти не изученный, но, к сожалению, апатит из Хоранта-Хох не был удобным для этого объектом.

Москва. Университет, Минералогический кабинет.
Февраль, 1903

ОБ ИКСИОНОЛИТЕ ИЗ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

(Совместно с А.Е. Ферсманом)

(Доклад в заседании Физико-математического отделения
Академии наук 3 марта 1910 г.)

«Известия Академии наук», 1910, т. 4, № 7, с. 511–516

1

При предпринятом нами кристаллографическом исследовании минералов танталово-ниобовой группы и редких земель русских месторождений нами был найден впервые на Урале минерал, богатый окисью олова – *иксионолит*.

На Урале до сих пор не были известны минералы, богатые оловом, и иксионолит является первым оловянным соединением Урала¹.

Иксионолит был впервые выделен из группы ниоботанталатов Н. Норденшельдом, причем он был отделен от других танталатов и позже получил название кимиттотанталита по единственному известному месторождению в Скогбеле, в округе Кимитто, в Финляндии².

Как известно, анализируя танталовые соединения именно этого месторождения, Экеберг³ открыл новый элемент – тантал; но, судя по удельному весу

¹ В пределах Урала олово известно лишь в самородном состоянии: см. *В. Вернадский*, Опыт описательной минералогии, I, СПб., 1910, с. 456 [Избр. соч., II, 1955, с. 283–284]. Кроме того, олово было встречено в медных рудах пермских песчаников (*А. Озерский*, «Горн. журн.», СПб., 1840, II, с. 396; *Г. Струве*, *Ibid.*, 1859, II, стр. 97, 100, 354, 649), а затем в небольшом количестве найдено в самарскитах. Любопытно отметить, что еще в 1826 г. Менге («Горн. журн.», СПб., 1826, № 11, с. 15–16), говоря об ильменском танталите, указывал, что «если в нем откроется олово, подобно тому, как оно находится в танталите из Финбо, в таком случае родится надежда к открытию в Ильменских горах и оловянной руды». [Добавление В.И. Вернадского: Sn (до 1%) в уральских монацитах. Ср. Blumstrand.]

² *N. Nordenskiöld*, Bidrag till närm. kännedom af Finlands Mineralier, I, Stockh., 1820, с. 7 и сл. Месторождение танталита в Кимитто было впервые описано Гаддом, причем танталовые минералы были приняты за соединения Sn, Mn, Fe, W (см. *P. Gadd och A. Nordenskiöld*. Om tennets och dess malmers baskaf, Stockh. o. A., 1772, с. 21; *P. Gadd och J. Gummerus*, Inledning t. mineralhist. öfv. Abo-Läns södra del., A., 1795, с. 24). По Гейеру (см. ниже *Eckeberg*), они были известны в Скогбеле в Кимитто с 1736 г. и добывались для олова [Добавление В.И. Вернадского: См. *L. Bentzelstierna*, «Kgl. Svenska Vetensk. Akad. Handlingar», 1741, II, Stockh., с. 243].

³ *A.G. Eckeberg*, «Kgl. Vetensk. Akad. Nya Handlingar», 23, Stockh., 1802, с. 80. Танталовые минералы этого месторождения были доставлены Экебергу Гайером, очень тонким наблюдателем-минералогом конца XVIII века.

изученного им тела (7,953), этот автор имел дело не с иксионолитом, а со скогбелитом. Однако уже Клапрот⁴ и Берцелиус⁵ анализировали иксионолит или близкие к нему тела, судя по указанным ими морфологическим признакам.

На основании их анализов Н. Норденшельд⁶ отделил иксионолит от остальных танталитов, хотя в своей позднейшей работе⁷ вновь присоединил его к тамела-танталиту. При этом отождествлении он допустил, однако, целый ряд ошибок как в определении удельного веса, так и в кристаллической форме, которую он считал аналогичной тамела-танталиту(-скогбелиту)⁸.

Но эти колебания Н. Норденшельда не повлияли на других исследователей, и отделение кимитто-танталита было удержано в классификации природных танталитов у Берцелиуса⁹.

Лишь в 1856 г. А. Норденшельд¹⁰ окончательно выяснил характер танталитов из Кимитто и разделил их на две самостоятельные разности: кимитто-танталит своего отца он, по предложению Арппэ, назвал иксионолитом (или иксиолитом), а минерал, раньше называвшийся просто танталитом (и как будто тождественный с тамела-танталитом), – скогбелитом.

Указания работы 1856 г. были повторены А. Норденшельдом и в 1857 г.¹¹, а позднее приняты и в сводки Гольмберга¹².

Несмотря на работу Арппэ 1861 г., который вполне присоединился к такому разделению танталитов из Кимитто¹³, сам А. Норденшельд позднее соединил скогбелит с другими танталитами и название скогбелита более не употреблял¹⁴.

Этот последний вывод не был, однако, принят всеми исследователями, и в таких сводках, как Дана¹⁵, Циркеля и Науманна¹⁶, скогбелит и иксионолит были оставлены в качестве самостоятельных минералов.

В 1890 г. Брэггер¹⁷ попытался соединить и скогбелит и танталит с тапиолитом (квадратной разностью ниоботанталовой группы), и этот вывод Бреггера перешел в сводку Грота¹⁸.

⁴ *M.H. Klaproth*, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralien., V, Berl. u. Lpz., 1810, с. 2. Уд. вес 7,3000, «giebt einen dunkel schwärzlich grauen ins braune fallenden Strich» (дает темную черновато-серую, переходящую в коричневую черту).

⁵ *J. Berzelius*, Afhandlingar i Fysik, Kemi och Miner., 4, с. 262) (оригинал был нам недоступен; см. «Journ. Chem. u. Phys.», 16, Halle, 1816, с. 447; «Ann. Phys.», 4, Lpz., 1825, с. 21).

⁶ *N. Nordenskiöld*, l. c., I, 1820.

⁷ *N. Nordenskiöld*, «Acta soc. Fenn.», I, Hels. 1842, с. 118–127.

⁸ *A. Норденшельд*. (*A. Nordenskiöld*. «Acta soc. Fenn.», 5, с. 163–174; «Ann. Phys.», 101, 1857, с. 631) дает уд. вес 7,943 для того же кристалла, который измерял его отец и которому тот приписывал в своей статье уд. вес 7,264. Из этих указаний А. Норденшельда ясно, что его отец имел дело со скогбелитом.

⁹ *J. Berzelius*, Die Amvendung d. Löthrohrs in d. Chemie u. Mineralogie IV. Aufl., Nürnberg, 1844, с. 220.

¹⁰ *A. Nordenskiöld*, «Acta soc. Fenn.», 5, 1856.

¹¹ *A. Nordenskiöld*, «Ann. Phys.», 101, 1857, с. 625–633.

¹² *H. Holmberg*, Mineralog. Wegweiser d. Finnland, Hels., 1857, с. 28, 29.

¹³ *A.E. Arppe*, «Acta soc. Fenn.», 6, 1861, с. 588–590.

¹⁴ *A. Nordenskiöld*, Beskrifning öfv. de i Finland funna Mineral, II uppl., Hells., 1863, с. 147; *его же*, «Ann. Phys.», 122, 1864, с. 610.

¹⁵ *E.S. Dana*, System of mineralogy, 1892, с. 736–737.

¹⁶ *C. Naumann*, *F. Zirkel*, Elem. d. Mineral., Leipz., 1901, с. 587.

¹⁷ *W.C. Brögger*, Öfvers. af Kgl. Svensk. Vet. Akad. Förh., Stockh., 1890, с. 330.

¹⁸ *P. Groth*, Tableau systém. d. mineraux, Trad. par E. Joukowsky et F. Pearce, Gen., 1904, с. 87. Иксионолит Грот считает разностью танталита, кристаллографически почти с ней идентичной (*Ibid.*, с. 88).

В 1897 г. Брёггер¹⁹ подробно остановился на соотношении этих минералов и признал танталит и скогбелит за двойники квадратного тапиолита. Иксионолит был им вновь измерен и по-прежнему оставлен как самостоятельный ромбический минеральный вид.

В 1906 г. Брёггер еще раз подтвердил свои выводы относительно строения танталита и скогбелита, но иксионолита он более не касался²⁰.

Наконец в 1908 г. Федоров²¹ на основании нового измерения кристалла скогбелита счел невозможным соединение скогбелита с тапиолитом и признал его «за особую полиморфную разность того же вещества, что и тапиолит».

2

Нами иксионолит был найден в виде двух кристалликов среди колумбитов, переданных одному из нас в 1891 г. проф. П.В. Еремеевым. Судя по сохранившейся надписи, эта партия была передана П.В. Еремееву М. Мельниковым, известным исследователем ильменских копей, еще в 1882 г. и происходила из его сборов в Ильменских горах.

Кристаллы иксионолита были нами предварительно измерены на теодолитном гониометре системы Гольдшмидта, причем оказалось, что сетка их резко отличается от сетки колумбита.

Для того чтобы определить, к какому минеральному виду относятся наши кристаллики, нами была сделана гномоническая проекция всех ромбических черных минералов ниоботанталовой группы и группы редких земель. При сравнении нашей сетки и всего комплекса изученных тел этих групп оказалось, что наша сетка ближе всего подходит к сетке иксионолита, построенной на основании измерений А. Норденшельда.

Тогда кристаллы были точно изучены, определен их удельный вес и сделаны над ними некоторые химические пробы.

Черта минерала оказалась бурой, в отличие от колумбита, у которого она черная, и скогбелита, у которого она буро-черная. Благодаря любезности проф. Рамзая и проф. Боргстрема в Гельсингфорсе, в нашем распоряжении были для сравнения образцы иксионолита из сборов графа Штейнгейля и Н. Норденшельда из коллекции Гельсингфорского университета²². Наши уральские образцы дают более светлую черту, чем иксионолит из Скогбеле. Удельный вес наших кристалликов, по измерениям студента В. Критского, оказался равным для кристалла № 1 – 6,87 и для кристалла № 2 – 6,93. Проба, сделанная с небольшим осколком кристаллика, с содой на угле, обнаружила очень слабую реакцию на Mn²³ и указала на присутствие значительного количества *олова*.

¹⁹ *W.C. Brögger*, «Videnskabs Selskab. Skrifter, I, Math.-naturv. Kl.», Kristiania, 1897, № 7, с. 12.

²⁰ *W.C. Brögger*, *ibid.*, 1906, № 6, с. 51.

²¹ *Е.С. Федоров*. «Записки Горн. ин-та», 1, СПб., 1908, с. 211.

²² Удельные веса трех переданных нам кристалликов оказались, по измерению студента А. Казакова, равными: 7,11; 6,92; 7,85. Очевидно, что последний кусок представляет скогбелит, чему отвечает и более черная его черта.

²³ *А. Норденшельд* (I. с., 1863, с. 148) указывает реакцию на Mn с бурой и фосфорной солью, но Берцелиус (I. с., 1844) подчеркивает для кимитто-танталита, что он дает реакцию на Mn только с содой.

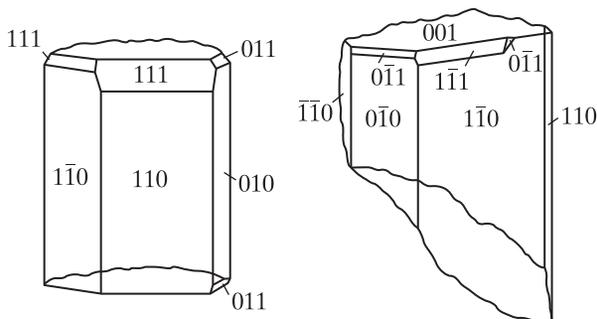


Рис. 1 и 2. Кристаллы иксинолита

Кристаллы ильменского иксинолита – ромбической системы и состоят из комбинации форм: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{111\}$. Первые три формы доминируют и обуславливают облик кристаллов, тогда как формы $\{011\}$ и $\{111\}$ развиты лишь в виде узких притупляющих площадок.

На рис. 1 изображен первый кристалл иксинолита в нормальной ориентировке, на рис. 2 – второй кристалл изображен повернутым слева направо на 90° , что легко можно понять из знаков индексов соответственных плоскостей. Небольшая треугольная площадка в правой части чертежа ограничивает входящий угол и образована формой $\{0\bar{1}1\}$. Поверхности граней ясно образованы, однако не допускали точных измерений, за исключением одной лишь формы $\{0\bar{1}1\}$.

Нижняя часть первого кристалла ограничена неправильной формы округлыми поверхностями, которым отвечает расплывчатый рефлекс, занимающий в проекции неопределенное поле. Необходимо, однако, отметить, что наиболее яркая часть этого рефлекса ложится довольно точно около места, занимаемого формой $\{112\}$, что, может быть, указывает на возможность образования этой формы в иксинолите.

Что же касается до второго кристалла, то его измерения отличались значительной неточностью, так что не вошли в ниже приводимую таблицу координатных величин; к тому же его форма очень усложнялась целой системой штриховок.

Сходство наших кристаллов с иксинолитом из Финляндии невольно бросается в глаза уже при сравнении чертежей А. Норденшельда²⁴ и наших, причем наиболее резкое различие заключается в том, что в иксинолите из Ильменских гор отсутствует столь важная для финляндского форма $\{100\}$. Эта форма на наших образцах замещается сильно развитыми призмами.

Тем не менее в пределах той точности, которую вообще допускает измерение кристаллов большинства ниоботанталатов, мы наблюдаем значительное соответствие в данных иксинолита из Скогбеле и Ильменских гор.

Отношение осей, даваемое А. Норденшельдом²⁵, выражается при обычной постановке (т.е. при перестановке осей X и Y) числами:

$$0,5508 : 1 : 1,2460.$$

²⁴ А. Nordenskiöld. 1. с., 1856, табл. I, фиг. 1–3; *его же*. 1. с., 1857, табл. III, фиг. 3, 4.

²⁵ А. Nordenskiöld. 1. с., 1856, с. 165; *его же*. 1. с., 1857, с. 627.

Скогбёле					Ильменские горы								
			φ	ρ	Вычислено		Измерено (среднее)		Колебания		k	n	
					φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ			
1	c	001	Op	—	0°0′	—	0°0′	—	0°0′			1	1
2	a	100	~p~	90°0′	90°0′								
3	b	010	~p~	0°0′	90°0′	90°0′	90°0′	0°27′	89°57′			1	1
4	m	110	~p	61°9′	90°0′	61°24′	90°0′	61°12,5′	90°27′	60°1′– 62°52′	89°25′– 91°0′	1	3
5	n	011	p~	0°0′	51°15′	0°0′	50°13′	0°10′	50°8′			1	1
6	p	111	p	61°9′	68°50′	61°24′	68°16′	61°42,5′	68°31,5′	61°31′– 61°54′	68°27′– 68°38′	1	2
7	t	031	3p~	0°0′	75°1,5′								
8	s?	103	1/3p~	90°0′	37°01′								

Отношение осей для того же минерала из Ильменских гор:

$$0,545 : 1 : 1,201.$$

В приводимой выше таблице сведены результаты нашего измерения первого кристалла и сопоставлены с данными А. Норденшельда.

Для иксионолита имеются еще измерения двух углов, сделанные Брёггером²⁶. Для сравнения сопоставляем их с теми же числами измерений наших и А. Норденшельда:

Брёггер	А. Норденшельд	Вернадский и Ферсман
(211) : (201) 20°22′	(111) : (110) 21°10′	21°28,5′
(201) : (001) 61°1,5′	(110) : (010) 61°9′	61°12,5′

О РУБИДИЕВЫХ И ЦЕЗИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Предварительная заметка

(Доложено в заседании Физико-математического отделения
23 марта 1911 г.)

«Известия Академии наук», 1911, т. 5. № 8, с. 605–606

Неожиданное прекращение моей научной работы в Московском университете заставило меня оставить некоторые опыты в совершенно недоконченном виде. Среди этих опытов я хочу отметить в этой заметке начатые мною опыты синтеза рубидиевых и цезиевых ортоклазов, так как я знаю, что в этом направлении ведутся другие работы, а в то же время я лишен возможности на некоторое время продолжить начатую мною работу.

²⁶ W.C. Brogger. l. c., 1897, с. 12–13.

Попытки синтеза $\text{Rb}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ были мною поставлены ввиду следующих соображений. Цезий и рубидий широко распространены в полевых шпатах¹. Надо было предполагать, что они встречаются в них в виде изоморфной подмеси соответствующих их соединений к калиевым полевым шпатам (ортоклазам и микроклинам), т.е. что мы имеем здесь тела типа $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Чрезвычайно характерным являлось постоянное нахождение таких смесей среди превосходно выкристаллизованных ортоклазов и микроклинов, например в прекрасных кристаллах Мурзинки, Липовки, Пайкс-Пика, в ортоклазах гранитов и т.д. Как известно, ортоклазы обычно после сплавления не дают кристаллов, а сплав имеет стекловатое сложение. Можно было поэтому думать, что кристаллизации этого тела способствует присутствие цезия и рубидия. В то же время интересно было бы изучить цезиевые и рубидиевые ортоклазы и для выяснения причины колебаний в свойстве ортоклазов, не проистекающих от присутствия в изоморфной с ними смеси натровых и кальциевых алюмосиликатов.

Предварительные мои опыты, сделанные над прибавлением рубидия (в виде Rb_2CO_3) к ортоклазу, говорят в пользу благоприятного влияния этих тел на кристаллизацию ортоклаза. Сплав рубидия, отвечающий теоретическому составу (из Al_2O_3 , SiO_2 , Rb_2CO_3), является также кристаллическим. К сожалению, ближе исследовать этот вопрос мне не удалось.

Опыты над цезием были только начаты, и законченных результатов я не получил. Но, по-видимому, и цезий действует аналогично рубидию.

О РУБИДИЕВОМ МИКРОКЛИНЕ

«Bulletin de la Société française de Minéralogie»
36, 1913, p. 258–259

Перевод с французского А.Д. Шаховской

В одной статье, напечатанной в «Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris¹», и во многих статьях, помещенных в изданиях Академии наук в С.-Петербурге², я излагал установленное мною (вместе с моими учениками Е.Д. Ревуцкой и Б.А. Линденером) очень заметное нахождение рубидия и цезия в состоянии рассеяния в алюмосиликатах, богатых калием. В то же время П. Барбье, изучая полевые шпаты, пришел к заключению, что ортоклазы содержат рубидий, в то время как микроклины его лишены³. Он думал найти в этом отличительную черту этих двух минералов, а между тем они отно-

¹ Об этом распространении см. В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. наук», II, СПб., 1908, с. 88 [стр. 142 настоящего тома]; *его же*. «Изв. Акад. наук», СПб., 1909, с. 163, 822; W. Vernadsky et E. Revoutzky. «C. R. Acad. Sci. Paris», 27, Déc. 1910. В этих статьях указана литература.

¹ W. Vernadsky et E. Revoutzky. «C. R. Acad. Sci. Paris», 151, 1910, с. 1373.

² В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. наук», 2, вып. 5, 1908, с. 81; [с. 142 настоящего тома]; «Изв. Акад. наук», 1909, с. 163, 821 [Избр. соч., I, 1954, с. 419, 508]; 1910, с. 1129 [Избр. соч., I, 1954, с. 428]; 1911, с. 187, 561 [Избр. соч., I, 1954, с. 444, 449].

³ P. Barbier. «Bull. Soc. fr. Min.», 31, 1908, с. 160.

сятся, вероятно, к одной группе и различаются только величиной и расположением частиц (*individus*), составляющих большие кристаллы ортоклаза и микроклина. Барбье опубликовал отдельную статью, чтобы дать критику результатов, полученных мною⁴. После наших работ А. де Грамон⁵, изучая микроклины Мадагаскара, нашел в них рубидий и цезий, так же как это наблюдал и я на образцах из других мест; он нашел даже и таллий, который я встречал только в ортоклазах.

Отчего происходит разница в результатах, полученных мною и моими учениками, с одной стороны, и Барбье – с другой, я объяснить не могу. Но я не могу все же не отметить, что методы и спектроскопические инструменты, которыми пользовался Барбье, мало чувствительны, и при таких условиях полученные им отрицательные результаты не могут быть вполне убедительны. Однако, так как Барбье всегда обнаруживал рубидий в ортоклазах и не находил его в микроклинах, нужно думать, что ортоклазы вообще богаче рубидием, чем микроклины. Последующие работы могут разъяснить этот вопрос.

Я хочу здесь только дать результаты количественного измерения рубидия, которые я смог сделать на одном микроклине, достаточно богатом рубидием для такого рода опытов.

Изучая спектры микроклинов из разных местностей, я нашел, что зеленовато-голубые амазониты из Ильменских гор, которые были описаны впервые русским минералогом П. Медером в 1798 г. (на образцах, собранных Мечниковым)⁶ и которые легко могут быть снова получены, дают в кислородно-газовом пламени спектр, в котором линии рубидия более ярки, чем в спектрах других микроклинов, например из Пайкс-Пика.

Можно установить в нем до пяти линий рубидия. Некоторые из этих линий, так же как две линии цезия, можно видеть на спектрограмме этого микроклина, которая здесь помещена⁷.

Амазониты Ильменских гор были анализированы много раз⁸ и содержат нормальные количества калия (13,05–13,90); один новый анализ Морозова⁹ дает меньше. Оптическое изучение показало, что микроклины Ильменских гор очень чисты и содержат только крупные включения альбита (образуя микропертиты) и редкие маленькие чешуйки слюды¹⁰. Так как предварительное изучение показало мне, что ильменские альбиты, которые встречаются с амазонитами, никогда не содержат ни рубидия, ни цезия, заметных при точности моих инструментов, я попытался количественно определить содержание рубидия в образцах амазонита, не производя трудоемкой и непроизводительной

⁴ *P. Barbier. Ibid., 35, 1912.*

⁵ *A. de Gramont. Ibid., c. 74.*

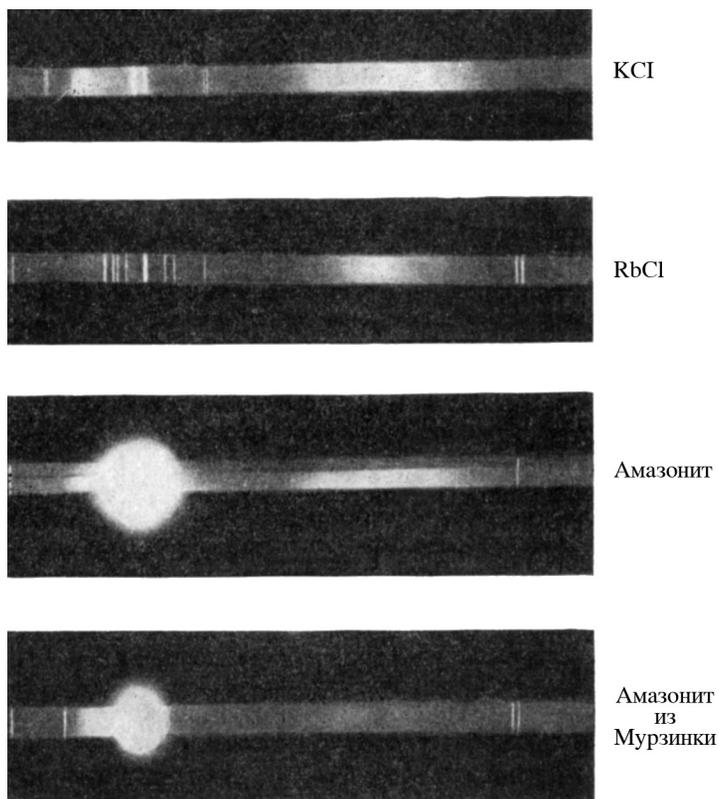
⁶ *P. Meder. Crell's chemische Annalen, 1798, c. 496.*

⁷ Спектрограмма выполнена Б.А. Линденером. Спектроскоп Хильгера. Пламя – кислородно-газовое. Линденер получил сейчас спектрограммы, еще более убедительные, на новом кварцевом спектрометре Хильгера.

⁸ Амазониты Урала, описанные Деклуазо, должны происходить из Ильменских гор.

⁹ См. *В. Зильберминц. «Тр. СПб. об-ва испыт. природы (секция геологии)» 35, 1911, c. 230–231. Другие анализы у Гинтце (C. Hintze. Handbuch d. Mineralogie, II, 1897, c. 1406).*

¹⁰ Микроскопическое изучение ильменских амазонитов, сделанное Д. Белянкиным («Тр. СПб. политехн., ин-та», 13, 1910, c. 120), а также В. Зильберминцем (I. c., 1911) дали только включения альбита.



Спектрограммы микроклинов

работы разделения альбита и микроклина. Количества рубидия, полученные в этих условиях, должны ввиду этого рассматриваться как минимальные, так как рубидий не входит в состав альбита в том же количестве, в каком он входит в микроклин. Незначительные количества включений слюды не могут оказать влияния на результат.

К сожалению, мы еще не имеем безупречных методов для разделения рубидия, цезия и калия¹¹. Все известные методы дают неполное разделение¹². Все же можно получить результаты, удовлетворительно точные, работая в особых условиях с хлорплатинатами этих металлов¹³. Применяя для образования хлорплатинатов количества хлорной платины, недостаточные для полного осаждения хлорплатинатов калия, рубидия и цезия, можно достигнуть их разделения.

¹¹ См. об этих методах: *P. Heyne. Über Eisenchlorürdoppelsalze d. Rubidiums u. Caesiums. «Untersuchungen über Vorkommen u. Verteilung d. Rubidiums in deutschen Kalisalzen, Gött., 1912, с. 26, 55.*

¹² Я не пробовал электролитического разделения, которое дает надежду на хорошие результаты. Я надеюсь вернуться позднее к этому вопросу.

¹³ Этот же самый метод был применен Дюпарком и его учениками (*L. Duparc, M. Wunder et R. Sabot. «Bull. Soc. fr. Min.», 34, 1911, с. 138*). К сожалению, они не дают подробного описания примененного ими метода.

Примененный нами метод, разработанный мною и моим учеником К.А. Ненадкевичем, химиком Геологического музея Академии наук, состоял в следующем: щелочи выделялись по способу Смита и калий, рубидий и цезий осаждались в виде хлорплатинатов. Для разделения калия, рубидия и цезия хлористые соли восстанавливались из хлорплатинатов. Приблизительное количество рубидия мне было известно из опыта определения рубидия при помощи молибдата кремния, но этот метод показался мне неточным¹⁴.

Этим методом я нашел приблизительно 2,3% Rb_2O в амазонитах. Рассматривая эту величину как минимальную, я употребил для получения хлорплатинатов из восстановленных хлористых солей количество $PtCl_4$ немного более высокое, чем то, которое было необходимо, чтобы осадить количество хлористого рубидия, соответствующее 2,3% Rb_2O . Осадок хлорплатинатов был три раза перекристаллизован из воды¹⁵, чтобы отделить следы KCl , которые остались в воде или оказались включенными в кристаллы Rb_2PtCl_6 .

Количество воды, раствор KCl и Rb_2PtCl_6 были взвешены и измерены. Зная температуру раствора и растворимость Rb_2PtCl_6 в воде при этой температуре, можно вывести искомое количество Rb_2PtCl_6 , которое осталось в растворе. Полученные кристаллы Rb_2PtCl_6 были высушены при температуре $100^\circ C$ и взвешены¹⁶. Из этих данных можно вычислить общее количество Rb_2O , которое частью содержится в кристаллах Rb_2PtCl_6 и частью растворено в известном количестве воды. Кристаллы Rb_2PtCl_6 могли быть переведены обратно в платину и в хлористый рубидий ($RbCl$), и, взвешивая $RbCl$ и платину, можно было контролировать результаты, полученные прямым путем. В то же время $RbCl$, полученный таким образом, мог быть исследован спектроскопически. Этим способом я нашел в микроклине Ильменских гор количество Rb_2O , равное 3,12%¹⁷. Для полевых шпатов можно принять Rb_2O как окисел, входящий в рубидиевый ортоклаз $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$, который образует изоморфную смесь с $K_2Al_2Si_6O_{16}$.

В изученном амазоните 3,12 % Rb_2O соответствует 10,89% от $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$.

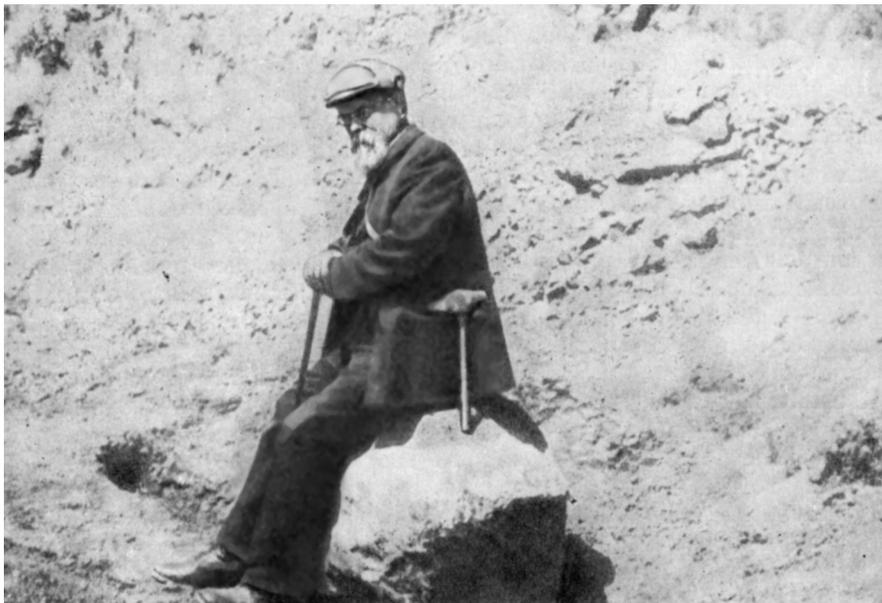
Поэтому можно дать этому микроклину формулу: $(K, Rb, Na)_2Al_2Si_6O_{16}$ и рассматривать его как специальную разновидность: *рубидиевый микроклин* (microcline rubidifère, Rubidiummikroklin).

¹⁴ По-видимому, этот метод не очень чувствителен для разделения рубидия и калия. Хлористые соли, не осажденные кремнемолибденовой кислотой, давали спектр калия, богатого рубидием. В то же время хлористые соли, восстановленные кремнемолибдатами, давали спектр рубидия с линиями цезия и калия.

¹⁵ Предпочтительно держать раствор с кристаллами Rb_2PtCl_6 при определенной температуре в продолжение многих часов. Конечно, воду берут в количестве, недостаточном для полного растворения осадка Rb_2PtCl_6 .

¹⁶ Опыты показали, что высушивание до $120^\circ C$ и даже больше не даст значительной разницы.

¹⁷ Количество, взятое для анализа, было 1,49825 г. Количество выделенного Rb_2PtCl_6 – 0,0523 г (соответствующего 1,12% Rb_2O). Количество воды для промывания 68,1 см³. Принимая, что 1,14 г Rb_2PtCl_6 растворяется в 100 см³ при $20^\circ C$, мы можем считать, что 0,096 г Rb_2PtCl_6 растворено в этой воде (что отвечает 2,06% для Rb_2O). Кристаллы Rb_2PtCl_6 (0,0523 г) были переведены обратно в $RbCl$ и платину (получено 0,229 $RbCl$, что отвечает 0,0318 г платины; прямое взвешивание платины дало 0,0320 г). $RbCl$ дал спектр рубидия со следами калия.



В.И. Вернадский на экскурсии
Тамбовская губ., около 1913 г. Фото Я.В. Самойлова

По-видимому, калиевые полевые шпаты, более или менее богатые $\text{Rb}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, совсем не являются редкими. Спектроскопический анализ почти всегда открывает в них линии рубидия, и по всей вероятности, мы не находим указаний на окись рубидия в анализах этих полевых шпатов не потому, что он в них имеется только в виде незначительных следов, а потому, что не делалось количественных определений рубидия. Рубидиевый микроклин Ильменских гор не является калиевым полевым шпатом, заключающим максимальное количество рубидия; есть ортоклазы, которые дают в тех же условиях спектр рубидия, еще более яркий, чем ильменский амазонит, например многие ортоклазы Урала (из Мурзинки и окрестностей)¹⁸.

Количественных определений рубидия в ортоклазах и микроклинах никогда не делали, так как думали, что то, что можно открыть только спектральным анализом, входит в их состав исключительно в виде следов. При этом забывают, что, кроме спектрального анализа, у нас нет других качественных методов, удобных для различения рубидия и калия. Очень вероятно, что в общих анализах мы принимаем всегда рубидий (и цезий) в калиевых полевых шпатах за калий и что большая часть этих полевых шпатов содержит изоморфную примесь рубидиевого полевого шпата.

Нужно повторно сделать анализы на калий, выделенный в виде хлорплатината. Другие наблюдения позволяют также думать, что рубидий гораздо больше распространен в земной коре, чем это обычно думают, и что он играет

¹⁸ Очень часто ортоклазы, богатые рубидием, находятся в состоянии разложения и наполнены вторичными, не изученными продуктами.

большую роль в образовании калийных алюмосиликатов, полевых шпатов и слюд. Я не могу здесь входить в подробности, только позволю себе сделать два замечания:

1. Оптические свойства полевых шпатов дают отклонения в числовых данных, необъяснимые, если признать их смесью из двух щелочных полевых шпатов (натриевого и калиевого). Но если принять во внимание существование других элементов в этих полевых шпатах, то станет естественной и понятной сложность этих явлений.

2. С другой стороны, русский химик К. Шмидт показал в 1871 г. присутствие в измеримых количествах рубидия в водах морей и соленых озер. Анализы, сделанные проф. Шмидтом, изменили положение рубидия в таблице распределения элементов в земной коре (ср., например, таблицу проф. Фохта из Христиании). Существование огромного количества рубидия в морской воде и в воде соленых озер совершенно необъяснимо на основе имеющихся анализов алюмосиликатов. Рубидиевые минералы, которые могли дать растворимые соли рубидия, не известны. Рубидиевые разности полевых шпатов и слюд дадут нам объяснение факта, наблюдавшегося проф. К. Шмидтом, если химический анализ установит, что рубидий, присутствие которого в этих минералах выяснено спектроскопически, содержится в них в весовых количествах. В то же время необходимо изучить чистоту калийных солей в наших анализах алюмосиликатов, так как эти калийные соли всегда должны содержать тяжелые щелочи в количествах, которыми нельзя пренебрегать.

Эти соображения не должны оставаться в пренебрежении при количественных исследованиях.

ПАРАГЕНЕЗИС ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

(Речь при открытии секции геологии и минералогии. 28 декабря 1909 г.)

Дневник XII съезда русских естествоиспытателей и врачей (1909–1910),
М., 1910, с. 73–91

I

Исследования состава земной коры начались на заре научной геологии. Еще в XVIII столетии, когда понятие химического элемента не было еще выработано и не получило тех стойких и точных рамок, какие царили в течение всего XIX в., уже ставились вопросы о химическом составе Земли. В это время вопросы эти принимали форму мысли, более близкую к XX, чем к XIX в., форму, тесно связанную с представлением об образовании одного химического элемента из другого. Точные исследователи минералогии XVIII столетия, ученые Скандинавии, которые в это время в лице Кронштедта впервые поставили перед нами современные задачи минералогии, уже допускали изменения в космические периоды жизни Земли одного элемента в другой; так, например, Валлерий считал, что глина и известняк являются первичной формой земной материи. Их изменением произошла вся остальная Земля. Русский

академик Иван Филиппович Германн, один из самых выдающихся минералогов конца XVIII столетия, точные и глубокие работы которого не потеряли своего значения до сих пор, так выражал состояние знаний в это время: «Как известно, минералогии спорят до сих пор, что считать за первичное горное тело (Urfelsart), или, что сходит на то же, что считать за первичную Землю, из которой образовался наш земной шар. Одни дают предпочтение кремнезему, другие – извести, и думают, что все остальные земли произошли из той или другой». Сам Германн считал, что, вероятно, обе эти земли или, вернее, все те четыре первичные земли – четыре первичных элемента, из которых строили в это время остальные вещества, были из начала хаоса, существовали уже в нем. Он выводил это из того, что все эти тела находятся в граните. «Гранит же, – говорит Германн, – составляет, вероятно, большую часть пород, из которых составлен наш земной шар, и я не думаю, чтобы кто-нибудь мог считать себя вправе предполагать, что кристаллические вещества гранита произошли друг из друга после образования и застывания всей его массы»¹.

Это писалось в 1789 г. В это время Лавуазье уже нанес удары старым теориям флогистонной химии. Среди великой политической и общественной революции, охватившей все цивилизованное человечество, шла революция в наших воззрениях на вещество, сравнимая с той, какую переживаем мы теперь через более чем столетие. В ее вихре в течение немногих лет погасли и забылись споры, живо интересовавшие еще Германна².

Понятие о неизменных разнообразных химических элементах, созданное гением Бойля в XVII в. и медленно проникавшее в науку в течение всего XVIII в., после Лавуазье стало господствующим, быстро вошло в научное сознание.

Отголоски идей старой химии мы видим лишь в туманных мечтаниях натурфилософов первой половины XIX столетия, в попытках построения всех элементов из одного основного. Идея единства материи отодвинулась в сторону, – она занимала философов, имела отголоски в ньютоновой физике, но реальные исследователи химии с энергией и силой отбросили ее из области своего изучения. После победы дальтоновских идей в атомистику проникло новое учение, резко отличное от атомистики древних и атомистических построений новой философии. Вместо одинаковых атомов, строящих видимый мир своей различной группировкой, химические атомы оказались по существу различными. Их различие было конкретное, осязаемое и измеримое. Группировка таких несовместимых, резко различных неизменных атомов создавала все явления химии. Количество химических элементов быстро росло и в первой четверти XIX столетия достигло 50.

Но старые идеи о первичных формах материи, строящей наш земной шар, не исчезли с победой нового научного мировоззрения. Мысль человека в новых оболочках и новых доспехах пошла в действительности по старым следам, начало которых теряется за тысячи лет в далеких от современной науки религиозных культах Востока. Там впервые зародились идеи создания Земли из каких-то других элементов, из хаоса, из чего-то иного, ныне не существующего. Там проявления этих древних космических переживаний искались в окружающем.

Сперва не было видно, куда ведет работа мысли в этой области. Мне кажется, мы только теперь подошли к перевалу: перед нами только теперь

раскрылась картина векового научного движения. И на перевале мы видим, что бессознательно и неожиданно мы вернулись к старым, веками изведанным путям, к старым неразрешенным и, казалось, навсегда оставленным задачам.

К ним привели оба пути, на которые распалась задача химического познания земной коры. С одной стороны, это был путь *естественной истории*, путь описательного естествознания, изучающего путем наблюдения ход и свойства природного процесса. Он состоял в изучении роли химических элементов в истории Земли. Другой путь был путь наук опытных. Он основан был на изучении свойств и взаимного положения химических элементов без всякого отношения к окружающей природе.

II

Остановимся сперва на первом пути. Данные минералогии, собранные до создания идеи химических элементов, сразу позволили заключить, что эти новые пришельцы в научную мысль неодинаково распространены в земной коре. И уже в первой четверти XIX столетия в науке поставлен был вопрос о причине этой неравномерности. Связана ли она со свойствами элементов или с историей нашей планеты? Кажется, впервые в 1816 г. английский минералог-любитель, квакер-книгопродавец Уильям Филлипс попытался конкретизировать эти идеи, а в 1834 г. другой английский ученый де ля Беш из 50 элементов выдвинул 16, имеющих значение в истории Земли. Он полагал, что только O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H, Mn, C, P, N, S, Cl и F должны приниматься во внимание, все же остальные – большинство элементов – по малой распространенности никакого значения на земле не имеют³.

На работах де ля Беша основывался Эли де Бомон. Свои идеи он изложил в мемуаре 1847 г., в котором в сжатой форме отразились знаменитые лекции, прочитанные им зимой 1846/47 г. в Gollège de France в Париже⁴. Блестящий оратор, полный глубокой вдохновенной фантазии, де Бомон был во многом впереди своего времени. Любопытна судьба его идей: как в области современной геологии, после недолговременного увлечения, им отдана справедливость только в наши дни – раньше ошибки его мысли скрыли ее живое содержание, так и в области минералогии мы во многом возвращаемся к де Бомону, должны видеть в нем родоначальника наших идей, можем распознать их начало в старомодной оболочке и устарелом языке эпохи натурфилософии, романтизма, господства чисто описательного естествознания, основанного на глубокой вере в мировую гармонию.

Присоединив к 16 элементам де ля Беша еще Ti, Se, Br и J, Э. де Бомон развил идеи Филлипса о связи химических элементов земной коры с геологическими процессами⁵. Разные элементы строят или сопровождают кислые и основные магматические породы, определенные встречаются в вулканических эманациях, в горячих источниках, в коре выветривания. Геологическими процессами они разделяются и соединяются.

Введя химические элементы в круг геологической истории, де Бомон указал, что парагенезис их является отражением процессов внутренних слоев Земли, что должен быть поставлен отдельно вопрос о распределении химических элементов земной коры и ее ядра. Уже до него, еще раньше создания

идеи химического элемента, ученые конца XVII – начала XVIII в. пытались выяснить, имеет ли земной шар одинаковый или разный химический состав внутри и на поверхности. Известна теория Лемери, строившего земной шар из железа; к ней, в другой форме, склонялся Кант в середине XVIII в. Но де Бомон впервые поставил этот вопрос на научную почву. Он указал, что наибольшее количество химических элементов связано с *гранитом*⁶, причем он думал, что граниты более древнего возраста более богаты элементами, что только в них присутствуют в заметном количестве Sn, W, Mo, Nb – Ta, U, элементы иттриевой и церовой групп – «редкие земли» современной химии⁷. В гранитах элементы сосредоточены в определенных участках: они наиболее обогащены ими на своих краях⁸. И это относится не только к «редким элементам», но и к таким, как K или Si... Связав элементы с генезисом гранита, де Бомон опять-таки, развивая идеи Филлипса, конкретно поставил перед нами вопрос о геологическом возрасте химических элементов на земной поверхности – о приходе их в определенные геологические эпохи из глубоких слоев земного шара. В блестящем анализе известных в его время фактов он связал их нахождение и распределение в земной коре с геологической историей расплавленных магм внутренних частей литосферы и указал на разделение их в магме, благодаря процессам кристаллизации, растворения, испарения – в зависимости от их химических свойств⁹. Минералы, характерные для гранитных магм, для связанных с ними пегматитовых жил и конкреционных жил – трещин, образованы посредством внутренних вулканических эманаций, пневматолитом, где вода, фосфор, сера, хлор играют особую роль благодаря летучести их соединений и их легкой растворимости или разлагаемости, – это продукты гранитных фумарол¹⁰.

Большинство элементов проникло в земную кору в первичные космические эпохи истории земного шара. В геологически более новое время происходит перемещение элементов, но редко наблюдается их принос из глубоких частей земной коры, причем эти более молодые эманации более бедны элементами. В построениях химической космогонии в первой половине XIX в. отразились опыты и отчасти идеи Гемфри Дэви над ролью жадных до кислорода металлов щелочных и щелочных земель¹¹. Примыкая к этим всюду бродившим идеям, де Бомон развивает представление о первичной космической эпохе в истории Земли – хаосе¹². В этот период земной истории химические элементы не образовывали соединений, в чистом виде составляли тесную смесь, неясную туманность первичной планеты. При их соединении с кислородом – космическом земном пожаре – развилась огромная энергия, теплоту которой мы до сих пор видим, и благодаря образованию окалин оказались уединенными и отрезанными от земной поверхности многие «редкие» элементы, пришедшие было из глубины в эту космическую эпоху. Продукты их горения – кислородные соединения – отрезали ядро от коры. Химическая энергия новых геологических периодов земной коры ослабела, привела к возможности органической жизни, к медленным процессам распределения элементов по их химическим свойствам; по идеям, господствовавшим в 1840-х годах, такими свойствами являлись их жадность к кислороду и электрохимические отношения.

Идеям Э. де Бомона нельзя отказать в глубине и силе. К ним теснейшим образом примыкают наши современные воззрения. Отбрасывая слово «хаос»,

де Лонэ в 1905 г. возвращается к идее первичной горячей туманности из свободных химических элементов¹³. Резюмируя в речи, произнесенной этим летом, наши знания «о металлогенических эпохах», В. Линдгрэн дал схемы, в которых, незаметно для автора, слышится яркий отзвук мысли де Бомона¹⁴. Ибо ею проникнуты все наши современные идеи о связи минералов и металлов с магматическими процессами и о тесной зависимости между движением магм и тектоникой земной коры. Через 50–60 лет эти идеи проникли в науку, вновь охватили ее своим очарованием.

Но я вовсе не хочу останавливать ваше внимание на деталях истории вопроса. Моей задачей является лишь начертить смену общих идей в этой области. И здесь мы должны перевернуть летопись истории на 25 лет после де Бомона, чтобы найти новую мысль и новое течение.

Это новое течение зародилось благодаря развитию спектроскопии и астрофизики. Это было осторожное возвращение к старым идеям изменчивости химических элементов, перехода их в более простые тела или другие элементы. Правда, старые идеи никогда не умирали, и алхимистические адепты существовали непрерывно в течение всего XIX в., имели и имеют свои журналы и свою литературу, но я имею в виду не мечтателей, а активных ученых современности. Правда, и в их среде, как признался Дюма, публикуя работу Локайра в 1873 г., никогда не замирало убеждение о сложности химических элементов, но, кажется, в печати идея изменчивости химических элементов впервые после XVIII в. была вновь в конкретной форме высказана в 1867 г. Стерри Гентом, допустившим распадение элементов на более простые тела в туманностях и звездных скоплениях¹⁵. Эта идея обратила на себя внимание только после того, как в 1873 г. одновременно и независимо друг от друга американец Кларк¹⁶ и англичанин Локайр применили ее в общей форме к процессам, наблюдаемым в звездной среде, и Локайр развил ее в блестящем построении, в идее неорганической эволюции, диссоциации и образования химических элементов в связи с космическими изменениями небесных светил¹⁷.

Казалось, однако, масштаб этих вероятных космических процессов был так же недостижим для химических явлений нашей планеты, как он был далек и непонятен для наших лабораторий. Но не прошло и 10 лет, как оригинальный мыслитель и натуралист Уильям Крукс применил их к объяснению реакций окиси иттрия, а в 1886 г. в речи в Royal Institution в Лондоне, обратившей на себя общее внимание, он выдвинул то же объяснение по отношению ко всем элементам, допустив образование их в космические периоды истории Земли из одного первичного вещества – протила¹⁸. При этом уже Крукс допускал, что медленная дифференциация элементов из первичного вещества могла продолжаться и в геологические периоды и что некоторые химические элементы, например, элементы редких земель, сохраняют следы своего общего происхождения в своем распространении *в земной коре*. В группу редких земель мы относим теперь 15–16 элементов: Ce, Y, Yb, Ho, Gd, Nd, Pd, La, Lu, Eu, Dy, Er, Tb, Sm, Tu и, может быть, Sc. Они обычно находятся в земной коре вместе, в одном и том же минерале, близки по своим свойствам и являются, по идеям Крукса, как бы туманностью элементов, не закончившею стадию распада и дифференциации. Идеи Крукса уже не сходили с поля научного зрения – и в явлениях радиоактивности получили блестящее подтверждение

Мысли де Бомона о парагенезисе элементов как функции геологической истории их распределения и Крукса – как следствия их диссоциации – являются основными тонами современного научного сознания в этой области. Но естествознание не может строиться на красивых и широких идеях, как бы глубоки и истинны они ни были. Ибо характерной чертой его развития является его *изменчивость*, постоянное создание *нового*, не останавливающийся процесс созидания. Оно служит отражением живого человеческого сознания, а не мертвой мысли. Идеи в естествознании должны постоянно расти, изменяться и создаваться, и если они не будут питаться постоянно возобновляемым конкретным материалом новых фактов, новых наблюдений, новых опытов, в них самих начнется процесс разложения и изменения, который неизбежно приведет к далекой от научной действительности мистике, отвлечет от науки живой интерес мыслителя, в конце концов, приведет к сухой, мертвой абстракции. В истории естествознания мы имели не раз большие и малые периоды такого замирания, анемии научной работы.

III

Но в XIX в., особенно к его концу, наряду с высоким подъемом научного вдохновения совершалась колоссальная работа производства новых фактов; создавались все новые и новые формы их классификации, их получения – строились временные здания чисто эмпирических обобщений, нередко явно неверных, но удобных для временной, быстрой установки необозримого материала, который бесследно исчез бы, если бы сразу не был фиксирован. Два крупнейших обобщения этого рода, два могучих уловителя фактов были созданы в XIX в. в интересующей нас области. Это были *схемы о парагенезисе минералов и о количественном составе земной коры*.

Корни первой схемы теряются в глубокой древности, в опыте и наблюдениях рудокопов, в идее о рудных матках, о признаках благородных металлов и драгоценных руд. Путем безличной коллективной работы, передаваясь от лица к лицу научной традицией, столетиями вырастала идея законности совместного нахождения минералов. Ее традиционно, от Генкеля, находившегося под влиянием шведских ученых, излагал в Фрейберге Вернер; но, кажется, вопрос был поставлен на почву научной теории впервые Доломьё (в молодости приговоренным к смертной казни, но помилованным, в конце его жизни) в «Философии минералогии»¹⁹.

Под влиянием Доломьё 40 лет спустя два оригинальнейших минералога того времени опубликовали результаты долголетнего преподавания: в 1844 г. в Лионе Фурнэ развил идею ассоциации в геологии и минералогии, в 1849 г. в Фрейберге Брейтгаупт соединил те же самые явления под именем парагенезиса²⁰. Парагенезис минералов, давая классификацию минералов, встречающихся *вместе*, неизбежно распределяет тем самым и те химические элементы, из которых состоят эти минералы. Механически он систематизирует химические элементы земной коры. Для этого достаточно заменить «минерал» его химическим составом. Этот шаг был уже сделан Брейтгауптом. Уже он говорит о парагенезисе некоторых элементов. С течением времени в этой области накопился колоссальный материал, еще не охваченный одной идеей, но дающий удобную форму собирания фактов, позволяющий делать отде-

льные эмпирические обобщения, разбираться в сложных вопросах практики. Неясно понимая законности распределения химических элементов в земной коре, мы все же приводим материал в форму, удобную для обобщающей мысли будущего, накаплием его так же, как накапливает астроном, каталогизирующий звезды; накаплием, не зная того, что увидят в этом колоссальном точном материале наши потомки...

Другая схема получила развитие значительно позже. Она выросла в XIX в., в то время, когда новое представление о химических элементах пустило глубокие корни благодаря смене научных поколений и традиции преподавания. Эта вторая схема – схема *о количественном составе земной коры и отдельных ее частей* – пошла по двум разным путям, одинаково плодотворным и важным. С одной стороны, обратились к наиболее обычным элементам, пытались выразить числами или порядком их относительное количество в земной коре. Двадцать лет назад, в 1888 г., эти попытки были приведены в форму, удобную для научной работы, американцем Кларком, и развиты его последователем, норвежским ученым Фохтом²¹. Ими была выработана таблица валового состава земной коры и отдельных ее участков; элементы были распределены по степени их распространенности, и получены числа, частью действительно выражающие количества химических элементов в земной коре, частью дающие понятие о порядке их значения. Каждый новый анализ, новое наблюдение легко и просто укладываются в рамки этой схемы.

Однако чисто количественный метод исследования, каким мы привыкли строить точные обобщения химии, здесь явно недостаточен. Ему должна быть придана другая форма. Ибо в земной коре порядок чисел, выражающих распространенность разных химических элементов, колеблется в огромном масштабе. В миллионы и десятки миллионов раз одни элементы более распространены, чем другие. Индий и галлий – соединения, которые никогда до сих пор не были встречены нигде в весомом количестве, – и кислород и кремний, составляющие по весу более $\frac{2}{3}$ всей земной коры, всюду находящиеся в любых количествах, принадлежат к явлениям разного порядка, не сравнимым и не укладываемым в рамки одного, обычного количественного химического анализа. Их так же мало можно сравнивать и из этого сравнения черпать обобщения, как мало можно сравнивать движения материальных предметов на земной поверхности с движениями эфира. Масштабы движений не сравнимы. Бесполезно относить в одну логическую категорию явления, наблюдаемые при движении мельчайшей материальной частицы, производимые машиной на земной поверхности, и движения электрона или атома гелия, хотя бы законы этих движений одинаково выражались формулами механики. Мы придем этим путем к абстрактным, малосодержательным с точки зрения натуралиста обобщениям.

Точно так же мало сравнимы друг с другом обычные и редкие элементы земной коры. Для последних надо было бы идти другим путем, – была создана схема о распространении их *следов* в минералах и участках земной коры, об их *рассеянии* среди природных химических соединений. Начало ей было положено работами датского ученого Форхгаммера над составом воды океанов.

1859 год, ровно 50 лет назад, когда была опубликована работа Форхгаммера, составляет эпоху в области изучения химических элементов. В этот год

Бунзен и Кирхгофф применили спектральный анализ к химии. Для рассеяния элементов был найден могущественный метод исследования. Уже Бунзен положил начало спектроскопии минералов, спектроскопии земной коры, но, к сожалению, эта область знания не обратила на себя того внимания, какое выпало на долю спектроскопии небесных пространств. А между тем *здесь* мы обладаем более тонкими и разнообразными приемами исследований. Улучшение методов качественного химического анализа создало вскоре для многих химических элементов, например для Ni, V, Au, Ti, еще более чувствительные приемы, чем анализ спектра. В последние годы явления радиоактивности еще дальше раздвинули рамки исследования следов вещества. Фактов накопилось много, но не осознана даже общая картина, ими создаваемая. Чтобы охватить ее в немногих словах, надо обратить внимание только на одну основную ее черту. В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы. Получается впечатление микрокосмического характера их рассеяния. В песчинке или капле, как в микрокосме, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те же элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесных пространствах. Вопрос связан лишь с улучшением и утончением методов исследования. При их улучшении мы находим Na, Li, Sr там, где их раньше не видели; при их утончении мы открываем их в меньших пробах, чем делали раньше. История Ni, V, Au, U, He, иттроцеровой группы и т.д. приводит нас к одинаковым выводам. Они находятся всюду и могут быть всюду констатированы; они собраны в состоянии величайшего рассеяния...

Чтобы понять значение этого вывода, остановимся на тех явлениях, которые имеют с данным некоторую аналогию. Эфир проникает все окружающее, газы разнообразного состава образуют тончайшие смеси, рассеиваясь и разрежаясь в чуждых им по составу газах, как в пустом пространстве. Что-то подобное произошло с химическими элементами. В течение геологических периодов они тесно смешались в микрокосмическую смесь... Как будто бы и здесь действовала упругость элементов, аналогичная упругости газов. Единственное возможное объяснение для микрокосмического рассеяния элементов мы имеем в том характере минералов, который сближает их с *растворами*. Благодаря рассеянию, химические элементы образуют чрезвычайно разжиженные твердые растворы, а в разжиженных растворах растворенные вещества подчиняются законам газов.

Но каково бы ни было объяснение этого явления, схема рассеяния элементов очень удобна для классификации фактов, хотя бы мы и не понимали всего его значения.

IV

Таковы *пути наблюдения*. Но на них мы не можем остановиться. Ибо в истории знания главным рычагом является совмещение опыта с наблюдением. В то время как земной шар может служить только объектом наблюдения, химический элемент может дать начало опыту. Благодаря этому, мы получаем новое, могущественное орудие для понимания химии земной коры. *Три пути опыта* имеют здесь значение: *периодическая система элементов*, законности

в образовании ими твердых растворов, так называемые *изоморфные ряды элементов* и, наконец, их *радиоактивность*.

Уже в 1829 г. при первом зарождении периодической системы Деберейнер указывал на совместное нахождение элементов в земной коре как на характерный признак их близости. Но это явление мало бросалось в глаза, и мы напрасно стали бы искать указаний на него в первых мемуарах по установке периодической системы, даже в наиболее глубоких из них – мемуарах Д.И. Менделеева 1870-х годов. В 1880-х годах, после указаний Карнелли²², вопрос этот обратил на себя внимание, но в результате разнообразных попыток в этом направлении в течение 25 лет выяснилось, что периодическая система элементов может объяснить лишь отдельные частности в парагенезисе элементов в земной коре, но она бессильна выяснить общую картину их нахождения.

Точно так же слабо отражается на общих явлениях парагенезиса и область радиоактивных свойств элементов. Правда, здесь еще мало прошло времени после первых обобщений. Едва прошло 7 лет после того, как Резерфорд и Содди высказали идею о радиоактивности как следствии распада атома, т.е. химического элемента. Еще меньше мы отошли от опытов Рамзая над превращением эманации в гелий или Болтууда, открывшего существование постоянного количественного соотношения между радием и ураном в радиоактивных минералах. Но все же, если процессы диссоциации элементов, связанные с радиоактивностью, «и идут повсеместно и постоянно в земной коре, они не сказываются пока для нас в общей картине парагенезиса ее элементов. То, что приводят в этом отношении наиболее смелые физики – генетическая связь U – He – Ra, Ta – Nb, Ag – Pb, Cu – Li, Th – Io, – является едва заметными черточками, третьестепенными штрихами на общей огромной картине. Не эти свойства элементов создают основные черты их нахождения кругом нас в земной коре.

Наиболее глубоко и наиболее полно охватывается парагенезис элементов учением об *изоморфных рядах*. Странна судьба этого учения и поразительно коренное до неузнаваемости изменение понимания изоморфизма, пережитое учеными моего поколения. В 1820-х годах в работах Митчерлиха в этом учении на первом месте стоял вопрос о связи химического состава с кристаллической формой. На этом основании, исходя из соединений аналогичного состава, уже Митчерлих пытался соединять вместе химические элементы, но, кажется, в наиболее ясной форме идея изоморфных рядов была разработана Беданом, потом Мариньяком (1859 г.)²³ и позже Андреем Еремеевичем Арцруни²⁴. Подобно тому, как элементы располагаются в ряды и строки в периодической системе элементов, точно так же их можно расположить в ряды на основании изоморфизма их соединений аналогичной формулы. Эти изоморфные ряды элементов не совпадают с рядами периодической системы; в них вместе с элементами попадают сложные комплексы, радикалы. Один и тот же элемент может стоять в нескольких изоморфных рядах.

Среди свойств изоморфных соединений давно уже отмечалась способность их давать *изоморфные смеси*. С точки зрения парагенезиса элементов в земной коре эта последняя способность выступает на первое место, получает исключительное значение. Изоморфный ряд элементов для нас тот ряд, аналогичные соединения элементов которого дают изоморфные смеси,

т.е. способны давать взаимно *растворы в твердом состоянии*. Кристаллические свойства соединений отошли далеко и забылись, – незаметно на первое место выступили явления взаимной растворимости в твердом состоянии.

Понятно поэтому, чем отличаются изоморфные ряды элементов от рядов периодической системы. Первые основаны на свойствах неопределенных химических соединений, тогда как ряды периодической системы основаны на свойствах соединений определенных. Приложимость первых к распространению химических элементов в земной коре и неприменимость вторых тесно связаны с характером природных процессов, приводящих к образованию неопределенных соединений, разных форм твердых растворов. Частным типом твердого раствора является изоморфная смесь, другим – указанное раньше микрокосмическое рассеяние элементов.

V

В изоморфных рядах мы имеем твердый базис для изучения парагенезиса элементов в природе. Исходя из них, мы разбираемся в формулах минералов. Небольшое количество типов природных химических соединений делает приложимым метод изоморфных рядов, громоздкий и неудобный в вопросах химии. Ибо изоморфные ряды выдерживаются неизменными для немногих определенных типов химических соединений. При большом их числе они изменяются; приходится вносить поправки, ограничения, и в конце концов получаются сложные, неудобные для работы схемы.

Для всех природных соединений можно дать единообразную таблицу изоморфных рядов, которые в отличие от рядов химии мы будем называть *природными изоморфными рядами*.

Чрезвычайно характерно, что такие ряды *изменчивы* в зависимости не столько от типа химического соединения, к которому они применяются, сколько *от внешних условий* его образования. Эту изменчивость можно объяснить теоретически.

Изоморфный ряд выражает свойство соединений данных элементов при *земных условиях* давать твердые растворы определенного типа. Но твердые растворы, как всякие растворы, зависят от внешних условий, от температуры, давления, от проявления электрических и молекулярных сил. Оставим в стороне воздействие последних факторов, мало узnanное даже для жидких растворов, и обратимся лишь к температуре и давлению. И то и другое подвергаются огромным изменениям в земной коре. Наиболее низкая температура, которая наблюдалась на земной поверхности, достигает -68° и должна быть еще ниже на высоких вершинах полярных стран; наиболее высокая в расплавленных лавах – не менее $+2000^{\circ}$. Очень возможно, что она еще выше в глубоких слоях земной коры, среди расплавленных магм, переполненных газами. Но, если даже мы остановимся на этих пределах, то амплитуда ее колебаний достигает 2100° . В то же время давление, достигающее дробей атмосферы в верхних слоях атмосферы, в земных глубинах достигает на глубине 10 км 5000 атм., а на 30 км – больше 8000 атм. Таковы колебания земных термодинамических условий. Можем ли мы видеть их проявление в изоморфных рядах элементов? И если можем, то в чем оно должно проявляться?

К сожалению, эксперимент нас здесь почти оставляет, нам надо главным образом пользоваться *наблюдением*. Это наблюдение указывает нам, что *изоморфные ряды перемещаются и изменяются под влиянием изменения температуры и давления*. Химический элемент, входящий в один изоморфный ряд при определенных температуре и давлении, не входит в него при их изменении и входит в другой. В то же время могут быть случаи, что элементы, входящие в какой-нибудь или какие-нибудь изоморфные ряды, не входят при других температуре и давлении ни в какие изоморфные ряды, являются одинокими изгоями. В природе это явление должно выражаться в том, что их соединения будут химически чистыми, в той части, которая касается данного элемента.

Эти выводы наблюдения пока имеют немногие подтверждения из опыта, ибо до сих пор натуралисты не привыкли рассматривать изоморфные смеси как растворы. Но теоретически вывод этот неоспорим, не только по аналогии с жидкими растворами. Мы знаем, что в изоморфную смесь всегда входят соединения одного и того же кристаллического класса, а поля существования одинаковых кристаллических классов для аналогичных соединений разных элементов *различны*. Следовательно, и их растворы должны меняться от температуры и давления. Но есть и прямые опытные указания, правда, объясняемые обычно иначе. Мы знаем вещества, дающие изоморфные смеси при одной температуре и давлении и не дающие их при других. Так, например, соли калия и натрия, не изоморфные при обычной температуре и давлении, являются изоморфными, дают изоморфную смесь, по опытам Курнакова и Жемчужного, при выделении их из расплавленных масс²⁵. Очевидно, здесь дело не в расплавленных массах, а в резком изменении термодинамических условий кристаллизации. К тому же выводу приводят опыты Гинзберга для некоторых солей Са и Мп²⁶.

Обращаясь к наблюдению в земной коре, мы можем различить в ней три резко различные термодинамические области: 1) кору выветривания – область низкой температуры и низкого давления, 2) область метаморфизации – область высокого давления и не очень высокой температуры и 3) глубокие слои литосферы – область магматизации – область высокой температуры и высокого давления. Несомненно, такое деление грубо: возможно идти дальше, разделить, например, область метаморфизации на два отдела: нижний и верхний и т.д. Но для наших задач можно ограничиться пока этим широким делением всей коры на три термодинамические области.

Я буду обозначать эти области, начиная сверху, римскими цифрами – I, II, III.

Количество изоморфных рядов невелико – их не больше 18. Они представлены в табл. 1, где вместе с тем приведены и те термодинамические области, к которым они относятся.

Еще резче влияние термодинамических условий скажется в истории отдельных элементов.

Наши знания в этом отношении могут быть иллюстрированы табл. 2.

При взгляде на эту таблицу можно сделать несколько выводов. Во-первых, есть ряд элементов, которые в земной коре не принадлежат ни к одному изоморфному ряду. Таковы, конечно, все благородные газы, не дающие на земле соединений, но таковы также N, С, U. К ним, может быть, должны быть

Таблица 1

1. Al · Fe · Cr · MnTi · B · [Y] · [Ce] · V	10. Au · Ag · Hg · Cu · Pb · Tl
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{II}}$ $\underbrace{\hspace{3.5cm}}_{\text{III}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{II, III}}$
2. Ba · Ca · Sr · Pb	11. Pt · Fe · Pd · Ir · Rh · Cu
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I, II}}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$	$\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{III}}$
3. Br · J · Cl · F · OH	12. Os · Ru · Rh · Ir
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{II, III}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{III}}$
4. V · P · As · Sb	13. Ca · Mg · Mn
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I?}}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{II, III}}$
5. Bi · Sb · As	14. O · F · OH
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{II, III?}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{III}}$
6. NH ₄ · K · Na · Cs · Rb · Tl · Li · H	15. Co · Fe · Ni
$\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{3.5cm}}_{\text{II, III?}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{II}}$
7. W · Mo	16. Si · Ti · Zr · Sn · Mn · Th?
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$	$\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{II, III}}$
8. Ge · Sn	17. Nb · Ta
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{I, II, III}}$
9. Mg · Mn · Fe · Zn · Be? Cd · Cu · Ni · Co	15. S · Se · Te?
$\underbrace{\hspace{2.5cm}}_{\text{I}}$ $\underbrace{\hspace{3.5cm}}_{\text{II, III}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{II, III}}$

присоединены Be и O, которые лишь в немногих минералах входят в состав изоморфных смесей. Количество таких элементов заметно повышается на земной поверхности, в коре выветривания; здесь к ним присоединяем, B, Bi, H, Au, Si, Cu, Pt, Hb, Ru, Se, Ag, S, Te, Ti, Th, F, Zr, может быть Ni и Mg, т.е. на земной поверхности не менее 30 элементов из 80 не входят в изоморфные ряды, и их соединения не дают растворов. Их соединения разделяются и выделяются в земных реакциях химически чистыми, по крайней мере, в той их части, которая отвечает данным элементам. Это выражается в том, что, например, сульфаты никогда не дают в природе изоморфных смесей с изоморфными им хроматами или селенатами, фтористые тела – с хлористыми и т.д. Обратное явление наблюдается гораздо реже, но есть несколько элементов, как, например, Br, W, может быть Ge, Mo, P, которые только в коре выветривания дают изоморфные смеси, а их более глубинные соединения являются

Таблица 2

		I	II	III			I	II	III
1	Азот	–	–	–	41	Натрий	(6)	6	6
2	Алюминий	(1)	(1)	1	42	Неодимий	(1)	(1)	1
3	Аргон	–	–	–	43	Иттербий	(1)	(1)	1
4	Барий	2	(2)	(2)	44	Гольмий	(1)	(1)	1
5	Бериллий	9?	–	–	45	Неон	–	–	–
6	Бор	–	1?	1	46	Никель	{ ?	9	9
7	Бром	(3)	?	–			{ –	15	15
8	Ванадий	4	(1)	1	47	Ниобий	17?	17	17
9	Висмут	–	5	5?	48	Олово	8?	–	16
10	Водород	–	6?	6	49	Осмий	?	?	12
11	Вольфрам	7	–	–	50	Палладий	–	?	11
12	Гадолиний	(1)	(1)	1	51	Платина	–	?	11
13	Галлий	?	?	?	52	Празеодимий	(1)	(1)	1
14	Гелий	–	–	–	53	Радий	–	–	–
15	Германий	8	?	?	54	Родий	{ ?	?	11
16	Диспрозий	(1)	(1)	1			{ –	–	12
17	Европий	(1)	(1)	1	55	Ртуть	?	10?	10
		{ (1)	(1)	1	56	Рубидий	(6)	6	6
18	Железо	{ (9)	9	9	57	Рутений	(?)	?	12
		–	–	11	58	Самарий	(1)	(1)	1
19	Золото	–	10?	10			{ 2	10	10
20	Индий	?	?	?	59	Свинец	{ (10)	–	–
		{ ?	?	11	60	Селен	–	18	18
21	Иридий			12	61	Серебро	–	10?	10
22	Иттрий	(1)	(1)	1	62	Скандий	(1)?	(1)?	1?
23	Иод	(3)	?	–	63	Стронций	(2)	2	2
24	Ионий	–	–	–	64	Сера	–	18	18
25	Кадмий	(9)?	9	9	65	Сурьма	4?	5	5?
26	Калий	(6)	6	6	66	Таллий	{ 10?	6	6
		{ 2	(2)	(2)	67	Таллий	{ –	10	10
27	Кальций	{ (13)?	13	13	68	Тантал	17?	17	17
28	Кислород	–	–	14?	68	Теллур	–	18?	18?
		{ (15)	15	15?					
29	Кобальт	{ –	9	9	69	Тербий	(1)	(1)	1
30	Кремний	–	16	16			{ –	16	16
31	Криптон	–	–	–	70	Титан	{ –	–	1
32	Ксенон	–	–	–	71	Торий	–	–	16?
33	Лантан	(1)	(1)?	1	72	Тулий	(1)	(1)	1
34	Литий	?	6	6	73	Углерод	–	–	–
35	Лютеций	(1)	(1)	1	74	Уран	–	–	–
		{ 13?	13	13	75	Фосфор	4	–	–
36	Магний	{ –	9	9	76	Фтор	–	3	3
		{ (9)	(1)	1	77	Хлор	(3)	3	3
		{ –	9	9	78	Хром	(1)	1	1
37	Марганец	{ –	13	13	79	Цезий	(6)	6	6
		{ –	16	16	80	Церий	(1)	(1)	1
38	Медь	10	–	11	81	Цинк	(9)	9	9
39	Молибден	7	–	–	82	Цирконий	–	16	16
40	Мышьяк	4	5	5?	83	Эрбий	(1)	(1)	1

более чистыми. Так, апатиты массивных пород не включают V или Az, которые встречаются во вторичных кампилитах и ванадинитах, Mo и W дают изоморфные смеси лишь в коре выветривания, а первичные вольфраматы (гюбнерит, вольфрамит и т.д.) не включают Mo, первичные же молибденовые минералы – молибденовый блеск – не включают W и т.д.

Эти примеры легко могли бы быть увеличены, они видны из рассмотрения табл. I и II. Легко видеть, например, что силикаты коры выветривания, простые и сложные, никогда не включают изоморфной подмеси титанатов и цирконатов. В частности, как видно в табл. II, всякий изоморфный ряд разбивается на части, отвечающие той или иной термодинамической оболочке...

Несомненно, в общей схеме изоморфного ряда мы видим только самую общую картину явления. Среди элементов одного и того же ряда одни соединения встречаются чаще, другие реже; так, например, в 1-м ряду Ti–V наблюдаются чаще, чем Ti–Al; V–Y реже, чем Al–Y и т. д. Но это частности. В общем мы знаем, что, если при анализе данного природного тела мы нашли одни элементы какого-нибудь изоморфного ряда, мы должны искать все остальные, и обычно часть или все их находим. Конечно, надо вносить поправку – принимать во внимание ту термодинамическую среду, в которой образовался изучаемый минерал.

VI

Изоморфный природный ряд есть схема сложного характера. Ясно, например, что не одни химические свойства элементов определяют их принадлежность к рядам, ибо природный изоморфный ряд всегда составляет часть изоморфного ряда химии. Так, например: 16-й *ряд*: Si. Ti. Zr. Sn. Mn. Th? отвечает следующему ряду химии: Si. Ti. Zr. Sn. Mn. Th. Ge. Pb. Mo. U. Ru. Rh. Jr. Os. Pd. Pt. Te, или 4-й *ряд*: V. P. As. Sb? соответствует ряду химии: V. P. As. Sb. Bi. N и т.д.

Из самого определения изоморфных рядов ясно, что элементы, в них входящие, должны образовывать аналогичные соединения. Следовательно, необходимо, чтобы: 1) данный элемент мог находиться в земной коре *одновременно* с элементами своего изоморфного ряда и 2) чтобы он мог давать при земных условиях аналогичные соединения. Очень часто это связано со способностью давать окисел или сульфид определенного типа. Необходимо, наконец, чтобы его соединение могло при этих условиях выкристаллизовываться в одном и том же классе, как изоморфное ему соединение.

Таким образом, изоморфный ряд требует наличности условий, частью 1) геологического и генетического, частью 2) физического и химического характера. Очевидно, последние могут находиться в тесной зависимости от первых.

Геологические причины ясны и могут быть прослежены в каждом отдельном случае; так, например, Mo и W выпадают главным образом в пегматитовых жилах и штокверках, причем кислородные соединения Mo легко летучи, а W – трудно; Mo легко соединяется с S, а W – трудно. Очевидно, поэтому они будут находиться раздельно в первичных соединениях. Фосфорнокислые

соединения выделяются в магмах, когда мышьяковистые тела более летучи и легче подвижны, а ванадиевые дают соединения типа RX_3 , легко растворимые в алюмосиликатах. Следовательно, Р не дает изоморфного ряда с V–As в первичных соединениях.

Нередко, однако, при этом сильнее будут влиять не химические или физические свойства, далекие от изоморфной смеси, но сама способность элементов давать изоморфные смеси, т. е. совпадение полей устойчивости одинаковых кристаллических классов для аналогичных соединений. Я уже упоминал, на основании работ Курнакова, Жемчужного, Гинзбурга, о K–Na, Ca–Mn – способных кристаллизоваться в одинаковых классах и давать растворы только при высоких температурах. Таковы и многие другие тела, например, Au и Ag, кристаллизующиеся в разных классах на земной поверхности и выпадающие при высокой температуре вместе. Поэтому Au – Ag будут давать изоморфные смеси только во II и III термодинамических оболочках Земли и принадлежат к разным изоморфным рядам в коре выветривания.

VII

Из самого построения ясно, что изоморфные ряды не могут охватывать всей сложности природных процессов, ибо изоморфная смесь есть только один частный случай твердых растворов. Можно было бы даже ждать, что изоморфные ряды не будут играть видной роли в составе природных соединений. В действительности их значение здесь огромно, а это указывает на распространенность отвечающего им типа твердых растворов в процессах земной коры.

Однако мы знаем область явлений, где их значение более ограничено. Это микрокосмические смеси элементов. Правда, и здесь можно до известной степени пользоваться путеводной нитью изоморфных рядов, но приходится идти ошупью. Ибо мы не знаем, где кончается эта путеводная нить, а несомненно, она где-то кончается, не объясняет всего явления. Если для Cs, Rb, Tl можно идти этим путем, то этого нельзя уже сделать для таких элементов, которые или совсем не укладываются в изоморфные ряды, или укладываются с трудом; таковы, например, Ge, J, N, In, Ga, Sc, U, He и т. д. Эти элементы всюду рассеяны в соединениях, ничего с ними общего не имеющих. Какая связь Sc с вольфрамвокислыми солями изоморфного ряда железа? или иода с карбонатами меди? И как раз в области этих микрокосмических смесей на примере Ra, Io, He мы имеем дело с новым объяснением происхождения раствора, связанным с диссоциацией, разложением химических элементов.

VIII

Это объяснение приводит нас к той новой задаче, которая стала теперь в минералогии, – задаче, связанной с генезисом химических элементов в земной коре. Можно ли искать проявления диссоциации элементов в парагенезисе их в земной коре? Если можно, то когда? И возможно ли дать в этом отношении какие-нибудь указания с минералогической точки зрения?

Прежде всего, необходимо отметить, что в области изоморфных рядов мы имеем возможность ожидать эти явления только в исключительных случаях;

только тогда, когда или 1) соединения вновь созданного элемента кристаллизуются в том же кристаллическом классе, как и соединения растворителя, или 2) когда изоморфный ряд определен неправильно. Возможно, что в иттроцеровой группе мы встречаемся с таким явлением, ибо свойства соединений элементов этого ряда не установлены одинаково точно для всех и мало известны. Сверх того, в природе наблюдается распадение минералов этой группы и на тяжелые церовые и легкие иттровые, не объясняемое удовлетворительно никакими теориями. Может быть, наблюдаем что-то аналогичное и для Nb-Ta. Но для остальных изоморфных рядов генетическая связь элементов в высшей степени сомнительна, ибо ни в чем не проявляется, и наблюдаемые явления объясняются достаточно просто без такой гипотезы.

Гораздо более плодотворными с этой точки зрения должны являться микрокосмические смеси, где как раз и было с успехом приложено такое объяснение. Если идти путем аналогии, то можно даже ожидать здесь явлений диссоциации элементов, так как мы встречаем в этой среде элементы в состоянии чрезвычайного рассеяния.

Наконец, есть еще один путь исследования, который я только могу наметить. Мы изучаем не только изоморфные ряды элементов, но и их ассоциации. На эти ассоциации внимание наблюдателей было направлено чрезвычайно давно – мы находим указания на них уже у минералогов начала XIX столетия – у Филлипса, Доломье, натурфилософа и геолога Стеффенса. Эти ассоциации разрабатываются всеми позднейшими исследователями вплоть до современников – де Лонэ, Фохта, Бреггера, Линдгрена, Ван-Хайза и др. Изоморфные ряды образуют ассоциации. Некоторые из них встречаются постоянно вместе, другие никогда так не наблюдаются. Так, например, в пегматитовых жилах наблюдается резкая антипатия 6 и 7-го рядов (по крайней мере для Cs, Rb, Tl, может быть, Li), причем 7-й ряд сопровождается обычно 1 и 4-м. Ряды Pt и Os обычно наблюдаются вместе; в конкреционных жилах совместно находятся ряды Zn и Pb и т. д.

Несомненно, многое здесь может объясниться чисто геологическими и химическими причинами, но дать удовлетворительное объяснение этим путем всему процессу мы сейчас не можем.

Дело будущего выяснить, не имеем ли мы здесь отражения явлений другого порядка – генезиса элементов. Во всяком случае, в области ассоциаций изоморфных рядов и в микрокосмических смесях скорее можно искать следов генетической связи между элементами, чем в пределах одного и того же изоморфного ряда.

На этот непривычный для нашей мысли путь мы только что вступили. В истории минералогии мы вступаем на него второй раз: в эпоху фантазий шеллингианства и близких к нему натурфилософских течений в явлениях парагенезиса искали следов образования одного элемента из другого. Стеффенс посвящал этому вопросу целые трактаты. Но через 100 лет мы приходим к этим вопросам с другой стороны, наученные опытом, опираясь на более точные исследования. Пойдем по этому пути с оглядкой, но смело, – так как даже эти широкие обобщения явно недостаточны, малы и ничтожны перед разнообразием и величием стоящих перед нами природных процессов!

ПРИМЕЧАНИЯ¹

- ¹ *B.F. Hermann*, Versuch ein. miner. Beschreibung d. Ural. Erzgebirges, II, В. St., 1789, S. 409–410.
- ² Любопытно, что это живо чувствовал в 1840-х годах Э. де Бомон. Так, например, он говорит: «Le fait de la présence de l'eau dans les laves en fusion, devenu familier à tous ceux qui ont étudié les volcans, semble paradoxale aux personnes qui en entendent parler pour la première fois. Cela tient à ce que les idées de la masse de public et *le langage même* de la science sont restés sur ce point à la hauteur de la *theorie des quatre éléments* au gré de laquelle le feu et l'eau sont deux principes antagonistes et antipatiques». (Факт присутствия воды в расплавленных лавах, сделавшийся привычным для всех, кто изучал вулканы, кажется удивительным для тех, кто слышит об этом впервые. Это происходит оттого, что воззрения массы публики и даже самый язык науки остались в этом вопросе на уровне *теории четырех элементов*, согласно которой огонь и вода являются двумя стихиями противоположными и друг друга исключающими). *E. de Beaumont*, «Bull. de la Soc. Géol. France», (2). IV, P., 1847, p. 1312.
- ³ Филлипс высказал свои идеи сперва в сочинении «An element. introduction to mineralogy», 1-е издание которой вышло в 1816 г. (Филлипс резко выставил значение (количественное) четырех элементов: O, Si, Al и Ca (аналогично четырем элементам флогистонной химии), сравнивая их с четырьмя органическими элементами – O, H, C и N.
См. блестящие очерки Филлипса: *W. Phillips*, An element., introduction to miner., 3 ed., 4, 1823, p. 4 и сл. На стр. III–IV перепечатано любопытное предисловие ко 2-му изданию минералогии (1819). Через несколько лет идеи Филлипса были развиты де ля Бешем и оказали большое влияние на современников, так как книга де ля Беша была очень распространена и переведена на разные языки. См. например, *H.T. de la Beche*. Recherches sur la partie théor. de la géologie, trad. par. H. de Colligno, P., 1838, p. 5.
- ⁴ *E. de Beaumont*. Notes sur les émanations volcaniques et métallifères, «Bull. Soc. Géol. France» (2), IV, P., 1847, p. 1249–1334.
- ⁵ *E. de Beaumont*, l.c., p. 1251.
- ⁶ *E. de Beaumont*. l.c., p. 1254.
- ⁷ *E. de Beaumont*. l.c., p. 1297.
- ⁸ *E. de Beaumont*. l.c., p. 1302.
- ⁹ *E. de Beaumont*. l.c., p. 1294.
- ¹⁰ *E. de Beaumont*. l.c., p. 1316.
- ¹¹ *Humphrey Davy*, Consolations in travel, 1830; Works, IX, 4, 1840, p. 296.
- ¹² *E. de Beaumont*. l.c., p. 1323.
- ¹³ *De Launay*. La science géologique, P., 1905, p. 628–629.
- ¹⁴ *W. Lindgren*. «Econ. geol.», IV, Lanc., 1909, p. 412.
- ¹⁵ *T.S. Hunt*. Chemic. a géol. essays., 4 ed., N.Y., 1891, p. 37. Сравни *его же*: Mineral physiology a. physiography, 2 ed., N.Y., 1891, p. 48.
- ¹⁶ Работы Кларка были помещены в 1873 и в 1879 гг. в недоступных мне американских журналах «Popular Science Monthly», 1873, 11, 32 и «Science News» от 15.II 1879, 4.
- ¹⁷ *N. Lockyer*. «Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc.», 3, XI, 1873; *Его же*: Inorganic evolution, 4, 1900, p. 25. S. Эти идеи были поддержаны Дюма.
- ¹⁸ *W. Crookes*. «Revue Scient.», 2 sem., P., 1897, p. 203.
- ¹⁹ *D. DoIomieu*. Philosophic mineralogique, P., 1802.
- ²⁰ *A. Breithaupt*. Paragenesis d. Mineralien, Fr., 1849.
- ²¹ См. лучшие указания у *F.W. Clarke*. The data of geochemistry, W., 1908, p. 35.
- ²² *T. Carneilleu*. «Ber. d. deutsch. chem. Gesoll.», 1884, XVII, S. 2287–2291.
- ²³ *J.C. Gallissard de Marniac*. Oeuvres compl., I, Gen., S. a., p. 666.
- ²⁴ *A. Arzruni*. Physik. Chemie. d'. Krystalle, Br., 1893, p. 28 и сл.
- ²⁵ *Н. Курнаков*. «Журнал Русск. физ.-хим. общ.», XXXVIII, СПб., 1906, 63; XXXIX, СПб., 1907, 123.
- ²⁶ *А. Гинзберг*. «Изв. СПб. Политехн. Инст.», IX, СПб., 1908, с. 31.

¹ Печатаются по оригиналу, находящемуся в Московском отделении Архива РАН. Подобрано А.Д. Шаховской.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РОССИИ¹

(Доклад в Петроградском обществе естествоиспытателей в 1915 г.)

«Русская мысль», 1916, № 1, с. 73–88

Перед нами лежит огромное поле деятельности, куда должны быть быстро привлечены работники, где быстро и широко должна быть организована работа.

Это станет ясным и несомненным, если только мы постараемся охватить сознанием какую-нибудь широкую область потенциальной государственной энергии. Здесь я остановлю ваше внимание на одной, очень большой доле потенциальной энергии России – на ее царстве минералов. Все царство минералов, с точки зрения их полезной энергии, может быть сведено к химическим элементам, из которых они в той или иной мере состоят – в форме ли соединений этих элементов, или в форме субстрата для их свободного рассеяния и нахождения. Понятие о химическом элементе несколько затуманилось в последнее время, благодаря присутствию быстропреходящих химических элементов радиоактивного распада, число которых превышает 20, и возможному существованию изотопических химических элементов. Однако, если мы оставим в стороне эти последние тела, реальное существование которых все еще не может считаться доказанным, а также и быстропреходящие, нам в сущности неизвестные, тела вроде радиев, уранов и ториев А, В, С, Х, У и т. д., и остановимся только на таких, существование коих не может подвергаться сомнению здоровым научным скепсисом, мы знаем сейчас около 90 химических элементов. Эти элементы строят всю земную кору, а свойственная им химическая энергия в ее бесконечно разнообразных проявлениях служит объектом всей работы человечества при превращении ее из потенциальной в полезную форму. Торговля, промышленность, вся жизнь человечества связана с этой работой не в меньшей степени, чем она связана с тем питанием, которое *homo sapiens* достает из животного и растительного мира. Когда *homo sapiens* стал утилизировать эту энергию мертвого мира, он вышел в новый класс организмов. В геологической истории Земли использование человеком этой формы потенциальной энергии явилось, среди высших организмов, совершенно новым фактором, никогда раньше не бывшим. Лишь низшие формы организмов могли играть геологически аналогичную (правда, аналогия довольно отдаленная) роль.

Геологически самое существенное отличие, внесенное в эту химическую работу живого вещества человеком, по сравнению с играющими столь важную роль в геологической истории микроорганизмами, заключалось в *разнообразии* химических изменений, вносимых человеком, в том, что он один коснулся в своей работе почти всех химических элементов и, вероятно, в конечном итоге коснется всех элементов. В микроорганизмах, при всем их исключительном значении в истории поверхностных процессов в минеральном царстве, мы встречаем чрезвычайную специализацию для отдельных видов или типов. Даже в целом, если взять химическую роль всех микроорганизмов и сравнить с химической ролью одного человека в геологической истории

¹ Печатается в сокращенном виде. *Прим. ред.*

Земли, мы увидим большее разнообразие в работе человека, и эта его роль еще более увеличивается, по мере того как он начинает регулировать химико-геологическую работу микроорганизмов. Если придать роли человека то же геологическое время, какое мы имеем для оценки роли микроорганизмов, мы ясно увидим, какой могучий *химический фактор* вошел в историю Земли с человеком, особенно с эпохи новых веков и в частности с XIX в.

Сейчас это сказывается в том, что из 89 химических элементов человек сознательно утилизирует и добывает продукты из 61 химического элемента, не считая тех, которые он добывает исключительно для целей исследования или научного преподавания. Очевидно, в этом последнем случае он в небольшом количестве использует все химические элементы. Таким образом, сейчас он утилизирует 68,5% всех известных в химии и находимых в земной коре простых тел.

Если мы всмотримся в исторический ход этого процесса, то увидим следующую картину, очень ясно указывающую на направление, в котором с этой химико-геологической точки зрения идет история человечества. Принимая во внимание продукты данных элементов, сознательно или бессознательно добываемые человеком, можно дать следующую таблицу:

Таблица I

Использование человеком химических элементов

Эпоха	Число элементов		Элементы
	абс.	в % *	
Древние века	19	21,3	N, Al, Fe, Au, K, Ca, O, Si, Cu, Na, Sn, Hg, Pb, Ag, S, Sb, C, Cl, Zn
До XVIII в.	26**	29,2	Еще: As, Mg, Bi, Co, B, Ni, P
XVIII в.	28	31,4	Еще: H, Pt
XIX в.	50	56,1	Еще: Ba, Br, V, W, Ir, J, Cd, Li, Mn, Mo, Os, Pd, Ra, Se, Sr, Ta, F, Ce, Th, U, Cr, Zr
XX в.	59	66,3	Еще: La, Ne, Cs, He, Ti, MsTh, Ac, эманация радия, эманация тория и др.

* К общему числу элементов.

** Эти деления не очень точны, так как в некоторые эпохи древнего мира и в разных странах утилизировались также и эти элементы.

Из этих чисел ясно, что в XX в. тенденция к охвату человеческой техникой всех элементов идет еще быстрее, еще в большей степени, чем это было раньше, и что человек рано ли, поздно ли захватит в свой обиход и такие обычные элементы, которые сейчас им оставляются без внимания, как бериллий, ниобий, празеодимий, не менее распространенные в земной коре, чем медь или свинец.

Эта картина станет еще более яркой, если мы обратим внимание на одну характерную для истории земной коры сторону химической работы человечества: человек стремится воспользоваться до конца химической энергией

элемента и потому он приводит его в свободное от соединений состояние. Любопытным образом здесь homo sapiens совершает совершенно ту же самую работу, которую в природе, в коре выветривания, производят микроорганизмы, как мы знаем, являющиеся здесь источником образования самородных элементов.

И там и здесь причина одна – максимальное использование живым веществом химической энергии тела. Если мы возьмем с этой точки зрения роль человека и остановимся только на металлах, то мы увидим следующую картину:

Таблица II

Использование человеком металлов

Эпоха	Всего использовано	В том числе	
		в чистом виде	в виде сплавов
До XVIII в.	11	8 Fe, Au, Cu, Sn, Hg, Pb, Ag, Sb	3 Bi, Zn, Ni
XVIII в.	12	11 (еще: Bi, Pt, Zn)	1 Ni
XIX в. .	25	16 (еще: Al, Ir, Mg, Pd, Ni)	9 V, W, Co, Mn, Mo, Na, Os, Rh, Cr
XX в.	29	17 (еще: Ta)	12 Ce, Ti, La

Еще большее значение получит эта работа человечества, когда мы примем во внимание количественную сторону явлений; тогда можно сказать, что работа XIX–XX столетий явится в этом смысле сравнимой с работой всего доступного точному историческому изучению прошлого. Кривая добычи резко идет вверх, обещая сделать несравнимой химико-геологическую работу человечества в ближайшем столетии по сравнению с далеким прошлым.

На росте этой работы, т.е. росте техники в ее приложении к жизни – на использовании химической энергии – строится культура, и та страна, которая в этом отношении наиболее полно и правильно использует свою потенциальную энергию, заключенную в царстве минералов, находится на высшей стадии работы государственной машины.

IV

Посмотрим теперь с этой точки зрения на Россию. Прежде всего, необходимо отметить, что едва ли может случиться, чтобы в Российской империи не было значительных, могущих иметь практическое значение скоплений какого-нибудь элемента. Это мало вероятно по следующим соображениям. Законы распространения химических элементов в земной коре очень сложны, и их химические области, т.е. области, где они встречаются в большем количестве, чем валовое среднее их нахождение в земной коре очень разнородны

и разнообразны. Для каждого элемента существуют несколько типов химических областей, по существу различных. Для отдельных элементов некоторые из типов их химических областей могут быть очень редки, встречаться в одном – двух участках земной коры. Так, для алюминия, натрия и фтора криолит, т.е. фторалюминиевый натр, в заметных скоплениях известен только в Гренландии, хлористые и сернокислые соли калия в больших скоплениях сосредоточены в Германии и отсутствуют в других местах европейского континента, может быть, за исключением Галичины и некоторых провинций Испании, и т.д. Однако это может наблюдаться только в некоторых исключительных случаях, которые ввиду их малой вероятности мы можем совсем не принимать во внимание. Ибо обычно руды (т.е. промышленные источники элемента) для каждого химического элемента очень разнообразны, их всегда несколько, и трудно допустить, чтобы все они одновременно отсутствовали в данном большом участке земной коры, ибо они принадлежат к разным химическим областям для данного элемента. Так, для алюминия мы имеем, помимо криолита, скопления боксита, глин, корунда, и они имеются и в нашей стране, а для калия, помимо галоидных солей, – селитры или алюмосиликаты, точно так же в ней находимые. Именно в связи с этим надо обратить внимание на размеры нашей страны: эти размеры равны почти целому континенту, причем они геологически представляют своеобразную и крайне запутанную мозаику. Если бы мы попытались для России набросать картину химических областей для разнообразных химических элементов, мы бы получили в этом отношении картину континента, а не отдельного его участка, т. е. мы бы получили существование в ней разнообразных химических областей для всех элементов.

Я позволю себе на несколько минут остановиться на значении размеров нашей страны, которые мы недостаточно учитываем в общей оценке ее мирового значения. Немногие государства находятся сейчас в аналогичном положении – Великобритания с ее колониями, Франция с ее колониями, Соединенные Штаты Северной Америки, может быть Китай и Бразилия, была до войны Германия с ее колониями. Но и из этих государств лишь немногие находятся, с точки зрения данной потенциальной энергии, в столь благоприятном положении, в каком находится Российская империя. На первом месте здесь стоит *сплошное протяжение ее территории*, которое при правильном государственном хозяйстве и разумном управлении могло бы дать центральной власти поразительную силу, какой сейчас, правда, она не имеет. Это сплошное протяжение с точки зрения минерального царства делает чрезвычайно мало вероятным, чтобы в пределах сплошного куска земной коры, составляющего около $\frac{1}{6}$ всей суши земного шара, отсутствовали те или иные химические элементы в необходимых для перевода в полезную энергию концентрациях. В тех случаях, когда мы имели возможность сравнивать валовой химический состав больших участков суши, мы получили почти идентичные числа, например, это было сделано для массивных пород Западной Европы и Соединенных Штатов Северной Америки. Геологически в России мы имеем остатки всех геологических формаций и проявление всех или почти всех геологических процессов, наблюдавшихся в других участках земной коры.

Мы увидим, что эти предрешения вопроса оправдываются и индуктивным путем.

Если от этих возможностей мы обратимся к наблюдению нашей государственной и общественной жизни, мы увидим следующую картину. Из 61 химического элемента, которые утилизирует человечество, в России сейчас добываются 31, т.е. немного более половины, причем некоторые (вольфрам, иод, никель, фтор) стали добываться только во время войны, под влиянием происшедшей мобилизации промышленности.

Таблица III

Элементы, которые добываются в России

N, Al, Ba, H, W, Fe, Au, Ir, J, Ca, O, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Na, Ni, Os, Pt, Hg, Rh, Pb, Ag, S, C, P, F, Cl, Cr, Zn.

Так как Россия, по характеру своего хозяйства, по сложности своего государственного быта и по принадлежности своей, в отличие, например, от некоторых других больших территориальных единиц, какими являются Китай или Бразилия, к великим мировым державам, в действительности употребляет все химические элементы, которые добывает человечество, то мы должны признать, что около половины химических элементов, соединения 30 из них, привозятся к нам извне, а до этого года привозились соединения 34, т.е. значительно более половины.

Но эта картина станет еще более яркой, если мы обратим внимание на характер использования элементов, на количественную сторону дела. Использование очень многих из них чрезвычайно недостаточное – это видно как по небольшим количествам добываемых их минералов, так и по ввозу их соединений в Россию. Если мы исключим эти элементы (алюминий, барий, вольфрам, иод, кобальт, никель, свинец, серебро, кремний, сера, фтор, цинк, ртуть), то мы получим только 17 химических элементов, которые используются в России в количествах, хотя бы несколько отвечающих имеющимся в ней запасам. Это будет всего 27,8% всех утилизируемых сейчас человеком элементов.

Если бы мы постарались анализировать эти числа дальше и обратили бы внимание не на все соединения данных элементов, а на отдельные определенные их формы, то мы получили бы не менее печальную картину нашей косности и инертности. Так, сейчас в сплавах и чистом виде человек пользуется 29 химическими элементами в качестве металлов; из них в России сейчас с этой целью добывается 12–13 (железо, золото, медь, свинец, серебро, платина, цинк, иридий, никель, вольфрам, марганец, хром, ртуть), из них некоторые стали добываться только в связи с войной.

Несомненно, уже в ближайшие месяцы картина улучшится вследствие происходящей сейчас мобилизации промышленности. Несомненно, сейчас еще ряд элементов и их соединений войдут в круг нашей работы, как вошел иод или вольфрам. Но важно не временное их вхождение под влиянием тяжелых обстоятельств войны, – важно их удержание в технике нашей страны в мирное время. И здесь выступает новый, не принятый раньше во внимание фактор. Картина нашего хозяйства, государственного и частного, раскрывшаяся

перед русским обществом в связи с войной, не должна быть нами забыта. Те цифры – печальные, как вы видели, на которые я указывал, станут такими еще более, если мы посмотрим, насколько велика полезная энергия, получаемая нашим государством при утилизации нашего минерального царства, нашей государственной потенциальной энергии. В этом отношении война раскрыла перед нами тяжелую обстановку иноземного засилья. Государственная власть не явилась охраной в этом смысле, и при переводе наших богатств в полезную энергию главная часть этой последней уходила от нас и увеличивала силы нашего врага. Если бы мы пожелали с этой точки зрения пересмотреть наши цифры использованных химических элементов, мы бы увидели ясно указания на их фиктивность, на то, что картина, ими даваемая, слишком оптимистична, что получаемая полезная энергия шла не нам на пользу, уходила из нашей страны. Конечно, в таком сложном и деликатном деле дать точные цифры почти невозможно, но вывод общий едва ли может быть подвержен сомнению.

Я должен оговориться. Едва ли можно рассчитывать у нас поднять прочно и быстро дело промышленности и утилизации государственной потенциальной энергии без привлечения к нам стороннего капитала. Для этого мы слишком бедны нашей прошлой работой. Но влияние иностранного капитала должно быть регулировано государственной властью и из благодетельного не должно переходить в эксплуатацию. Как можно назвать иначе дело, когда, являясь монополистом, например, сырой платины в мире, мы ее изделия, из нашей же платины, ввозили из-за границы.

Эти вопросы, конечно, далеки от нас, но их нельзя было не коснуться, раз надо было выяснить степень использования имеющихся в России запасов энергии. Но ближе к задачам нашей работы как натуралистов и большее значение имеют другие данные, которые можно выразить в виде вопросов: имеем ли мы в своей стране в достаточных для практики количествах соединения тех химических элементов, которые не утилизируются в России из своего источника, или нет? И если имеем, то достаточно ли они изучены или требуют дальнейшего научного исследования?

Для 30 химических элементов, соединения которых у нас не добываются, и для 12, соединения коих добываются в недостаточном количестве, мы можем дать следующую таблицу (табл. IV).

Как видно из этих таблиц, я нигде не встречаюсь здесь с химическими элементами, нахождение скоплений которых в удобной для разработки форме не было бы вероятным, т. е. не заслуживало бы поисков с надеждой на успех. Пять элементов, по отношению к которым на первый взгляд дело обстоит наименее благоприятно, следующие: гелий, неон, калий, кобальт, никель; но и по отношению к ним всякий, знакомый с геологией и минералогией России, найдет целый ряд ясных указаний того, что дело здесь идет не об отсутствии этих элементов в России, а о нашем недостаточном о них знании...

И эта черта недостаточного знания пройдет еще дальше, скажется еще глубже, если только мы перейдем от химических элементов к отдельным их соединениям, к рудам. Здесь для каждого элемента мы найдем огромное недоделанное поле исследования. Я не буду останавливаться на многих, возьму один пример, остановлюсь на алюминии.

**Элементы, которые не добываются в России или добываются
в незначительном количестве**

	Общее число элемен- тов	Руды известны	Руды известны, но не изучены	Руды неизвестны, но вероятны
Не добываются	30	9 V, La, Li, As, Pd, Sb, Ti, Th, Ce	14 B, Br, Bi, Cd, Mo, Sn, Ra, Se, Sr, U, Zr, Ti, Ce, эманация радия	7 He, K, Ne, радиоактивные элементы
		Новые руды известны	Новые руды вероятны, но не изучены	Новые руды вероятны, но неизвестны
Добываются в незначи- тельном количестве	13	6 Ba, J, Hg, Si, S, F	5 Al, W, Pb, Ag, Zn	2 Co, Ni

Алюминий в виде своих соединений начал добываться человеком на самой заре его цивилизации, уже в неолитическую эпоху, а, может быть, и раньше; в виде металла он явился одним из триумфов химии XIX в. Его будущее огромно как в виде сплавов, так и в виде чистого металла. Его значение в связи с войной не меньше. Это один из наиболее доступных нам элементов, строителей земной коры, он по распространенности стоит на третьем месте, сейчас после кислорода и кремния. А между тем в России как будто нет руд на металлический алюминий. В действительности боксит в России никогда серьезно не искали, хотя существование его залежей чрезвычайно вероятно, чтобы не сказать более, месторождения корунда настоящим образом не разведаны, большие залежи алунита Закавказья очень плохо изучены, и даже наши глиняные богатства не выяснены. Глину привозят из-за границы. Всюду здесь недостает систематической полевой и еще более лабораторной работы, столь же, как полевая, необходимой для выяснения продуктов минерального царства.

То же самое мы встретим на каждом шагу и для других элементов. Мы не только недостаточно используем огромную потенциальную энергию минерального царства нашей страны, мы ее недостаточно знаем. А мы недостаточно знаем потому, что тратили ничтожные средства на получение этого знания.

Такое положение не может дольше продолжаться. Необходимо сейчас же энергично двинуть исследование той силы, которая заключается в недрах нашей страны. Такое исследование может идти только одним путем, путем планомерной, организованной работы и путем создания для этой цели специальных исследовательских институтов. Их создание представляется мне не менее необходимым для выхода из тяжелого положения в связи с войной, чем, например, создание еще более дорого стоящих дредноутов или сверхдредноутов. К тому же исследовательские институты явятся в конце концов не менее могучими орудиями защиты нашей страны, чем пушки или

снаряды. Можно создать все исследовательские институты, сделав одним сверхдредноутом меньше.

Я хочу сказать еще несколько слов. Не раз мне приходилось слышать, что мало одного знания или научного исследования, что для введения в жизнь какого-нибудь дела нужны и капиталы, и промышленное творчество, и хорошие условия общественной и государственной жизни. Если этого не будет, не будет и широкого использования, скажем, химических элементов в России, как бы хорошо и полно мы ни знали их свойства и их нахождение в России. Мне представляется в такой форме возражение неверным. Конечно, все, что указано в только что приведенном суждении, нужно, но, с другой стороны, если какие-нибудь минеральные залежи будут хорошо изучены и методы извлечения из них полезной энергии выработаны и все это будет известно широким кругам русского общества, то готовое к утилизации богатство долго не сможет лежать неиспользованным, как не будет на дороге долго лежать неохраняемая груда золота. Это закон жизни. Лежит то, что или скрыто, т. е. неизвестно, или что непонятно, т. е. недостаточно изучено. Перед нами как натуралистами поэтому стоят сейчас две задачи: надо сделать известным широким кругам то, что изучено, и изучить то, что не изучено. Конечно, перед нами как гражданами лежат и все прочие задачи, необходимые для перевода потенциальной энергии страны в энергию полезную, но работу граждан могут делать все, работу же натуралистов можем сделать только мы. Не может быть сомнения, что русские натуралисты разрешат ту задачу, которую налагает на них история, и что в ближайшее время будут изучены и будут использованы потенциальные силы минерального царства нашей страны в полном размере, а не в тех небольших долях, в каких они сейчас используются, ибо увеличение доли их полезной энергии есть одно из средств оплаты затрат войны, оплатить которые нам неизбежно придется.

ЗАМЕТКИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 20 мая 1909 г.)

«Известия Академии наук», 1909, т. 3, № 12, с. 821–832

I

К ИСТОРИИ РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ И ТАЛЛИЯ

После опубликования первой заметки о нахождении цезия, рубидия и таллия в полевых шпатах¹, мною и моими сотрудниками – Е.Д. Ревуцкой и А.А. Твалчрелидзе – были сделаны пробы над нахождением этих элементов в различных алюмосиликатах. Пробы велись указанным в предыдущей работе путем: вещество обрабатывалось или HF с H₂SO₄, или сплавлялось с Na₂CO₃, иногда с Li₂CO₃ или с CaCO₃ ± NH₄Cl; сплав обрабатывался HCl.

¹ В. Вернадский. «Изв. Акад. Наук», СПб., 1909, с. 163.

В довольно разведенном растворе данные элементы осаждались в виде хлорплатинатов, и последние исследовались спектроскопически, иногда непосредственно, иногда после разложения их муравьинокислым аммонием. Пока мы ограничивались только качественными пробами. Все реактивы были испробованы на чистоту в условиях опыта и не давали спектроскопических реакций на Cs, Rb, Tl.

Попутно исследовались на спектр в пламени Бунзеновской горелки все осадки и все порции химического разложения минерала. Очевидно, этим путем можно найти немногие элементы – Na, Li, K, Cs, Rb, Tl, In, Ga, Ba, Sr, Ca, Cu, Mn и притом, так как вводились Na, Li или Ca, дающие яркие спектры, то лишь в тех случаях, когда эти элементы присутствовали в заметных количествах. Найденные элементы указаны в таблице. Чрезвычайно характерно постоянное нахождение *марганца* в полевых шпатах, лепидолитах, циннвальдитах и, по-видимому, в мусковитах, легко открываемое по характерному спектру Mn и $MnCl_2$ или по характеру сплава минерала с Na_2CO_3 .

Все вещества были взяты для пробы по возможности однородными; в слюдах наблюдались иногда тонкие бурые или черноватые пленки включений или продуктов изменений, вполне удалить которые не представлялось возможным. Заметного влияния их присутствие или отсутствие на ясность спектроскопической картины не оказывало, почему, надо думать, что они не могут являться источником изучаемых элементов в спектроскопии слюд.

Нами были исследованы следующие тела:

І. Алюмосиликаты слюдяного ядра

	Cs	Rb	Tl	Li	Ca	Ba	Cu
<i>1. Полевые шпаты</i>							
Ортоклаз из Мурзинки	+	+	+				
» » Шайтанки	+	+	+				
» » Крюкова, Полтавская губ.	–	–	–	–	+		
» » Ильменских гор (пегматит)	–	+	–	+			
» » Ст.-Готарда (адуляр)	–	–	–	–		+	
» » Карлсбада	–	+ ²					
» » Эльбы	+	+					
Микроклин из Ильменских гор	+	+					
Альбит из Мурзинки	–	–	–	+			
<i>2. Слюды</i>							
Лепидолит из Мурзинки ³	+	+					
» » Липовки ³	+	+	+				
» » Шайтанки	+	+					
Аномит из Слюдянки ³	–	–	–				
Цинивальдит из Цинивальда ²	+	+	+				
» » Онона	+	+	+				

² Уже были найдены раньше Эрдманном, Шретером и др. – см. указания у *Вернадского*. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», 11, СПб., 1908, с. 88.

³ Содержит *хлор*.

	Cs	Rb	Tl	Li	Ca	Ba	Cu
Железистый циннвальдит ⁴ из Альтенберга	+	+	–				
Мусковит из Мурзинки ⁵	+	+	+	+			+ ⁶
3. Бериллы							
Аквамарин из Адунчилона	–	–	–				

II. Боралуомосиликаты

	Ca	Rb	Tl	Li
4. Турмалины				
Розовый турмалин из Липовки ⁷	–	–	–	+
Зеленый » » Липовки ⁷	+	+	–	+
Шерл (черный) из Шайтанки ⁷	–	–	–	+
» » » Липовки ⁷	–	–	–	+

Чрезвычайно характерно, что в шерле из Шайтанкии в зеленом турмалине из Липовки в больших навесках (до 10 г) А.А. Твалчрелидзе не мог найти калия.

Обращаясь к этой таблице, можно отметить следующие выводы:

1. Цезий и рубидий впервые найдены в следующих минералах⁸: Е.Д. Ревуцкой – в мусковите, А.А. Твалчрелидзе – в зеленом турмалине, мною – в железистом циннвальдите, микроклине и ортоклазе.

2. Таллий впервые найден: Е.Д. Ревуцкой в мусковите, мною в ортоклазе.

Помимо этих определенных алюмосиликатов, были исследованы на те же элементы следующие более сложные тела:

	Rb	Cs	Tl	Ba
1. Пегматит из Мурзинки	–	–	–	+
2. Риолит (основная масса) из Шемница	–	–	–	
3. Обсидиан из Липарских о-вов	–	–	–	
4. » » Арарата	+	+	–	
5. Пехштейн из Корбитда	+	+	–	
6. » » Мильтица	–	–	–	
7. Сордавалит из Сердоболя ⁹	–	–	–	+

Как видно из этого списка, были подвергнуты исследованию главным образом природные *стекла*. К сожалению, химический характер природных стекол до сих пор не обратил на себя должного внимания. Между тем стекла

⁴ Так называемый Rabenglimmer.

⁵ Опыт Е.Д. Ревуцкой. Мусковиты Мурзинки и окрестностей, самого различного парагенезиса, дают постоянно Rb, Cs и иногда Tl. Часть их происходит не из Мурзинки, но из Липовки или Шайтанки.

⁶ Нахождение меди заслуживает дальнейшего изучения. Получается спектр CuCl при изучении осадков от удаленных хлорплатинов.

⁷ Опыт А.А. Твалчрелидзе.

⁸ См. о распространении Cs и Rb. – В. Вернадский, «Тр. Геол. музея Акад. Наук», II, СПб., 1908, с. 85; Его же, «Иzv. Акад. Наук», СПб., 1909, с. 163.

⁹ Образец Петербургского университета, любезно предоставленный проф. П.А. Земятченским.

дайкового характера кажутся во многом аналогичными пегматитовым жилам и могут явиться таким же вмещителем редких элементов, каким служат в земной коре пегматитовые жилы. Уже эти первые пробы дали указания, заслуживающие внимания. Обсидиан из Арарата дал очень слабую реакцию на Cs и Rb, тогда как пехштейн из Корбитца (около Бушбада) дал резкие линии цезия и очень слабые линии рубидия. Такое необычное отношение между рубидием и цезием свойственно пегматитовым жилам⁹, и, действительно, пехштейн из Корбитца принадлежит к дайковым выделениям этого стекла. В настоящее время его не ломают около Корбитца, и изученный образец относится к началу XIX столетия, принадлежит к коллекции Фрейеслебена, хранящейся в Московском университете¹⁰. Но условия залегания пехштейна около Корбитца, где существуют и сейчас ломки порфира, ясно аналогичны ближайшим выходам пехштейна в Готтерштейне около Бушбада, где пехштейн проходит в виде мощной дайки в кварцевом порфире. Совершенно иной характер имеет выход пехштейна около Мильтица, не заключающего ни цезия, ни рубидия, открываемых в условиях опыта. Конечно, предположение о различии стекол дайкового характера от стекол чисто эффузивного типа – по своему химическому составу – требует дальнейшего подтверждения, и работа в этом направлении мною начата.

Нельзя не отметить резкой реакции на барий, даваемой другим стеклом – сордавалитом. Это своеобразное дайковое стекло, богатое фосфором, заслуживает тщательного химического исследования, ибо оно подобно некоторым типам пегматитовых жил¹¹ не содержит Cs и Rb.

Работа над стеклами продолжается.

II

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ТАЛЛИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Нахождение таллия, хотя бы и в небольших количествах, в двух таких обычных минералах, как ортоклаз и мусковит, указанное выше (с. 415–416), заставляет внимательнее отнестись к тем данным, какие мы имеем об области распространения этого, во многом загадочного, химического элемента.

Химический характер таллия очень различен. Отчасти таллий схож с металлами щелочной группы – K, Na, Li, Cs и Rb, отчасти с Ag и Pb. Соответственно с этим и в нахождении его в природе мы видим тесную зависимость его с Li, K и Ag, спутником которых является в природе таллий.

Однако история таллия далеко не определяется его сходством с этими элементами. В ней мы видим проявление каких-то новых, частью совершенно непонятных нам свойств этого металла (например, нахождение его в самородной вулканической сере). Иногда же он находится совместно с соединениями элементов, далекими от него по своим свойствам (например, Fe и Mn), но выпадающими в среде, заключающей таллий, и способными захватывать его соединения.

Уже отсюда ясно, что парагенезис таллия с другими элементами является очень сложным.

⁹ См. В. Вернадский. «Тр. Геол. музея», II, СПб., 1908, с. 89.

¹⁰ G. Fischer de Waldheim. Museum d'hist. nat. Univ. Mosc., III, М., 1827, р. 42.

¹¹ Ср. В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», II, 1908, с. 91.

При изучении *парагенезиса химических элементов* необходимо обращать внимание, во-первых, на первичные формы нахождения данного элемента и, во-вторых, на его вторичные выпадения, происшедшие вследствие химических процессов в верхней области выветривания. Но и среди первичных соединений каждого элемента надо, если возможно, отличать продукты метаморфизма, минералы промежуточной области земной коры, и первичные выделения глубинных пород, связанные с процессами, идущими в магмах. Только эти последние минералы являются первичными формами выделения данного элемента в земной коре, тогда как все другие представляют собой продукты их изменения.

Вместе с тем для определения истории данного элемента в земной коре мы должны различать: 1) соединения данного химического элемента и 2) примеси его, нередко ничтожные, в соединениях других элементов.

Таллий принадлежит к числу тех химических элементов, главная масса которых сосредоточена в виде примеси в соединениях других элементов.

Таллиевые минералы являются величайшей минералогической редкостью и *всегда вторичны*. Эти минералы принадлежат к двум классам минерального царства: 1) селенистым базам и 2) сульфосолям. При этом каждый из таллиевых минералов находится только в одном месторождении и представляет собой минералогическую редкость. Они всегда принадлежат к одной из новейших генераций месторождения, являются продуктом выветривания или вторичной переработки первичных соединений вблизи кислородной поверхности. Так, *лорандит* – $Tl_2As_2S_4$ – всегда находится на реальгаре¹², в Альхаре в Македонии, где сам реальгар выделился из водных растворов в осадочных отложениях. *Крукезит* – $(Cu, Ag, Tl)_2Se$ – известен только в одной местности, в Skrikerum в Швеции. Не совсем ясное определение его парагенезиса¹³ – известковые прожилки в серпентине – заставляет считать его продуктом вторичной переработки верхней части жильных месторождений (может быть, штокверка?). *Гетчинсонит* – сульфомышьяковистое соединение типа $(Tl, Cu, Ag)_2As_2S_3 \cdot PbAs_2S_4$ – встречен только в Биннентале¹⁴, среди прочих сульфосолей этого оригинального месторождения, явно вторичного по характеру своего парагенезиса.

Очевидно, не эти вторичные таллиевые минералы определяют его историю; главная масса таллия сосредоточена в виде ничтожной примеси к соединениям других элементов. Здесь надо различить два случая.

Во-первых, таллий может находиться в виде тонкой механической подмеси к чуждым ему минералам и, во-вторых, может входить в их состав в виде изоморфной подмеси. Очевидно, наибольшее значение в истории данного элемента имеет второй случай, ибо механические подмеси всегда имеют первоисточником какие-нибудь химические соединения данного элемента.

В механической подмеси таллий довольно распространен; в небольшом количестве он всюду находится в детритовых отложениях, наблюдался в пыли¹⁵, в дожде и граде (пыли)¹⁶, в пыли доменных печей, служащих для обработки

¹² J. Krenner. «Naturw. u. math. Berichte aus Ungarn», XII, B., 1895. S. 263.

¹³ О нем A. Nordenskiöld. Oefversigt af Sv. Ak. Handl., St., 1866, p. 365.

¹⁴ G. Prior. «Nature», 71, L., 1905, p. 534; G.F.H. Smiht a. G. Prior. «Min. Mag.», 14, 1907, p. 293.

¹⁵ W. Hartley. «Proceed. R. Soc.», 68, L. 1901, p. 99.

¹⁶ W. Hartley. I. c., 1901, p. 103.

железных и медных руд и т.д.¹⁷ Аналогично должно было бы быть нахождение таллия в водных растворах. Но характерно, что он не найден в воде океанов¹⁸, а наблюдался только в источниках, где, должно быть, иногда является одной из их первичных составных частей и служит спутником щелочных металлов (см. ниже).

Для выяснения истории таллия гораздо важнее нахождение его в виде изоморфной подмеси. Здесь таллий частью является изоморфным заместителем щелочных металлов, частью заместителем серебра и свинца. Для некоторых случаев мы не знаем точно характера замещения таллия. Надо иметь в виду, что нахождение таллия в виде изоморфной подмеси является иногда гадательным, и в действительности мы не знаем, в каком виде находится в данном соединении таллий.

Все месторождения таллия такого рода удобно разбить на три типа:

I. *Таллий является заместителем щелочных металлов – спутником Li, K, Cs и Rb.* Сюда относятся:

1. Алюмосиликаты: лепидолит (Рожен¹⁹, Шайтанка²⁰, Липовка²¹), цинцивальдит (Цинцивальд²¹, Онон²¹), мусковит (Мурзинка²²), ортоклаз (Мурзинка²¹, Шайтанка²¹).

2. Сульфаты: квасцы (о. Вулкано)²³.

3. Хлористые соединения: сильвин (Калуш²⁴), карналлит (Стассфурт²⁵, Калуш²⁵).

4. Водные растворы. Только так можно объяснить нахождение таллия в источниках, обычно заключающих Li, K, Rb, Cs. Спутником их является и таллий. Таллий найден до сих пор в немногих источниках – в Наугейме²⁶, Дюрренберге²⁷, Орб и Баварии²⁷, Карлсбаде²⁷, Пфедферсе в Швейцарии²⁸, но нахождение его в других чрезвычайно вероятно.

II. *Таллий как заместитель серебра и свинца.* Сюда относятся:

5. Селенистые и сернистые соединения: крукезит, указанный раньше, берцелианит (Skrikerum²⁹, Lehrbach³⁰, Cacheuta³¹), геокронит (Сала)³¹,

¹⁷ W. Hartley. I. c., 100, 104. Ср. W. Crookes, I. c., 1863, p. 174.

¹⁸ Было бы интересно испробовать на таллий морские конкреции марганцевых железных и бариевых соединений, захватывающие некоторые из тел, не открываемых прямо в морской воде. Не выпадает ли в них весь таллий морской воды? Ср. ниже вад.

¹⁹ A. Schrötter. «Sitzber. Wien. Akad.», 48, W., 1880. S. 735; Его же ib., L., W., 1864. S. 280–0,006% Tl.

²⁰ Мои опыты.

²¹ A. Schrötter. I. c., 1860; Его же ib., 1864, p. 283. Около 0,0065% Tl.

²² Опыты Е.Д. Ревуцкой.

²³ A. Cossa. «Comptes Rendus Acad. Sci.», 94. P., 1882, p. 458; Его же «Gazz. chim. ital.», 8., P., 1878, p. 235.

²⁴ J. Schramm. «Ann. Chem. u. Pharm.», 119, L., 1883, p. 377–376. В стассфуртском его нет. – См. Hammerbacher.

²⁵ F. Hammerbacher. «Ann. Chem. u. Pharm.», 176, L., 1876, p. 83.

²⁶ R. Böttger. «Ann. Chem. u. Pharm.», 127, 1863, S. 368; ib., 128, 1863, S. 242.

²⁷ E. Ludwig u. L. Mauthner, «Mineral. Mitthell.», II, W., 1880, S. 274.

²⁸ Найден Тредвеллем. Вода этого источника считается типично *вадозной*. См. R. Delkeskamp «Balneolog. Ztg.», 16, B., 1905, 5. Отт., с. 5 и сл.; Его же «Die Entstehung d. Mineralquelle», B., 1908. S. 20.

²⁹ A. Nordenskiöld. «Oefvers. Sv. Vet. Ac Handl.» 23. S. 1866, p. 364; De Gramont, I. c., 1895.

³⁰ A. de Gramont. «Bull. Soc. Miner. Fr.», 18, P., 1895, p. 340.

³¹ A. de Gramont. I. c., 1895, p. 314.

плумбостаннит (Huancané в Перу)³², френцелит (Guanajuato)³³.

6. Урановые соединения: урановая смоляная руда (Иоганнсгеоргенштадт)³⁴. Вероятнее всего, и здесь таллий связан со свинцом³⁵.

7. Самородные элементы. Только так можно объяснить нахождение таллия в сырой платине³⁶.

III. Химические условия нахождения таллия в данных минералах неясны.

8. Полисернистые тела – пирит и марказит. Вначале Крукс³⁷, открывший таллий в остатках от обработки пирита, предполагал, что таллий находится только в пиритах, заключающих медь, но это мнение уже тогда же вызвало правильные возражения³⁸. Позже Брейтгаупт³⁹ полагал, что таллий приновлен к марказитам, а не к пиритам. Однако и это неправильно. Вероятнее всего, можно объяснить нахождение таллия в пиритах и марказитах способностью этих тел выделять и удерживать различные металлы из их соединений. Для таллиевых солей такая способность пиритов экспериментально не изучена.

Месторождения пирита и марказита, заключающие таллий, чрезвычайно многочисленны. Так, он известен в колчедане из Раммельсберга⁴⁰, Испании⁴¹, Röras⁴², Altenhunden в Вестфалии⁴³, около Ruhrort⁴³, около Bingenkuhl (у Мейссена), около Theux Намюра, Филиппвилля в Бельгии⁴⁴, Alais (Gard) во Франции⁴¹, около Нанта⁴⁵, Штольберга около Аахена⁴¹, около Meggen'a в Suegerkabd⁴⁶, около Болеслава в Седлецкой губ.⁴⁷, в Боливии⁴⁸, Корнваллисе⁴⁹, около Дувра⁴⁹, в Стаффордшайре⁴⁹ и т.д. Этот список таллийсодержащих пиритов и марказитов далеко не полон, но уже из него ясно чрезвычайное распространение таллия в минералах этого ряда и нахождение его в пиритах и марказитах совершенно разного генетического характера. Можно даже выделить как отдельный минерал богатые таллием разновидности колчедана, вероятно таллиевый марказит; здесь количество Тl может достигать до 1%⁵⁰.

³² A. de Gramont. 1. c., 1895, p. 340.

³³ A. de Gramont. «Comptes Rendus Acad. Sci.», 120, P., 1895, p. 779.

³⁴ O. Vogel. «Ztschr. anorg. Chemie», V. L., 1894, S. 60.

³⁵ Может быть, в связь с этим надо поставить нахождение таллия в продажных гидратах уранила, см. C. Zimmermann, «Ann. Chem. u. Pharm.», 232, L., 1886, 300.

³⁶ Об этом см. H.N. Warren, «Chem. News», 55, L., 1887, p. 241. В природной платине обычен Pb и весьма возможно Ag. Об этом см. B. Вернадский. Опыт описат. минер., I, СПб., 1909, с. 210.

³⁷ W. Crookes. «Philos. Transactions», 153, L., 1863, p. 174.

³⁸ W.T. Roepfer. «Amer. Journ. of Sci.» (2), 35, 1864, 421.

³⁹ A. Breithaupt. Miner. Studien, L., 1866, S. 91–93.

⁴⁰ R. Bunsen. «Ann. Chem. u. Pharm.», 133, L., 1865, p. 108.

⁴¹ A. Lamy, 1. c., 1863; O. Vogel, 1. c., 1804, p. 60; T. Phipson, «Comptes Rendus Acad. Sci.», 78, P., 1874, p. 563.

⁴² O. Vogel, 1. c., 1894, p. 60; Фипсон (1. c., 1874) указывает в пиритах Норвегии.

⁴³ J.W. Gunning. «Arch. neerland. Sc. exactes et nat.», 3, H., 1868, p. 86 и сл.

⁴⁴ Guckelberger. «Ann. Chem. u. Pharm.», 142, L., 1867, S. 263.

⁴⁵ R. Böttger, ib., 128, L., 1863, S. 240; A. Lamy, «Ann. chim.», 67, P., 1863, 412.

⁴⁶ Carstanjen. «Journ. prakt. Chemie», 102, L., 1867, S. 65.

⁴⁷ И. Анмунов. «Журн. Руск. физ.-общ.» 28, СПб., 1896, 384 – до 0,532%.

⁴⁸ A. Lamy. «Ann. chim.», 67, P., 1863, p. 412–413.

⁴⁹ W. Hartley a., H. Ramage. «Journ. Chem. Soc.», 71, L., 1897, p. 546.

⁵⁰ A. Breithaupt, 1. c., 1866, p. 92.

9. Другой группой минералов, заключающих таллий, характер которого неясен, являются марганцевые соединения. Таллий открыт в псиломеланах (Спессарт)⁵¹, пиролюзитах⁵², современном ваде со дна Тихого океана⁵³. Наконец, большое количество таллия находится в буром порошокватом минерале, относительно богатым PbO_2 , найденным в Болеславе, Олькушского уезда, Седлецкой губернии во время экскурсии 1903 г. проф. Я. В. Самойловым, И.Ф. Сиома и мною. Минерал этот, по пробе Г.И. Касперовича, содержит таллий. Он был предварительно отнесен мною к группе ваккенродита. Судя по производящемуся исследованию его в химической лаборатории Геологического музея Академии Наук К.А. Ненадкевичем, он окажется новым членом ряда манганитов. Нахождение таллия в марганцовых соединениях легко может быть объяснено легкой осаждаемостью таллия из его растворов марганцовыми солями. Так, надмарганцовистое кали осаждаёт его целиком из водных растворов его солей. Получаемый бурый осадок представляет смесь разных соединений⁵⁴.

Наряду с нахождением таллия в составе этих соединений, может быть, объясняемом явлениями абсорбционного характера, мы имеем указания на нахождение его в составе других минералов, объяснить присутствие таллия в которых еще более трудно. Так, таллий указан в железном блеске из Sjögrube в Оребро в Швеции⁵⁵, в цинковой обманке⁵⁶ из многих местностей⁵⁷, в ортите из Арендала⁵⁸, барите из Meggen'a в Зигерланде⁵⁹, самородной сере из Вулкане⁶⁰, Испании, Сицилии⁶¹ и в некоторых других телах⁶¹.

Из этих минералов заслуживает особого внимания нахождение таллия в ортите, барите и сере, так как здесь трудно уловить возможность его нахождения на основании ныне известных нам свойств таллия. Для барита Карстанъен допускал существование Tl_2SO_4 , являвшегося, по его мнению, первоисточником и того таллия, который заключен в пиритах. Очень может быть, мы имеем здесь дело с захватом серноокислым барием таллия из раствора при осаждении его соединений, хотя возможны и другие объяснения. Так, например, может быть, Tl является здесь спутником щелочных металлов, ибо

⁵¹ O. Vogel. 1. с., 1894, p. 54.

⁵² Руда из неизвестной местности. T.L. Phipson. Chem. News», 32, L., 1876, p. 273–0,1% Tl. Еще больше в другой, см. Bishoff. «Ann. Chem. u. Pharm.», 129, L., 1864, 375.

⁵³ Renard a. Murray. Deep sea deposits, L., 1891 («Challenger Report»), p. 417 – анализ Джибсона.

⁵⁴ Carstanjen. 1. с., 1867, p. 136–138. Реакция заслуживает серьезного изучения. Карстанъен доказывает, что здесь Tl находится в двух степенях окисления, а Mn восстанавливается частью до MnO.

⁵⁵ L. IgeIström. «Zschr. Kryst.», 25, L., 1896, S. 94 – наблюдения Фоулера.

⁵⁶ Может быть, как спутник Pb или Ag?

⁵⁷ W. Crookes. «Journ. Chem. Soc.», 17, L., 1864, p. 115; W. Hartley a. H. Ramage, 1. с., 1897, p. 545.

⁵⁸ E. Linnemann. «Sitzber. Wien. Akad.», 93, W., 1886, p. 664. Линнеман в этой, опубликованной после его смерти неоконченной работе указывает для этого ортита еще Sn и «австрий», по его мнению, новый элемент. Он выделил чистый TlCl.

⁵⁹ Carstanjen. 1. с., 102, L., 1867, p. 69.

⁶⁰ W. Crookes. 1. с., 1863, p. 174; 1864, 115; A. Lamy, 1. с., 1863, p. 413.

⁶¹ Может быть, находится в вольфрамите. См. Naumann. Zirkel. Elemente d. Miner., L., 1901, p. 579. Вольфрамит и гюбнерит богаты редкими элементами (In, Sc и т.д.).

Li_2SO_4 , как известно, чрезвычайно обычен в гипсах. К сожалению, бариты спектроскопически не изучены. Возможно, однако, допустить таллий здесь как спутник свинца – изоморфную смесь Tl_3SO_4 с BaSO_4 . Вопрос требует исследования.

Еще более странным и мало понятным с точки зрения химии таллия является нахождение его в ортите и в самородной сере. В последнем случае приходится допустить существование каких-то летучих соединений таллия⁶².

Все эти отдельные указания требуют дальнейшей проверки и исследования.

Мне неизвестны указания на нахождение таллия в массивных горных породах; по-видимому, пробы давали отрицательные результаты, но уже из перечисленных минералов можно вывести с достаточной точностью характер тех минеральных тел, которые являются первичным источником таллия в земной коре.

Подобно цезию, таллий является элементом, характерным: 1) для *пегматитовых жил* гранитного типа; на это указывает нахождение его в ортоклазе, мусковите, лепидолите, урановой смоляной руде, ортите; 2) в *штокверках* гранитного типа – нахождение в циннвальдите, железистом циннвальдите, вольфрамите, 3) в жильных выделениях, сопровождающих кислые породы, – в барите (?), водных источниках, плюмбостанните, френцелите; 4) в вулканических породах, также, по-видимому, в связи с кислыми магмами – квасцы, сера.

Неясно нахождение его в пиритах, где он, может быть, является и первичным элементом, но вероятнее всего, он попадает туда в результате долгой истории, из продуктов выветривания. Точно так же вторичными являются марганцовистые соединения, содержащие Tl, сильвин, карналлит, отчасти водные источники, может быть, сера.

Общие выводы. На основании имеющегося очень неполного материала история таллия может быть представлена в следующих чертах. Из расплавленных кислых магм таллий частью концентрируется в виде алюмосиликатов слюдяного строения в пегматитовых жилах, штокверках, выделяется в виде летучих соединений. Реже он попадает в жилы, большей частью богатые селеном. Разрушением этих тел на земной поверхности таллий дает или 1) хлористые соединения, или 2) сернистые – простые и сложные или 3) ближе не определенные кислородные соединения, может быть, и сульфаты и манганиты.

Таллиевые соединения коры выветривания, таким образом, химически резко отличны от таллиевых соединений внутренних частей литосферы, причем в коре выветривания иногда выделяются чистые соединения таллия, совершенно неизвестные в глубоких слоях литосферы, где таллий исключительно рассеян в виде ничтожной изоморфной подмеси.

Все эти выводы, основанные на недостаточном материале, требуют дальнейшей опытной проверки.

⁶² На то же самое указывает нахождение Tl в возгонах извержения Везувия 1872 г. См. L. Palmieri, «Atti R. Accad. Sc. fis. e mathem.», V. 17, Nap., 1873, p. 25.

ЗАМЕТКИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

«Известия Академии наук», 1910, т. 5, № 14, с. 1129–1148.

III

НАБЛЮДЕНИЯ 1909–1910 г.

(Совместно с Е.Д. Ревуцкой и А.Л. Твалчрелидзе)¹

1. Наблюдения этого года были поставлены нами с целью изучения распространения в земной коре четырех элементов – цезия², рубидия², таллия² и, главным образом, индия. Однако, как видно из нижеследующего, попутно были сделаны наблюдения и получены некоторые результаты и по отношению к другим химическим элементам.

Указанные четыре элемента представляют много загадочного в своем распространении. На Земле они вовсе не являются редкими; три из них наблюдаются даже нередко в виде изоморфной подмеси своих соединений и даже известны в виде отдельных соединений – минералов. Только индий до сих пор найден лишь в состоянии микрокосмической смеси³. Но в этом состоянии и он является очень обычным земным телом. В то же самое время спектры этих элементов необыкновенно характерны и спектроскопические реакции чрезвычайно чувствительны.

А между тем ни один из этих элементов не найден нигде в планетном или звездных мирах⁴. Их нет на солнце; ни одна из многих тысяч спектральных линий, зарегистрированных для небесных светил, до сих пор не дала совпадения с известными нам линиями Cs, Rb, Tl, In. Причина этого явления нам непонятна, а можно было думать, что она должна сказаться или в характере распространения этих элементов в земной коре, или в их свойствах. До сих пор эта задача стоит перед нами неразрешенной и не выяснилась из работы отчетного года⁵.

2. Исследования над распространением элементов велись с помощью спектроскопа. Первые работы прошлого года велись в пламени бунзеновской горелки, но для индия пришлось применить более чувствительные приемы. Мы сделали ряд проб различного получения спектров – путем искры между электродами из минералов (по методу, развитому де Грамоном), с газовым

¹ Все наблюдения делались нами совместно или втроем, или мной и одним из моих помощников. При работе с искрой измерения делались втроем, в других случаях мною одним. Таблицы составлялись частью мною и Е.Д. Ревуцкой, частью одной Е.Д. Ревуцкой.

² См. «Заметки...», I, II; «Тр. Геол. музея Акад. наук», 1908, с. 85 (с. 417–422 наст. издания).

³ См. В. Вернадский. Парагенезис химических элементов в земной коре (с. 390–406 наст. издания).

⁴ Следы рубидия найдены в метеоритах. См. W. Hartley a. H. Ramage. «Astrophys. Journ.», 9, Ch., 1899, p. 223; L.E. Jewell, ib., p. 230.

⁵ Отсутствие таллия на Солнце объяснялось Никлесом тем, что его спектральные линии погашаются Na. См. J. Niclès. «Comptes Rendus Acad. Sci.», 58, P., 1864, p. 132. Такое объяснение едва ли теперь может быть принято, так как методы астрофизики за последние 40 лет достигли большого совершенства.

пламенем с разбрасывателями разного рода (Бекманна и др.) и т.д., но в конце концов остановились на двух приемах: 1) на исследовании спектра искры между растворами в трубочках Лекок де Буабодрана и других и 2) на исследовании минералов и твердых, порошковатых, выделенных из них осадков в газо-кислородном пламени. В конце концов большинство наших наблюдений сделано этим последним приемом, оказавшимся наиболее удобным для наших целей.

При получении спектров электрической искры в растворах солей, выделенных из минерала, мы встретились со специальным неудобством по отношению к индию. Платиновые проволоки очень быстро «заражались» индием и давали спектр индия, даже после продолжительных промывок электродов⁶. Это явление наблюдалось не только по отношению к электродам в растворах чистых солей индия, но и в осадках минералов, содержавших индий, например, в растворах, полученных из цинковых обманок.

Кажется, это явление не было подмечено для индия, но наблюдалось уже давно для лития. Для лития оно выражено еще резче. Платиновые проволоки не могут быть очищены от спектра Li ни многократным кипячением в воде и в кислотах, ни механической чисткой и дают линии Li долгое время спустя после того, как ими пользовались для получения спектра в растворе, заключающем литий. Настоящего объяснения этому явлению нет; говорят о «растворе» Li в платине, может быть, Li дает с Pt какое-то соединение⁷. Эти явления заслуживают тем большего внимания, что иногда проволока, уже не дававшая спектра Li, при новом смачивании чистой водой, кислотой или раствором, не дававшим линий Li, вдруг начинала вновь давать спектральные линии Li (главным образом α , причем выяснить причину временной приостановки спектроскопической реакции на Li нам не удалось⁸.

3. Эти свойства индия заставили нас оставить в стороне метод искры и перейти к другим приемам исследования спектральных линий индия, без введения в них накаленной платины.

Мы остановились на спектрах кислородно-газового пламени, впервые примененных к изучению минералов Фогелем⁹, Гартлеем и Рамаджем¹⁰. Спектры кислородно-газового пламени по богатству линий приближаются к спектрам искры, и в то же время они отличаются от них тем, что вводят немного посторонних линий. Такими являются лишь линии светильного газа (Свановский спектр) и линии тех тел, в которые мы помещали исследуемое нами веществ-

⁶ Не исключена возможность поглощения In стеклом. Этому явления мы не исследовали, так как оно отводило нас далеко от нашей задачи.

⁷ См. старинные любопытные наблюдения Йенча о действии солей Li на платину: *Ienzsch.* «Ann. Phys.», 104, L., 1857, p. 106.

⁸ Эти «заражения» платины Li и In заставляют очень осторожно относиться к доказательству образования Li из других элементов, раз это доказательство основывается только на одном его спектре.

⁹ *O. Vogel.* «Zschr. anorg. Chem.», V, Hamb. u. L., 1894, p. 42.

¹⁰ *W. Hartley.* «Philos. Transact. R. Soc.», 185, L., 1895, p. 161; Его же «Journal a. transact, chem. soc.», 79, L., 1901, p. 61; *H. Ramage.* «Proceed. R. Soc.», 70, L., 1902, p. 303. Первые применения этого пламени для исследования минералов были сделаны, кажется, еще в 1840-х годах Брюстером, исследовавшим криолит.— См. *D. Brewster.* «Proceed. R. Soc. of Edinb.», VI, Ed., 1869, p. 146.

тво. Большое неудобство, которое представляет спектр электродов или воздуха в спектроскопии искры, здесь совершенно исчезает. Согласно задачам, стоявшим перед нами, мы могли совершенно оставить в стороне Свановский спектр, который давно уже был хорошо изучен для газо-кислородного пламени¹¹. При внимательном регулировании горелки линии этого спектра могли быть сделаны совсем невидными и не мешали работе. Ввиду этого мы оставили в стороне кислородно-водородный спектр, применявшийся главным образом Гартлеем, так как при широком распространении в обиходе бомб с кислородом работа с кислородно-газовым пламенем для наших лабораторий более доступна: в то же самое время техника этих работ совершенно безопасна¹².

Как держалки минералов мы сперва употребляли спайные осколки дистена, предложенные Гартлеем. Подобно изученным и им образцам, дистен из уральских золотоносных россыпей давал нам спектр Na и Li. Позже мы перешли к фильтрам Шлейхера, которые, кроме Na, давали иногда линии Ca, реже K и Li.

4. Гартлей, Фогель и многие последние исследователи минералов, например в последнее время Юрбен и его ученики¹³, работали главным образом с помощью фотографирования спектров. Несомненно, этот метод представляет огромные удобства, и разработка его в применении к спектроскопии минералов заслуживает большого внимания. Помимо быстроты и интенсивности работы, нельзя не отметить, что особенно исследование ультрафиолетовой части спектров удобно в пламени, нами выбранном для работы, так как Свановский спектр в ультрафиолетовой части пламени почти исчезает и, во всяком случае, незначителен.

Однако нельзя закрывать глаза на большие неудобства этого метода вследствие его излишней чувствительности. При фотографировании спектров выдержка должна быть очень продолжительна; в опытах Гартлея она продолжалась не менее получаса и доходила до часа. Только этим путем удавалось доказать существование в спектре линий, не видных глазу.

При такой продолжительности выдержки, в пыльном воздухе лаборатории, особенно лаборатории, в которой и раньше происходила работа над спектроскопическим составом тел, возможны разные случайности. В спектре могут быть открыты линии, принадлежащие не данному телу, а пылинкам, носящимся в воздухе, может быть, оставшимся от предыдущих опытов. Это не является простым предположением. Сам Гартлей указывал на посторонний источник Ca, который он открывал иногда в фотографии своих спектров. Каждый работавший со спектроскопом знает, как трудно избавиться от желтых линий Na, происходящих от пыли, носящейся в воздухе. Нами был сделан опыт над спектром пламени в комнате, где на расстоянии двух шагов от пламени ссыпался порошок лепидолита; в пламени мгновенно появлялись быстро гаснувшие линии K и Li.

¹¹ *W. Hartley*. l. c., p. 171.

¹² Некоторым неудобством является меньшая изученность спектра простых тел для кислородно-газового, чем для кислородно-водородного пламени. Но эти спектры очень сходны. Можно пользоваться совершенно безопасно таблицами Гартлея для спектров кислородно-водородного пламени и при анализе спектров кислородно-газового.

¹³ *G. Urbain y. A. de Campo y. Clair*. «Scal Revista Acad. Cienc. Madrid», 8, М., 1909, p. 49 и сл.

При обычной нашей работе со спектроскопом в пламени временами мелькали быстро исчезающие линии, отвечавшие тем или иным элементам (особенно часто Li): мы не принимали эти линии в расчет, если только эти элементы не могли вызывать их в данном веществе произвольно или многократно в разные дни. В результатах Гартлея, основанных на фотографировании спектров, к сожалению, нет указаний, какие меры предосторожности он принимал против неизбежно пыльного и зараженного остатками предыдущих опытов воздуха лаборатории. Тем более, что сильный ток паяльной лампы, спектр которой исследуется, должен вызывать значительное движение воздуха комнаты через горящее пламя.

5. Для своих опытов мы употребляли два спектроскопа. Для быстрых работ нам служил старый обычный лабораторный спектроскоп Шмидта и Генча в Берлине, дававший отчетливый и отличный спектр, очень удобный для быстрой ориентировки. К сожалению, этот спектр, очень точный для красной и фиолетовой части, оказывался недостаточно чувствительным для зеленой части, где с линией Tl в нем почти сливались яркие зеленые линии K и Mn, характерные для кислородно-газового пламени.

Для текущей работы, однако, мы пользовались не этим прибором, а спектроскопом А. Хильгера в Лондоне, снабженным барабаном, позволяющим отсчитывать прямо длину волны. Проверка этого прибора, установленного на спектре гелия и нескольких наиболее ярких линиях элементов K, Rb, Cs, Tl, In, позволила убедиться в большой его точности. Однако все-таки мы получали постоянно величины меньшие против обычных, достигавшие, впрочем, 0,1–0,2 μ . При работе этим прибором мы или производили непосредственные измерения, или устанавливали сигнал (освещенный носик иглы) на длину волны линии данного элемента и затем искали ее на указанном месте. В случае сомнения при измерениях мы проверяли существование данной линии установкой сигнала на точно измеренную длину волны данной спектральной линии.

Отсчеты делались мною, кроме тех случаев, когда мы производили измерения неизвестного нам спектра или при работе со спектром искры. Здесь отсчеты производились нами тремя и бралась средняя величина. Отсчеты отдельных наблюдателей совпадали хорошо, до 0,3–0,4 μ , даже для линий малой яркости. Обычно же разность между числами отдельных наблюдателей не превышала 0,2 μ .

Из богатого спектра данного тела мы в редких случаях измеряли все линии. Лишь в начале наших опытов мы производили эту работу. В спектре искры мы измеряли линии определенных его участков, где ожидали встретить характерные линии Cs, Rb, Tl, In или других элементов, присутствие которых в данном теле нас интересовало. В спектре пламени, кроме характерных для изучаемого элемента линий, измерялись яркие или резкие линии, казавшиеся новыми или неизвестными нам на основании ранее изученных спектров минералов.

Несомненно, при этом были неизбежные пропуски. Но уже и теперь мы имеем целый ряд линий, которые мы не можем определить и которые требуют дальнейшего изучения. К сожалению, спектр большинства элементов в кислородно-газовом пламени не изучен¹⁴.

¹⁴Этот столь удобный для минералогических и химических работ метод не вошел даже в лучшие практические руководства, например руководства Форманека или Ландольта. См. *I. Formanek. Die qualitative Spectralanalyse, B., 1905; Landolt. Spectrum Analysis, N. Y., 1907.*

6. Удобство данного приема исследования заключается в том, что можно изучать большинство тел *без всяких предварительных химических обработок*. Даже многие алюмосиликаты (например, слюды) дают этим путем яркий и характерный спектр Rb и Cs, а иногда Tl открывают этим путем без всякой обработки минерала в одну-две минуты. В некоторых случаях спектр такого характера может служить резкой диагностической реакцией, например, этим путем сразу можно отличить хлорит от слюды. Для хлорита получаются многочисленные линии Mg или Fe и отсутствуют щелочи, для слюд получается характерный спектр K и Na, иногда Li, Cs, Rb. Мы пробовали без предварительной обработки всякий минерал, нами изучавшийся. Но в очень многих случаях приходилось минерал обрабатывать тем или иным способом, причем иногда мы разлагали его, применяясь к свойствам изучаемых элементов, например выделяли хлороплатинаты или кремнемолибденовые соединения для Cs, Rb, Tl, действовали H_2S в уксуснокислом растворе или изучали осадки от NH_3 для In и т.д. В целом ряде случаев мы исследовали разнообразные промежуточные продукты химических осаджений. Нередко мы пользовались обычными приемами химического исследования, например сплавляли с Na_2CO_3 (иногда с Li_2CO_3) и изучали SiO_2 , осадок от NH_3 и т.д. В одном из следующих отчетов я надеюсь еще раз вернуться к частностям этих методов, так как было бы желательнее выработать общий прием спектрального химического исследования минералов применительно к редким, мало изученным элементам.

7. В табл. 1 и 2 помещены результаты наших работ. При этом мы помещаем только те элементы, существование которых доказано. Для элементов мы всегда считали их присутствие доказанным, когда удавалось констатировать наиболее яркие линии, по возможности несколько¹⁵.

Мы не приводим очень многочисленных линий, которые нам не удалось констатировать точно или выяснить их химический характер. К этому я надеюсь вернуться впоследствии. Очень возможно, что многие из этих линий соответствуют элементам, уже констатированным в данном теле на основании других линий. Очень возможно, что мы имеем дело со спектрами комплексов элементов. В одном случае (для CaF_2) это удалось доказать. Возможно, что этим последним обуславливается сложность некоторых спектров почв или бокситов. Но и за всем этим остается несколько линий, вероятно, иного характера. К сожалению, до сих пор не удается вполне точно выяснить их характер и длину волны.

Чрезвычайно затрудняет работу малая изученность спектров многих элементов в кислородно-газовом пламени, например спектров Ti, V, элементов иттро-церовой группы. Можно будет разобраться в спектрах минералов лишь после изучения спектра этих тел.

Некоторые отрицательные результаты для тел, характеризующихся только линиями в фиолетовом конце спектра, должны быть приняты с осторожностью, так как чувствительность нашего аппарата в этой части спектра невелика.

¹⁵ Для Rb мы очень редко пользовались красными $\gamma - \sigma$, выходившими большей частью за пределы видимости нашего спектра, а искали $\alpha - \beta$, фиолетовые, причем считали доказанным присутствие Rb, когда, по крайней мере, они являлись обе. Для Tl большей частью удавалось констатировать только одну зеленую α .

Некоторые элементы, как барий и бор, открываются употребленными нами методами очень трудно. Очень возможно, что это зависит от необходимости разрушения сложных комплексов в твердом состоянии. Отрицательные результаты по отношению к этим элементам должны быть приняты особенно осторожно.

8. Полученные результаты сведены в табл. 1, 2. К ним даны разъяснения в особых примечаниях.

В этих таблицах знак + означает, что данный элемент несомненно констатирован; +? обозначает, что он констатирован, но реакцию на него нельзя было получить всегда, по желанию; знак ? указывает, что при констатировании элемента осталось сомнение; минус (-) обозначает невозможность найти данный элемент в условиях опыта.

9. Работа, конечно, только что начата. *Некоторые результаты ее могут быть здесь кратко перечислены.*

1. Индий найден нами в ранее неизвестных случаях: в цинковых обманках из Нерчинска, Садонского рудника, Питкаранты, Катаррского рудника, Фроловского рудника, Благовещенского рудника, Нагольного кряжа; в пирротине из Башмаковского рудника, в франклините из Спарты; в родоните из Шабров; в β -пальгорските из Кадаинского рудника, железистом циннвальдите из Крупки (требует подтверждения); флогопите из Паргаса (требует подтверждения); манганотанталите из Пильбарра; оннеродите из Ильменских гор; самарските оттуда же; гюбнерите из Баевки; вольфрамите с Алтая (требует подтверждения); алуните из Сольфатары; вулканической брекчии из Рандека.

2. Таллий найден впервые: в самородном висмуте из Шнееберга; сфалерите из Питкаранты и Благовещенского рудника; боксите из Линууда; железистом циннвальдите из Крупки; флогопите из Канады, Паргаса. Я оставляю в стороне сомнительные случаи. Нельзя не отметить, что частое нахождения таллия в цинковых обманках, подтвержденное в двух случаях, неясно с точки зрения химических свойств этого элемента, как мною было уже раньше указано¹⁶. Может быть, Tl здесь является спутником Ag, довольно обычного в цинковых обманках, но тогда его количество соизмеримо со следами Ag, находимыми в цинковых обманках. В флогопитах он, очевидно, является спутником K, подобно нахождению его в мусковитах, лепидолитах и циннвальдитах. Совершенно неясно его нахождение в самородном висмуте.

3. Рубидий найден нами впервые: в железистом циннвальдите из Крупки, циннвальдите из Баевки, мусковите из Соколовой Горы, Бердянского уезда, Цирковщизны, Карповки, Еланчика, биотите Ильменских гор, флогопите Канады, Паргаса, эрратических валунов около Москвы (Олонецкой губ.?), лепидомелане Ильменских гор. Этим только доказывается его широкое распространение в самых разнообразных слюдах, причем он наблюдается и в слюдах, непосредственно выделяющихся из магмы¹⁷. В слюдах рубидий обычно дает более резкие спектроскопические реакции, чем цезий.

4. Цезий найден нами впервые: в железистом циннвальдите из Крупки; в циннвальдите из Баевки; в мусковите из Бердянского уезда Таврической губ.,

¹⁶ В. Вернадский. «Заметки», I.

¹⁷ См. В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», II, СПб., 1908, стр. 88.

Еланчика в Ильменских горах; в флогопите из Онтарио: Паргаса, валунов окрестности Москвы (Олонецкой губ.?). в воде из торфа в Мытищах; в вулканической брекчии из Рандекской маары в Швабском Альбе. Резкая реакция на цезий в этой породе заслуживает особого внимания. Генезис пород этих диатрем до сих пор неясен; я надеюсь позже вернуться к некоторым другим ее свойствам, тоже пока не отмеченным в литературе. Богатство цезием резко отличает ее от всех, до сих пор исследованных пород. Туф этот богат CaCO_3 . Рубидий в нем спектроскопически с несомненностью не открыт.

5. Галлий найден в циннвальдите из Баевки, в флогопите из Онтарио. Условия открытия галлия были в нашей постановке опытов неблагоприятные.

6. Бор найден с несомненностью в продуктах грязевой сопки около Маразов извержения 1895 г., и указания на него замечены в сопке около Нирано в Модене извержения 1897 г. По-видимому, бор является общим признаком выделения грязевых вулканов¹⁸.

7. В стеклах получились ясные указания на нахождение металлов. В дайке сордавалита найден висмут. Эти находения заставляют внимательнее отнестись к гипотезе о существовании аналогии между пегматитовыми жилами и дайками стекол.

По-видимому, между стеклами и продуктами жил конкреционного характера также есть более близкая аналогия, чем можно думать. На это указывает состав стекла извержения Везувия: в нем найдены медь и свинец – два металла, известных и в виде фумарольных продуктов того же извержения. Спектроскопическое исследование стекол поставлено нами на очередь.

8. Для продуктов фумарол извержения Везувия 1906 г. констатирован спектроскопически фтористый кальций; может быть, он находится в них в виде флюорита, но не исключена возможность и других тел, которые при разложении дают этот комплекс элементов. Находка эта любопытна в том отношении, что она указывает аналогю Везувия с загадочными выделениями туфов Кампании, богатых флюоритом. Как известно, на основании отсутствия флюорита в продуктах извержения Везувия и Флегрейских полей А. Скакки отделял от них своеобразные туфы Кампании (см. ниже).

9. Слюда этих последних туфов спектроскопически оказалась резко отличной от других слюд (богата Са) и заслуживает исследования, тем более, что и генезис ее неясен.

10. Спектр почв оказался крайне сложным. Конечно, нельзя делать заключения по двум опытам, но надо отметить, что спектр исследованных чернозема и лесной земли неодинаков.

Эти выводы, сделанные среди продолжающейся работы, очевидно, имеют значение лишь временное. Работа продолжается, и в отчете следующего года ко многим явлениям придется нам вернуться еще раз.

¹⁸ В. Вернадский и С. Попов. «Zschr. prakt. Geol.», В., 1902, S. 79. Для Таманских сопки см. еще Э. Штеберг. «Изв. Кавк. отд. Геогр. общ.», 20, 1909, с. 9.

Таблица 1

Минералы	Cu	Li	K	Rb	Tl	Bi	Mn	In	Ca	Ga	Fe	Zn	Na	Ba	Cs	Mg	Sr	Pb	B
<i>I. Самородные элементы</i>																			
1. Самородная медь, Урал	+																		
2. Графит, Джимара, Терская область		+	+			+													
3. Самородный висмут, Шнееберг, Саксония		+					+												
<i>II. Сернистые соединения</i>																			
4. Сфалерит, Нерчинск		+					+	+		-									
5. Сфалерит, Зырянск, Алтай	+						+	-		-									
6. Мармагит, Садонский рудник, Терская область							+	+											
7. Сфалерит, Питканганга, Финляндия	+				+														
8. » Кагарский рудник, Елизаветпольск. губ.	+						+	+					+						
9. » Герюсы, Елизаветпольск. губ.	+						+	+					+						
10. Мармагит, Фроловский рудник, Урал							+	+											
11. » Благовещенский рудник, Сысертский округ, Урал							+	+											
12. Сфалерит, Нагольный кряж, Обл. Войска Донского								+		-									
13. Галенит, оттуда же																			
14. Халькозит, Васильевский рудник, Урал	+																		
15. Пирротит, Боденмайс, Бавария																			
16. Пирротит, Башмаковский рудник, Урал								+											
17. Пирит, Соймановский рудник, Урал	+																		
18. Марказит, Старый Олькуш, Польша	+																		
<i>III. Окислы</i>																			
19. Пирролизит, Ргани, Чиатури, Кутаисская губ.		+					+							+					
<i>IV. Гидраты</i>																			
20. Боксит, Linwood, Georgia		+							+										

Таблица 1 (окончание)

Минералы	Cu	Li	K	Rb	Tl	Bi	Mn	In	Ca	Ga	Fe	Zn	Na	Ba	Cs	Mg	Sr	Pb	B
42. Мусковит, Ильменские горы		+	+	+	+?								+		+?				
43. » Еланчик, Ильменские горы		+	+	+	-				+				+		+				
44. Биотит, Ильменские горы		+	+	+	-		+						+		-				
45. Флогопит, неизвестной местности		+	+	+	+		+						+		+				
46. » гр. Burgess, Канада		+	+	+	+		+			+			+		+				
47. » Landudawn, Онтарио		+	+	+	+		+	+?					+		+				
48. » Паргас, Финляндия		+	+	+	+?		+				+		+		+				
49. » Валуны из дилловияльных глин, Москва		+	+	+	-		+		+?				+	?	+				
50. Лепидомелан, Ильменские горы		+	+	+	?								+	?	+				
51. Эллахерит, Пфитч, Тироль		+	+	+	+?								+		+				
52. Белая слюда, Ночери, Италия		+	+	+					+				+		+				
53. Пинит, Weisser Andreas, ок. Aue, Саксония		+	+	+					+				+		+				
54. Воровьевит, Забайкалье		+	+		-								+		+				
55. Пеликанит, Глуховцы, Киевск. губ. Цеолилы		+	+	?									+		+				
56. Натролит, Гренландия													+						
57. Мезолит (антримолит), Belleu Castle, Ирландия									+				+						
58. Альбит, валуны, окрестности Москвы		+	+										+						
59. Петалит, Сан-Пиетро, Эльба		+	-										+		+				
60. Лейцит, Везувий Прениты				+	+?														
61. Пренит, Фасса, Тироль		+											+						
62. » Niederkirchen, долина Нагэ, Германия Хлориты		+		-	-				+				+						
63. Хлорит, Урал		-	+						+				+						
64. Лейхтенбергит, Урал Стекла									+				+						
65. Стекло, Везувий		+	+		-		+		+?		+?		+						+
66. Сордалалит, Боденмайс, Бавария		+	+						+?				+						
67. » Сердоболь, Финляндия		+	+		-	+			+				+						-

Таблица 2

Комплексы минералов	Cu	Li	K	Rb	Tl	Bi	Mn	In	Ca	Ga	Fe	Zn	Na	Ba	Cs	Mg	Sr	Pb	B	CaF ₂
<i>1. Возгоны и выцветы солей</i>																				
1. Фумаролы Везувия, 1906 г.	+	+	+						+		+		+						+	+
2. Сопка близ Маразов, Шемахинского уезда, 1895	+	+	+						+		+		+						+	
3. Сопка близ Нирано, Италия, 1891	+								+				+						+	
<i>2. Выделения из водных растворов</i>																				
4. Соли из бассейна соффиони в Лардерелло, Италия, 1897	+	+	+						+				+						+	
5. Соли из источника Ессентуки, № 1, 1909	+	+	+						+				+	+						
6. Соли из буровой № 51, Минеральные воды, Кавказ, 1909	+	+	+					?	+				+							
7. Выяжка целочей (хлорплатинаты и хлористые соли) из торфа, Мытищи, Московская губ., 1909			+	?	-				+				+							
<i>3. Почвы</i>																				
8. Чернозем, Бугурусланский уезд, Самарская губ., хут. Ключевка	+	+	+						+		+		+							
9. Лесная почва, Новосильский уезд, Тульская губ.	+	+	+		-		+				+		+							
<i>4. Породы</i>																				
10. Вулканческий туф. Ночера, Италия	+	+	+						+		+		+							
11. » » Fosa Lupaga, Ночера	+	+	+	+					+		+		+		+					
12. Вулканческая брекчия, диатрема, Randeck Maag, Швабский Альб	+	+	+	+	+			+	+		+		+							
13. Кимберлит, Jägerfontein, Южн. Африка	+	+	+						+				+							
14. » De Beers, там же	+	+	+						+				+							

2. *Графит*. К и Li, очевидно, происходят от механических подмесей породы.
3. *Самородный висмут*. Tl находится и в продажном висмуте¹⁹. Li мог попасть из породы, от которой нельзя было отделить минерал.
4. *Сфалерит* из Нерчинска. Li и Ca, может быть, из породы.
5. *Сфалерит* из Зырянска. Индий в сфалерите из Зырянска был найден Фритче²⁰. Нам не удалось его обнаружить.
6. *Марматит* из Садовского рудника. Эта цинковая обманка дает самый сильный индиевый спектр из всех цинковых обманок, нами исследованных. Достаточно было внести кусочки этого минерала в кислородно-газовое пламя для получения ярких линий α - β индия. При этом никаких других линий эта цинковая обманка большей частью не дает.
7. *Сфалерит* из Питкаранты. In дает обе линии – α и β . Tl очень ярк. Нахождение Tl в этой и некоторых других цинковых обманках (например, из Благовещенского рудника), подтверждающая прежние наблюдения, является неясным с точки зрения химического характера этого элемента²¹.
8. *Сфалерит* из Катарского рудника, Зангезурского уезда. При истирании порошок выделяет сильный запах H₂S, так что Ca, может быть, содержится в виде CaS.
9. *Сфалерит* из Герюсов, Елисаветпольской губ. И этот другой сфалерит из Елисаветпольской губ. дает спектр Ca и сильно выделяет H₂S при истирании.
10. *Марматит*, Фроловский рудник. Линия In только α и слабая.
11. *Марматит*, Благовещенский рудник. Обе линии In. Ясный Tl.
20. *Боксит* из Linwood. Таллий выражен очень слабо. В некоторых кусках его увидеть не удалось. По-видимому, среди многочисленных, ближе не определенных линий спектра боксита есть линии, близкие к линиям ванадия и титана, но спектр этих элементов в кислородно-газовом пламени не изучен. Таллий является спутником К?
21. *Боксит* из Velleveugas. И здесь среди неопределенных линий есть линии, близкие к Tl (435,6; 536,7 и т.д.), но окончательно утверждать этого нельзя.
22. *Лимонит*, Чиагури. От Н.И. Сургунова, из месторождения марганцевой руды. Спектроскопическая реакция на Mn и Ba – без предварительного обогащения ими осадков – мало чувствительна.
23. *Франклинит*. Индий открывается с трудом, после отделения от Mn и Zn.
24. *Родонит*. Индий открыт как в спектре искры, так и в газо-кислородном пламени. Требуется предварительного обогащения. Спектроскопическая реакция на Cu ясная. Некоторые линии близки к Co, но эта реакция требует подтверждения (линии искры 457,8; 479,2). Точно так же и некоторые признаки Ni не могут считаться доказанными (линия в кислородно-газовом пламени – 568,0, яркости III, 515,6 той же яркости).
27. *β -пальгорскит*. Нахождение In в β -пальгорските из Кадаинского рудника ставит вопрос о его происхождении. Можно было бы думать, что он попал туда из цинковой обманки. К сожалению, цинковая обманка из Кадаинского рудника представляет минералогическую редкость, и я не мог ее найти в доступных мне музеях. Каламин из этого рудника не дает спектроскопически In в условиях нашего опыта. Цинковые обманки из Нерчинского округа содержат In. β -пальгорскит даст некоторые линии, близкие к ванадию. Таковы 437,7 и 439,6, но они близки и к линиям Свановского спектра. Вопрос требует разработки.

¹⁹ W.N. Hartley. «Transact. R. Soc.», 185, L., 1895, p. 169. [Добавл. В.И. Вернадского] Tl в продажном висмуте отмечен уже в «Herapath. Pharmac. Journ. Trans.», IV, 1863, 302. («Jahresber.», 1863, 236, 249, 687).

²⁰ B. v. Cotta. Der Altai, L., 1871, S. 273.

²¹ См. В. Вернадский. «Заметки...». I–II. (с. 421 наст. издания).

28–29. *Циннвальдит*. Таллий, найденный в циннвальдитах из Циннвальда и Онона²², не был найден в железистом циннвальдите из Альтенберга. Цезий и рубидий, по-видимому, находятся в циннвальдитах всегда. Любопытна ясная линия галлия (α) в циннвальдите из Баевки. Она лежит в части спектра, очень мало чувствительной для нашего прибора, поэтому ее констатирование имеет значение, так как, вероятно, указывает на заметные следы галлия. Галлий в циннвальдите был уже найден Гартлеем и Рамаджем²³.

30–32. *Лепидолит*. В кислородно-газовом пламени лепидолит дает сразу характерные линии Cs, Rb, Tl и не требует никакой предварительной обработки, нередко очень неприятной²⁴. Спектр этого тела является одной из красивых картин спектрального анализа минералов; он заслуживает внимательного изучения: в голубой части есть ряд линий и полос, частью не определенных.

33–43. *Мусковит*. Дает столь же характерный спектр, как и лепидолит. Литий обычно очень ярк. Линии Rb часто ярки (например, в мусковите из Соколовой Горы). В мусковитах из Цирковщизны («перистые кристаллы») и Карповки они довольно слабые. Очень своеобразен спектр мусковита из Берк-Суата. Он дает линии стронция, совершенно необычные для мусковитов и вообще для слюд. Наблюдались линии: 460,7; 606,0; 646,5 – все линии не ярки. Мусковит из екатеринбургских заводов представлял характерный кристалл, окаймленный мусковитовым веществом другого состава. Спектр центрального ядра и каймы одинаков, за одним исключением: линии кальция наблюдались только в наружной кайме.

45–49. Спектр *флогопитов* не менее характерен и резок, чем спектр лепидолитов и циннвальдитов. Любопытно нахождение Cs, Rb, Tl, Ga, раньше для флогопита неизвестных. Содержащий галлий флогопит из Landydawn, Онтарио, дает еще ряд линий, пока ближе не определенных. Для Ga наблюдалась 417,1 ясная. Этот флогопит дает резкий спектр Rb и слабый Cs. Нахождение *индия* в флогопите из Паргаса могло быть констатировано только при начале сплавления листочков этой слюды; он не был найден в спектре сплавленных ее перлов. Поэтому здесь поставлен знак ?, но линия 451,1 наблюдалась вначале ясно. Флогопит из московских валунов, по-видимому, происходит из Олонецкой губ.²⁵ Линия 535,0 проскакивает временами, очень слабая, и ее нельзя было получить яснее. В этом флогопите есть в красной части линии, пока определенные.

51. *Эллахерит*. Эллахерит из старинного собрания Московского университета, приобретенный от старого Крантца, не дал ясных линий Ва. Лишь иногда проскальзывали 535,0 и 553,5. Нельзя не отметить, что это слюда неоднородная на вид, и в описанном месторождении эллахерита встречаются и другие слюды, не содержащие Ва²⁶. Но в то же время опыты с баритами указывают, что далеко не всегда легко открыть Ва в кислородно-газовом пламени.

52. *Белая слюда из Ночеры*. Слюда эта чрезвычайно интересна по своему парагенезису. Она образована в загадочных включениях в туфах около Ночеры, которые Скакки относил к продуктам особого типа вулканов, выделявших фтористые соединения²⁷. В этих туфах встречаются куски титонских известняков, иногда цело превращенных в флюорит, ночерин, эту белую слюду и другие, ближе не определенные минералы. Генезис этих минералов не ясен, и все явление заслуживает внимательного изучения. Данная слюда, нередко в больших листочках, обволаки-

²² В. Вернадский. «Изв. Акад. Наук», СПб., 1909, с. 822.

²³ W. Hartley a. H. Ramage. «Journ. Chem. Soc.», 79, L., 1901, p. 68–69.

²⁴ См. В. Вернадский. 1. с., 1909, с. 821.

²⁵ А. Ферсман. «Изв. Акад. Наук», СПб., 1910, с. 733.

²⁶ См.: С. Hintze. Handbuch d. Miner., I, L., 1897, S. 620–621.

²⁷ А. Scacchi. Vulcani fluoriferi d. Campania 2 ed., Nap., 1890.

вают куски измененного известняка; нередко она выделяется на их поверхности, в пустотах, образовавшихся вследствие уменьшенного объема изменившегося известняка. *Спектр этой слюды резко отличен от спектра других, нами изученных слюд.* В нем наряду с K и Li выступает на первое место яркий спектр Ca. Фиолетовая линия Ca обладает яркостью I. В фиолетовой части спектра есть линии, близкие к рубидиевым, но выяснить их характер нам до сих пор не удалось. Работа продолжается.

53. *Пинит.* Есть несколько линий в голубой части спектра, пока не определенных.

54. *Воробьевит* из басс. Ургучана, в Забайкалье. Месторождение было описано Кузнецовым²⁸. Кузнецов нашел и Cs и Rb. При плавлении кусочков воробьевита в кислородно-газовом пламени спектр Cs очень ясен (линии α - β), но рубидия сомнительный.

58. *Альбит* сопровождает флогопит № 49.

63. *Хлорит.* Спектр хлорита, богатый линиями, особенно в зеленой части спектра, резко отличается от спектра слюд. Есть несколько зеленых линий, пока не идентифицированных.

65–67. *Стекла.* Химическое исследование стекол, на значение которого мною было указано и в прошлый раз²⁹, дало любопытные результаты, хотя опыты были немногочисленны и случайны. Работы Брена заставляют еще внимательнее отнестись к этому вопросу. В этом году исследованы были три стекла. Сордавалит из Сердоболя был вновь изучен в кислородно-газовом пламени без предварительной химической обработки. Из этого изучения выяснилась необходимость нового анализа этого стекла, так как, помимо бария, найденного раньше, в нем оказался несомненно висмут. Висмут был доказан наблюдением следующих, принадлежащих ему линий, проверенных потом на заведомом висмуте: 438,25 (ясная линия); 442,2; 440,0; 533,6; 531,0; 432,1 (неясная); 558,0 (правый край неяркой полосы). Очевидно, одновременное нахождение этих линий висмута не может быть случайным. Кроме того, есть немногие, не определенные линии, может быть, указывающие на титан или редкие земли. Стекло из Везувия попадалось отдельными включениями в лаве 1906 г. Образец получен от гида А. Соннино, впервые нашедшего это тело. В любопытном спектре этого стекла несомненно доказано присутствие меди и свинца. Для меди характерны следующие линии, принадлежащие Cu или Cu₂O: 510,9 (яркость II–III), 428,0; 464,4; есть еще линия 445,5, около которой находятся линии Pb и Cu₂O. Для свинца определены: 496,1 (полоса или туманная линия III величины); 474,8; 485,8.

69–71. *Псилометаны.* От Н.И. Сургунова. В спектре псиломелана из Зедергани в голубой части есть ближе не определенные линии.

72–74. *Тантало-ниобовые минералы.* Любопытно общее нахождение в них индия, кажется, до сих пор для них неизвестное. Особенно резкую реакцию на индий дают самарскит и оннеродит. Оннеродит пока удобнее сохранить как особый минерал, вопреки мнению, высказанному Бреггером³⁰, так как характер минерала, сросшегося с самарскитом, не может считаться определенным. Все составные части оннеродита дают реакцию на индий и даже несамарскитовая часть – более сильную. В этих минералах есть ряд линий, пока неизвестных и отвечающих, по-видимому, редким землям, титану, урану (например, 447,5). Работа продолжается.

75–76. *Вольфраматы.* Индий открывается трудно. В гюбнерите есть ряд линий пока не определенных.

²⁸ С. Кузнецов. «Изв. Акад. Наук», СПб., 1910, с. 713 и сл.

²⁹ См. «Заметки...», I (с. 417 наст. издания).

³⁰ W. Brögger. Die Mineralien d. Südnorveg. Granit-Pegmatitgänge, I, Kr., 1906, S. 148.

79–80. *Алунит*. Реакция на In очень слабая. В обоих алунитах есть неизвестные пока линии в красной части спектра.

81. *Барит*. Разнообразные бариты из Тюя-Муюн в Фергане принадлежат месторождению урановых и ванадиевых минералов, сильно радиоактивных, о которых до сих пор в литературу проникло мало сведений³¹. Они собраны К.А. Ненадкевичем во время его командировки в эту местность. Обломки кристаллов разного облика и разного цвета дали однообразный спектр бария с очень резкими линиями и полосами стронция.

82. *Барит* из Мангышлака представляет аммонит, заполненный песчаником, цемент которого состоит из барита. Sr дает не яркие линии³².

83–84. *Целестины*. Целестин из о-ва Николая I, пойкилитические кристаллы которого описаны Я.В. Самойловым³³, дает несколько линий, пока не определенных, в голубой части спектра. Целестин с п-ва Мангышлака, образующий аналогичные пойкилитические кристаллы³⁴, кроме указанных элементов, дает еще несколько линий, пока не определенных (яркую линию 495,2, яркость II).

ПРИМЕЧАНИЯ К ТАБЛ. 2

1. *Фумаролы Везувия*. Образцы были получены от гида Соннино и относятся к извержению 1906 г. Особенно интересен ясный спектр CaF_2 , даваемый этими выцветами. Наблюдались следующие полосы и линии этого спектра: 423,4; 529,2–530,9; 531,2–534,6, 602,9–606,0 (линия или более яркая часть в 604,0). Спектр настолько характерен, что в присутствии CaF_2 не может быть сомнений. CaF_2 не был известен в числе продуктов фумарол Везувия; фтор наблюдается в извержении 1906 г. в виде NH_4 (Cl, F).

2. *Сопка*. Налеты около небольшого озера вблизи маленькой сопки близ Маразов, Шемахинского уезда Бакинской губ. Выцветы взяты 14 апреля 1895 г. во время экскурсии мной, Я.В. Самойловым и студ. Шелковниковым. Грязь этого дня. При анализе брались не только выцветы солей, но и грязь. Есть несколько не определенных линий. Бор открывается трудно. Грязь сопки из Нирано в Модене взята 5 июля 1897 г. мною и А.О. Шкляревским.

5–6. *Соли*, полученные выпариванием минеральных вод. Доставлены А.П. Герасимовым. Работа продолжается.

7. *Вытяжки*. Изучены хлороплатинаты, полученные при определении K в водных вытяжках из торфов около Мытищ. Доставлены С.А. Озеровым. Cs открывается трудно и редко, далеко не во всех хлороплатинатах.

8–9. *Почвы*. Доставлены проф. А.Н. Сабаниным. В спектре почв есть ряд нам неизвестных линий. Может быть, спектры сложных комплексов элементов? Работа продолжается. Спектр обеих почв неодинаковый.

12. Вулканическая брекчия из Randeck. Очень резкие линии *цезия* (α и β), бросающиеся в глаза на общей картине спектра. Спектр индия слабый (только α).

13–14. *Кимберлиты*. Доставлены А.Е. Ферсманом. Очень свежие образцы от горного инженера Вагнера. В спектрах этих пород есть ряд линий, пока не определенных.

Вернадовка, август, 1910.

³¹ Об этих минералах см. *И. Антипов*. «Горн. журн.», СПб., 1908, IV, с. 225; *К. Ненадкевич*, «Изв. Акад. наук», СПб., 1909, с. 185.

³² О баритах этого типа см. *В. Чирвинский*, «Зап. Киев. общ. ест.», 21, К., 1909, с. 176.

³³ *Я. Самойлов*. «Зап. СПб., минер. общ.», 40, СПб., 1902, с. 13.

³⁴ См. об этих образованиях у П. Сушинского, «Тр. СПб., общ. ест., отд. геология», 38, СПб., 1907, стр. 7.

ЗАМЕТКИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 19 января 1911 г.)

«Известия Академии наук», 1911, т. 5, № 3, с. 187–193.

IV

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ИНДИЯ

1. Как уже было указано раньше, при работе над распространением индия в минералах пришлось оставить в стороне изучение спектра искры и перейти к изучению кислородно-газового пламени, так как при спектре искры электроды заражались индием и не могли быть удобно освобождены от его спектра¹. Но продолжительная работа со спектром пламени, производимая более одного года в одном и том же помещении и с одними и теми же горелками, привела в конце концов к невозможности пользоваться и спектром пламени. Кислородно-газовое пламя стало давать туманную, но ясную линию на месте линии α индия (451,1 м μ). Существование этой линии, видной в спектроскоп с барабаном Хильгера, не дает возможности открывать с достаточной достоверностью следы индия. А между тем только эти следы могут служить наведением для химической работы над минералами с целью получения обогащенных индием фракций. По-видимому, причиной появления туманной полосы в спектре на месте линии α индия является пыльный воздух лаборатории и подсобных аппаратов (горелок и т.д.), накопивший в течение долгой работы, преимущественно с телами, содержащими индий, частицы, богатые этим элементом. Подтверждением этого взгляда служит появление в газовом пламени туманных линий, близких к Cs и Rb, над которыми также одновременно производилась работа.

2. Временно оставляя, ввиду этого, работу над индием, сведем все, что известно о распространении этого химического элемента в земной коре.

Нельзя не отметить, что законности этого распространения не вполне отвечают нашим представлениям о химии индия. Как известно, после долгих колебаний остановились на представлении о трехатомности индия и об аналогии его соединений с соединениями алюминия. Получение индиевых квасцов для цезия, аммония и рубидия, теплоемкость металлического индия и некоторые другие физические свойства его соединений доказывают с достаточной точностью трехатомность индия. К тому же приводит и изучение его возможного положения в периодической системе элементов. Заслугой Д.И. Менделеева является правильное определение положения индия в периодической системе и изменение взглядов на строение его соединений².

3. Но трехатомность индия и химическое сходство некоторых свойств его соединений с алюминием и галлием отнюдь не определяют его нахождения в природе. В парагенезисе элементов в природе мы наблюдаем законности

¹ В. Вернадский. «Заметки...», III (с. 423 наст. издания).

² Д. Менделеев. «Журн. Рус. хим. общ.», III, СПб., 1871, с. 29; см. его же «Основы химии». 8-е изд., СПб., 1906, с. 618.

более сложного характера, чем те, какие получаются изучением реакций в лаборатории. В частности, гораздо большие указания, чем периодическая система, дают для познания парагенезиса изоморфные ряды элементов³.

Периодическая система элементов отражается на них только постольку, поскольку ею определяется возможность существования аналогичных по формуле химических соединений для данного элемента. Поэтому могут наблюдаться в природе, например, совместно с алюминием и такие далекие по месту в периодической системе элементы, как Ti, Fe, Mn, и такие близкие, как галлий, иттрий, бор.

4. Нахождение солеобразных соединений типа Rx_3 , как известно, не обуславливает невозможности для данного химического элемента давать также соединения типа Rx_2 или Rx , причем нахождение его в природе может зависеть как раз от свойств этих, менее предельных для элемента соединений.

Как раз такой случай мы видим в истории таллия, принадлежащего в периодической системе к ряду алюминия. В земной коре ни в чем не отражается принадлежность его соединений к типу Rx_3 , и, наоборот, он является или спутником щелочных металлов, или серебра, благодаря своей способности легко давать соединения типа Rx^4 .

Для индия тоже известно несколько типов солеобразных соединений и в том числе соединения типа Rx_2 . Правда, в лаборатории нам известно очень мало – исключительно бинарных соединений индия этого типа – InO , $InCl_2$ и т.д.; но в земной коре, по-видимому, индий встречается в изоморфных смесях, в растворе, именно в этого типа соединениях. Он принадлежит в них к изоморфному ряду цинка.

5. Принимая во внимание эти особенности химических соединений индия, можно ждать его парагенезис в природе с элементами, способными давать изоморфные смеси аналогичных соединений с алюминием и в то же время способных давать соединения типа Rx_2 . Таковы железо и марганец. И действительно, индий в природе гораздо более близок по условиям своего нахождения к этим двум элементам, чем к алюминию⁵.

Мы знаем сейчас два ряда изоморфных смесей, в которых можем найти соединения индия:

1. Индий находится в соединениях изоморфного ряда Zn, Mg, Fe, Mn, Cd, Ni, Cu, Co ...

2. Индий находится в соединениях изоморфного ряда Al, Fe, Cr, [Y], [Ce], Mn, Ti ...

При этом соединения первого ряда являются гораздо более обычными и характерными; соединения второго ряда едва начинают намечаться.

6. К первому ряду должны быть отнесены находения индия в следующих минералах:

1. *Цинковые обманки*: (Zn, Fe, Mn, In...)S. Как известно, индий был открыт в цинковых обманках, и главная масса его добывается из них, а также из цинка, который им обогащается при добыче из цинковых обманок. В цинковых

³ Ср. В. Вернадский. Парагенезис химических элементов в земной коре.

⁴ См. В. Вернадский. «Заметки...», I, II (с. 417–418 наст. издания).

⁵ На связь в природе с марганцем (в железных рудах) указывали уже Гартлей и Рамадж (*W. Hartley a. H. Ramage*. «*Journ. Chem. Soc.*», 71, L., 1897, p. 544). Ср. *L. de Launay et G. Urbain*. «*Comptes Rendus Acad. Sci.*». 151, P., 1910, p. 111–112.

обманках индий найден в самых разнообразных местностях земной коры – по-видимому, в цинковых обманках жильного происхождения в первичных формах их выделения⁶. Сперва он был найден в фрейбергских цинковых обманках, где количество индия, переведенное в окись, достигает 0,01–0,04% по более новым и точным определениям⁷. В цинковых обманках Рудных гор индий наблюдается главным образом в первичных их генерациях, близких к марматитам. В богатом марганцем христофите из Брейтенбрунна находится 0,0062 % In⁸. Дальнейшие работы только подтвердили эти первые наблюдения. Индий был найден в разнообразных цинковых обманках (часто марматитах) Чехии⁹, Норвегии¹⁰, Англии¹¹, Северной Америки¹², России¹³, Сардинии¹⁴, Нов. Южн. Валлиса¹⁵. Эти отдельные наблюдения были подтверждены систематическими исследованиями¹⁶. В последнее время Юрбен, А. де Кампо и Клер Скаль занялись спектроскопическим изучением цинковых обманок, причем индий найден в 41 из изученных 63 цинковых обманок; замечено, что индия больше в цинковых обманках, бедных германием, и в цинковых обманках более древнего возраста¹⁷.

2. Очевидно, того же типа должно быть нахождение индия в вольфрамитовых и гюбнеритовых, т.е. нахождение растворов $(\text{Fe}, \text{Mn}, \dots \text{In})\text{WO}_4$ и $(\text{Mn}, \text{Fe} \dots \text{In})\text{WO}_4$. Здесь индий был впервые открыт в вольфрамите из Циннвальда в Чехии¹⁸, где указано было 0,0228% In. Нахождение индия в вольфрамите из Циннвальда было подтверждено Влейгелем и позже Аткинсоном¹⁹. Аткинсон, не найдя индия в других вольфрамитовых, предположил, что индий в вольфрамитовых зависит от примеси цинковой обманки. Однако вскоре Фогель²⁰ нашел индий в уральском вольфрамите, и эти наблюдения были подтверждены мною для гюбнерита из Баевки и вольфрамита с Алтая²¹.

3. Может быть, в связи с этим стоит нахождение яркого спектра индия в самарските и оннеродите из Ильменских гор²². Можно было бы думать, что

⁶ Очевидно, этим обусловлено богатство индием геологически более старых цинковых обманок. Об этом см. *L. de Launay et G. Urbain*, l.c., 1910, p. 111–112.

⁷ См. *F. Reich u. T. Richter*: «Journ. prakt. Chemie», 90, L., 1863, 175; 92, L., 1864, 485. Более ранние, менее точные, определения давали до 0,1% In.

⁸ *C. Winkler*, «Journ. prakt. Chemie», 102, 1867, S. 273.

⁹ *O. Schrötter*, «Anz. Wien. Ak.», 2, W., 1865, 192 – наблюдения Кухлера.

¹⁰ *S. WteugeI*. «Nyt. Mag. Naturvid.», 24, Chr., 1879, p. 333 и сл. Впервые в норвежских цинковых обманках индий нашел Вааре.

¹¹ *N.S. Maskelyne*. «Nature», 17, L., 1877, p. 5. Опыты Фляйта.

¹² *Cornwall*. «Amer. Chemist.», 3, 1873, p. 242; 7, 1877, p. 339. Работа была мне недоступна.

¹³ Ср. *В. Вернадский*. «Заметки», III. Первые наблюдения Фритче для зырянской руды см. *B. v. Cotta*, Der Altai, L., 1871, p. 273.

¹⁴ *Rimatori*. «Atti Accad. Lincei», 13, I, R., 1904, p. 283.

¹⁵ *J.B. Kirkland*, «Rep. IV Meet. Australas. Assoc. f. adv. Sc.», S., 1892, p. 266.

¹⁶ *W. Hartley a. H. Ramage*. «Journ. Chem. Soc.», 71», L., 1897, p. 540 и сл.

¹⁷ *G. Urbain y A. de Campo y Glair Scal*, «Rev. Acad. Cienc. Madrid», 8, M., 1909, p. 49 и сл. *G. Urbain*, «Comptes Rendus Acad. Sci.», 149, P., 1909, p. 603. *G. Urbain et L. de Launay*, ib., 151, P., 1910, p. 111.

¹⁸ *Hoppe Seyler*: «Ann. Chem. u. Pharm.», 140, 1867, S. 247.

¹⁹ *Atkinson*. «Journ. Chem. Soc.», 20, 1898, p. 797.

²⁰ *O. Vogel*. «Zschr. anorg. Chem.», V, Hermb., 1894, S. 60.

²¹ *В. Вернадский*, l. c., 1910, 1136 (с. 428 наст. издания).

²² *В. Вернадский*, l. c., 1910.

здесь индий является не в форме InO , а в виде In_2O_3 , так как самарскит является иттро-(церио)-ниобатом закиси железа, т.е. содержит окислы обоих изоморфных рядов. Однако попытки мои найти индий в других минералах иттро-церовых земель были пока неудачны²³. А между тем индий найден в других танталатах (ниобатах), не содержащих полуторных окислов, манганотанталите и колумбите. По-видимому, и в самарскитах окись индия замещает FeO .

4. Индий найден в манганотанталите из Пилльбара²⁴ и колумбите Ильменских гор²⁴.

5. В смитсонитах из Восточного Тенесси и Виргинии наблюдались следы индия²⁵. При выветривании цинковых обманок индий сосредоточивается в смитсонитах, богатых Mn ²⁶. Аналогично нахождение индия в сидеритах Англии (East Pool, Корнваллис)²⁷. Может быть, в связи с смитсонитом находится указание на нахождение индия в галмее из Бергамо в Италии²⁸. Мы имеем здесь должно быть $(\text{Fe} \dots \text{In})\text{CO}_3$ и $(\text{Zn}, \text{Mn} \dots \text{In})\text{CO}_3$.

6. Индий найден в пиролюзите из неизвестной местности. Судя по описанию, эта порода содержит родонит²⁹, так что, может быть, индий находится в MnSiO_3 (см. ниже). Нельзя не отметить, что индий указан и в других марганцевых рудах из Испании, ближе не определенных³⁰.

7. Следы индия найдены в родоните из Шабров²⁴.

8. То же в франклините из Спарты²⁴.

9. Следы индия наблюдались в пирротине из Боденмайса²⁴.

10. Вероятно, к тому же изоморфному ряду должно быть отнесено нахождение индия в пиритах из Корнваллиса и Норвегии (Esna)³¹, магнетитах (Даннемора)³².

7. Итак, среди природных находений индия типа Inx_2 мы имеем целый ряд первичных минералов, выделившихся в жилах (цинковая обманка, пирит, может быть, сидерит), штокверках (цинковая обманка, гюбнерит, вольфрамит), пегматитовых жилах (вольфрамит, манганотанталит, самарскит, колумбит), контактах, должно быть, в связи с массивными породами (родонит, пирротин, франклинит, магнетит, может быть, пирит). Наконец, наблюдаются и вторичные выделения индия в минералах водного происхождения в коре выветривания – сидеритах, смитсонитах, галмеех, марганцевых рудах. Максимальное количество индия, до сих пор встреченное во всех этих соединениях, достигает 0,1% (марматиты Сардинии и Саксонии).

8. Гораздо менее ясны находения индия в соединениях, содержащих окислы типа Kx_3 , где индий может быть изоморфен с Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Среди этих соединений мы не имеем ни одного количественного определения. По-видимому, индий сосредоточен среди них в меньшем количестве.

²³ Есть указания, требующие еще проверки, на нахождение индия в ортите из Гренландии и уралортите из Ильменских гор.

²⁴ В. Вернадский, 1. с., 1910.

²⁵ Tanner: «Chem. News», 30, L., 1874, p. 141.

²⁶ G. Urbain et L. de Launay, 1. с., 1910, p. 111–112.

²⁷ W. Hartley a. H. Ramage. «Journ. Chem. Soc.», 71, L., 1897, p. 538.

²⁸ A. e. G. De Negri, «Gaz. chim. ital.», 8, Pal., 1878, 120.

²⁹ T. Phipson. «Chem. News», 33, L., 1876, p. 243.

³⁰ W. Hartley a. H. Ramage. «Proceed. R. Soc.», 60, L., 1807, p. 399.

³¹ W. Hartley a. H. Ramage. «Journ. Chem. Soc.», 71, L., 1807, p. 546.

³² W. Hartley a. H. Ramage, ib., p. 538.

Очень часто сомнительна невозможность свести индиевые тела этого рода к типу Rx_2 .

Впервые Гартлей и Рамадж наблюдали нахождения индия в гематитах³³, лимонитах³³, халькопирите³⁴, в вулканической пемзе из Кракатоа³⁵, которые можно было объяснить присутствием соединений типа Inx_3 .

Позже Стретт нашел его в бериллах³⁶.

Наконец, мои наблюдения³⁷ указали на нахождение индия в β -пальгорските из Кадаинска³⁸, алуните из Сольфатары, вулканической брекчии из Рандекской маары. Сверх того, указания на индий, требующие проверки, имеются для некоторых слюд и ортитов. Индий известен также в алюминш и других продуктах обработки бокситов³⁹.

9. Есть еще одна группа тел, характер индия которых неясен, но, вероятно, должен быть отнесен к типу Inx_3 . Это оловянный камень, который как показали Гартлей и Рамадж⁴⁰, постоянно содержит индий. Как известно, оловянные камни очень часто содержат Fe_2O_3 в неизвестной нам форме соединений; можно допустить нахождение в них и аналогичного соединения In_2O_3 . Но в то же время нельзя не отметить, что SnO_2 дает изоморфные смеси с вольфрамитам и колумбитами, которые также, как мы видели, содержат индий, и, может быть, какие-нибудь индиевые тела находятся во всех этих группах W-Ta-Nb-Sn-минералов, не подчиняющиеся законам изоморфных рядов.

Соединяя вместе эти наблюдения, мы имеем здесь ряд находений, тесно связанных с магматическими процессами разного характера, частью вулканического (пемза, брекчия, алунит), частью с штокверками (оловянный камень, может быть, слюды).

Единственным исключением является нахождение индия в β -пальгорските, где, однако, он может быть объяснен примесью продуктов изменения цинковой обманки.

10. В истории индия можно отметить еще один факт – это чрезвычайно частое нахождение его в саже доменных печей, очевидно, в связи с его нахождением в природных сернистых металлах⁴¹.

Как мы видим, наши знания о распространении индия ничтожны. Он является одним из наиболее редких химических элементов. По-видимому, при магматических процессах он собирается в жилы и в пегматитовые жилы, а при выветривании дает карбонаты и манганаты.

Будущему исследованию здесь огромное поле работы.

³³ W. Hartley a. H. Ramage, ib., p. 536–537.

³⁴ W. Hartley a. H. Ramage, ib., p. 542.

³⁵ W. Hartley a. H. Ramage, «Proceed. R. Soc.», 68, L., 1901, p. 99.

³⁶ R.J. Strutt. Le Radium. P., 1908, p. 209.

³⁷ В. Вернадский, 1. с. 1910.

³⁸ Благодаря любезности С.Д. Кузнецова, я получил теперь образцы цинковой обманки из Кадаинска (ср. «Заметки...», III). Светлые ее разновидности содержат индий (определения мои и Е.Д. Ревуцкой).

³⁹ W. Hartley a. H. Ramage, 1. с., «Inorn. Chem. Soc.» 71, L., 1897, p. 547.

⁴⁰ W. Hartley a. H. Ramage, 1. с., «Inorn. Chem. Soc.», 71, L., 1897, p. 541 и сл.

⁴¹ A. Streng. «Polytechn. Journ.», 178, Augsb. 1865, S. 329; Boettger, «Journ. prakt. Chem.», 98, 1866, S. 27 (в налетах цинковых печей Гарца до 1,0% In_2O_3 – из цинковой обманки). Ср. наблюдения W. Hartley a. H. Ramage, «Proceed. R. Soc.», 128, L., 1901, p. 100, 104.

ЗАМЕТКИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

«Известия Академии наук», 1911, т. 5, № 14, с. 1007–1018.

V

НАБЛЮДЕНИЯ 1910 ГОДА

(Совместно с Б.А. Линденером и Е.Д. Ревуцкой)

1. Наблюдения 1910 г. производились согласно указанным раньше методам с целью выяснить распространение Cs, Rb, Tl и In. Работа велась со спектроскопом Хильгера в кислородно-газовом пламени. Наблюдения производились в Минералогическом кабинете Московского университета. Они были неожиданно прекращены в начале 1911 г. и не могли быть расширены и доведены до конца. В прилагаемых табл. 1–3, аналогично тому, что было сделано раньше, сведены полученные результаты¹.

2. По отношению к этим наблюдениям можно отметить следующее. *Индий* на новых образцах найден в цинковой обманке из Кадаинского рудника, в Нерчинском округе, что объясняет нахождение его в β -пальгорските из того же рудника, отмеченное ранее².

3. Цезий найден в берилле из Tsilaisina, на Мадагаскаре³, где он был найден Дюпарком, причем в этом берилле указано было по анализу 0,15% K_2O , который спектроскопически найти не удалось. Для цезия является новым нахождение его в амблигонитах, где он, должно быть, является спутником лития, и в загадочных месторождениях калиевой селитры из Бургустанских высот около Кисловодска⁴. Цезий констатирован впервые в осадках кавказских минеральных вод, но с достоверностью найти его в самих водах пока не удалось. Указанное раньше богатство цезием пород, связанных с диатремой из Рандека⁵, подтвердилось новыми наблюдениями, причем цезий найден и в дизодиле из этих мест.

4. Рубидий вновь найден в целом ряде микроклинов⁶. Эти наблюдения вызвали новые возражения Барбье⁷. Причина различия в наших наблюдениях, вероятно, зависит от методов работы и, должно быть, связана с химическими манипуляциями, которым подвергает свое вещество проф. Барбье. К этому вопросу я вернусь вновь в дальнейшем исследовании. Микроклины из Ильменских гор легко позволяют выделить рубидий в виде хлороплатинатов.

¹ Внизу таблиц указаны минералы и породы, ранее исследованные. Римскими цифрами I–IV обозначены номера заметок о распространении элементов, в которых «публикованы указания».

² См. «Заметки...», III, IV (см. с. 428, 443 наст. издания).

³ L. Duparc, R. Sabot et M. Wunder. «Mém. Soc. phys. et hist. nat. de Gen.», 36, Gen., 1910, p. 374. Образец передан проф. Дюпарком.

⁴ Об этом месторождении см. v. Glasenapp, «Rig. Industrie Ztg.», R., 1909, 1, p. 2. Нахождение цезия заставляет внимательнее отнестись к гипотезам об образовании этой селитры разложением органических остатков. Образцы доставлены Н.И. Сургуновым.

⁵ См. «Заметки...», III (см. с. 429 наст. издания).

⁶ В. Вернадский и Е. Ревуцкая. «Comptes Rendus Ac. Sci.», P., 1910.

⁷ P. Barbier. «Bull. Soc. Minér. Fr.», 34, P., 1911, p. 117 и сл.

Отдельные минералы

Минералы	V	Ba	Bi	Ca	Cu	Cs	Fe	Ga	In	K	Li	Mg	Mn	Na	Rb	Sr	Tl
<i>I. Самородные элементы</i> ¹																	
1. Висмут, Амутная, Забайкалье			+														
<i>II. Сернистые соединения</i> ²																	
2. Сфалерит, Кадаинский рудник, светлый									+				+				
3. Сфалерит, оттуда же, темный								+?	+				+				
<i>III. Окислы</i> ³																	
4. Касситерит из Онона									+								
5. Окись циркония, Saldas, Minas Geraes				+?						+							
6. Циркон, Ильменские горы				+						+	+						
7. Малакон, оттуда же				+					?								
<i>IV. Гидраты</i> ⁴																	
8. Немалит, Кубанская обл.				+													
9. Немалит, Якутская обл.				+													
10. Диаспор, Косой Брод				+													
<i>V. Шпинели</i> ⁵																	
11. Хризоберилл, Таковая	+																

¹ См. графит Ш, медь Ш, висмут Ш.² См. галенит Ш, халькозин Ш, пирротин Ш, марказит Ш, марматит Ш, сфалерит Ш.³ См. пиролюзит Ш.⁴ См. боксит Ш, лимонит Ш.⁵ См. франклинит Ш.

Таблица 1 (продолжение)

Минералы	B	Va	Bi	Ca	Cu	Cs	Fe	Ga	In	K	Li	Mg	Mn	Na	Rb	Sn	Sr	Tl
<i>VI. Силикаты</i> ⁶																		
12. Глинки, Ильменские горы							+			+	+							
13. β-пальгорскит, Кличкинский рудник <i>VIII. Аллюмосиликаты</i> ⁷							+			+		+						
14. Виллюит, Виллюй	+			+							+							
15. Везувиан, р. Борзовка, Кыштымский окр. <i>Везувианы</i>	+			+							+							
16. Везувиан, Мраморский завод				+							+							
17. Везувиан, Ахматовск	+?	?		+							-							
18. Везувиан, Шишимские горы	+			+							+							
19. Флогопит, Sedenham, Frontenas, Ontario						+				+	+				+			+?
20. Гидробиотит, оз. Кулдым, Каслинская дача						?				+	+				?			+
21. Биотит, Урал	+			+						+	+				?			
22. Маришозит, Березовск				+						+	+							
23. Эллахерит, Шгерцинг, Тироль				+						+	+							
24. Слюда, Ночера				+						+	+							
25. Микроклин, Ильменские горы										+	+							
26. Микроклин, Вуё										+	+							
27. Микроклин, Pikes Pike										+	+							
28. Микроклин, Huntla										+	+							
29. Микроклин, Lojo				+						+	+							
30. Нагрывый микроклин, Стригау				+						+	+							

⁶ См. родонит III, каламин III, β-пальгорскит III.⁷ См. ортоклаз I, микроклин I, альбит I, III, аномит I, цинвальдит I, аквамарин I, обсидиан I, пехштейн I, сордалалит I, III, железистый цинвальдит I, III, левидолит I, III, мусковит I, III, биотит III, флогопит III, лепидомелан III, эллахерит III, пинит III, воробьевит III, пеликанит III, мезолит III, петалит III, лейцит III, пренит III, хлорит III, лейхтенбергит III, стекла III.

Таблица 1 (продолжение)

Минералы	B	Va	Bi	Ca	Cu	Cs	Fe	Ga	In	K	Li	Mg	Mn	Na	Rb	Sn	Sr	Tl
<i>XIII. Манганиты</i> ⁹																		
51. Пелломелан, Тивимеви, Чиатури									-		+?		+					
<i>XIV. Тантало-ниобовые минералы</i> ¹⁰																		
52. Колумбит. Mitchel, Сев. Америка			(+)				+		-		+		+					
53. Сплинт, Little Friar Mountain, Amherst, Virginia			+				+?		-		+							
<i>XV. Вольфрамиты</i> ¹¹																		
<i>XVI. Ураниты</i>																		
54. Настуран, Iohann Georgenstadt			+							+	+		+?	+				
55. Настуран, Joachimsthal			+		+					+	+			+				
<i>XVII. Фосфаты</i> ¹²																		
56. Монацит, Ильменские горы						-			?	+	+			-	+			-
57. Ксенотим, Йтгерби			+			?			-	+	+			+	?			-
58. Ксенотим, Арендаль			+			-			?	+	+			+				-
59. Вавелит, Чехия						-			-	+	+				-			-
60. Амблигонит, Монтебра, Франция						+			-?	+	+				+?			-?
<i>XVIII. Ванадаты</i>																		
61. Карнолит, Vock Greesk, Колорадо										+	+							-

⁹ См. пелломелан III.¹⁰ См. манганотанталит III, оннеродит III, самарскит III.¹¹ См. вольфрамит III, гибнерит III.¹² См. фосфорит III.

*XIX. Сульфаты*¹³

62. Гипс, Кадаинский рудник
63. Барит, Тюя-Муюн

XX. Карбонаты

64. Малахит, Тюя-Муюн
65. Кальцит, Кадаинский рудник

XXI. Нитраты

66. Калиевая селитра, Бургустанские высоты
около Кисловодска

XXII. Фторокарбонаты

67. Кыштымит, Кыштымский окр.
*XXIII. Галлоидные соединения*¹⁴
XXIV. Органические соединения

68. Дигзодил, Рандекский Маар

¹³ См. алунит III, барит III, целестин III.

¹⁴ См. флюорит III, криолит III.

Комплексы минералов

Минералы	B	Va	Bi	Ca	Cs	Cu	Fe	Ga	In	K	Li	Mg	Mn	Na	Rb	Sn	Sr	Tl
<i>I. Возгоны и выцветы солей¹</i>																		
1. Осадок в трубках источника № 1, Железноводск, Кавказ		+		+	+									+	+?		+	-
2. Осадок в штольне источника № 1, Железноводск		+		+	+?	+								+	+		+	
3. Травертин сточной канавы источника № 4, Железноводск		+		+	+?									(+)	+		+	
4. Травертин нового источника, Эмануэлевский парк, Пятигорск		+		+	+									+	+		-	
5. Травертин, Парк, Кисловодск		+		+	(+)				+	+	+			+	(+)		+	
6. Травертин источника во Вторых Камышках, Железноводск		+		+					+	+	+			+			+	
7. Травертин, русло Сабанеевского источника, Пятигорск		(+)		+			+		(+)	+	+	+		+			+	
8. Травертин, русло Александро-Ермоловского источника, Пятигорск		+?		+						(+)							+	
9. Осадок на дне колодца № 4, Железноводск				+							+		+	+				
10. Выцветы сопки Нирано	+									+	+			+				
11. Бурные налеты сопки Боз, Кавказ	+									+	+			+				
12. Налеты сопки около Маразов, на Кавказе	+			+						+	+			+	?		+	
<i>II. Выделения из водных растворов²</i>																		
13. Минеральный источник, Эмануэлевский парк, Пятигорск				+	-					+	+			+	+		+	
14. Источник № 4, сточная канава, Железноводск				+						-							+	

¹ См. fumarолы III, сопки III.² См. соффионы III, минеральные источники III, торфяные воды III.

Искусственные продукты

Минералы	B	Va	Bi	Ca	Cs	Cu	Fe	Ga	In	K	Li	Mg	Mn	Na	Rb	Sn	Sr	Tl
1. Окись ванадия, от Кальбаума						+												-
2. Окись иттрия (Y_2O_3) от Марквальда				+		+											+	
3. Закись меди, от Феррейна				+		+				+							+	
4. Гуммиарабик, от Келлера														+			+	

Рубидий найден вместе с Cs также в калиевой селитре из окрестностей Кисловодска, в осадках кавказских минеральных вод, причем его удалось найти и в воде Пятигорского минерального источника в Эмануиловском парке.

5. Можно отметить еще постоянное нахождение бора в некоторых не совсем обычных для него случаях⁸. Он найден в диаспоре из Косого Брода на Урале, в некоторых везувианах. Указанное раньше распространение его в выцветших грязевых вулканов было подтверждено. В марипозите из Березовска он мог произойти от примеси турмалина, который, однако, найден не был.

6. Литий оказался, как это давно известно, чрезвычайно распространенным. Необходимо отметить эти наблюдения, ввиду указаний в последнее время Барбье на отсутствие его в микроклинах. Очень характерно его постоянное присутствие в везувианах, валуевитах, микроклинах, скаполитах, маргаритах, ортитах, гадолинитах, эшинитах, пирохлорах, колумбитах, ксенотимах и т.д.

7. Попутно для стронция были встречены некоторые неожиданные указания, а именно он найден в валуевитах из Еремеевской и Николаево-Максимилиановской копей, в гадолините из Иттерби, калиевой селитре из Бургустанских высот у Кисловодска.

ПРИМЕЧАНИЯ К ТАБЛ. 1–3

Образцы, над которыми производилась работа, принадлежат собраниям Академии наук и Московского университета. Часть материала доставлена была мне для исследования проф. Дюпарком в Женеве, Н.И. Сургуновым, А.П. Герасимовым, С.Д. Кузнецовым, А.Н. Сабаниным. Очень благодарю их за помощь в работе.

1. *Висмут* из Амутной не дал таллия, вопреки другим, ранее указанным случаям⁹.

2. *Сфалерит* из Кадаинского рудника¹⁰. Характерно нахождение Mn. Есть ясные указания на галлий.

⁸ Бор по возможности проверялся и химическими реакциями. Работа над его нахождением не была закончена.

⁹ См. «Заметки», III (см. с. 429 наст. издания). В продажном висмуте таллий был уже указан Геррапатом в 1863 г.

¹⁰ Доставлены С.Д. Кузнецовым. «Заметки», III, IV (см. с. 435, 443 наст. издания).

3. *Касситерит* из Онона. Нахождение индия в касситеритах, по-видимому, есть постоянное явление¹¹.

4. В *цирконах* и *малаконах* Ильменских гор непонятны спектральные указания на K и Li.

5. В *немалитах* кальций найден в чистом веществе.

6. Нахождение таллия в *гидробиотите* требует объяснения, так как Cs и Rb в этом теле с достоверностью не найдены.

7. *Слюда* из Ночеры¹² была исследована спектроскопически вновь. Сомнительные линии в фиолетовой части спектра оказались рубидием. Резкий спектр кальция отличает ее от всех слюд.

8. Нахождение бора в *валуевитах* требует нового исследования. Работа над валуевитами не закончена. Спектр их дает некоторые линии, которые не удалось определить с достоверностью. Кристаллы пропитаны кристаллическими выделениями кальцита, который удалялся обработкой слабой соляной кислотой.

9. Спектр *гадолинита* из Иттерби дает в зеленой части линии, которые определить не удалось. Работа продолжается.

10. *Пироклор* из Ильменских гор дает чрезвычайно резкий спектр натрия. В кислородно-газовом пламени получается ряд характерных его дублетов.

11. Спектр *настуранов* дает в кислородно-газовом пламени ряд линий, пока ближе не определенных.

12. *Ксенотим* из Арендаля дает чрезвычайно резкий спектр калия. K_2O был выделен А. В. Казаковым химически из его кристаллов.

13. *Карнотит* из Rock Greek не дал таллия в отличие от резкого спектра калия в ферганите¹³.

14. *Гипс* из Кадаинского рудника. Нахождение стронция обычно для гипсов.

15. *Уралортит* Ильменских гор дает ясные линии меди.

16. Спектр *кыштымита* требует дальнейшего исследования.

17. Для *карбонатно-перегнойной почвы Самарской губ.* характерна концентрация в гипсовом слое *бария*¹⁴ и *стронция*.

18. Исследование разных вытяжек туфа из Рандекской маары показывает, что цезий не заключается в карбонатах, а входит в состав силиката, не разлагаемого искусственной кислотой.

19. Нахождение цезия и рубидия в каолинизированном *граните* из Сент-Аустеля объясняется нахождением в нем литинистой слюды.

20. Нельзя не отметить нахождения яркого спектра стронция в продажной *закиси меди*.

¹¹ «Заметки», IV (см. с. 443 наст. издания).

¹² «Заметки», III (см. с. 436–437 наст. издания).

¹³ См. В. Вернадский. О необходимости исслед. радиоакт. минер. Рос. имп. 2 изд., СПб., 1911, с. 23.

¹⁴ Барий обычен, по Фойлеру, в почвах Сев. Америки. В почвах, исследованных мною, он спектроскопически не открывается, см. «Заметки», III (см. с. 428 наст. издания).

ЗАМЕТКИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 31 мая 1914 г.)

«Известия Академии наук», 6-я серия, 1914, т. 8, № 13

VI

ИСТОРИЯ РУБИДИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Уже раньше несколько раз мне приходилось останавливаться на истории рубидия в земной коре¹. Сейчас накопились новые данные, которые позволяют более определенно выяснить его роль. Несомненно, данные эти не дают еще нам возможности совершенно ясно представить себе его историю, но они указывают, что рубидий имеет в земной коре гораздо большее значение, чем мы это себе раньше представляли, и что наши исчисления о количестве и реакциях калия в земной коре требуют поправки. Ввиду радиоактивности рубидия, явление его большей распространенности приобретает еще новое значение, которое мы далеко не вполне сейчас можем учитывать и оценивать.

Несмотря на отрывочность и случайность имеющихся данных, необходимо сейчас ориентироваться в той общей картине, которую они нам рисуют, так как только при этих условиях возможно выяснить пределы наших знаний и видеть пути, по которым должна быть направлена дальнейшая работа.

Собственно говоря, большая распространенность соединений рубидия вытекала уже давно из исследований проф. К. Шмидта, печатавшихся долгие годы (1866–1888) в изданиях нашей Академии наук. Однако работы Шмидта² не обратили на себя в свое время внимания и могут быть только теперь правильно оценены в своем значении. До сих пор работы Шмидта являются основными для наших представлений о рубидии, и точность их не возбуждает сомнения³.

Рубидий в земной коре констатирован в гидросфере и литосфере. В *гидросфере* впервые количественно определил его Шмидт, уже в 1871 г. нашедший значительное его содержание в воде Ледовитого океана. Из определений Шмидта следует, что рубидий находится всюду и всегда в водах океана и морей, причем количество его колеблется по отношению к калию. В среднем, по определению Шмидта, количество его в открытых морях и океанах меняется в пределах 3,17–5,39%, а для открытого океана средняя цифра составляет 4,19% калия⁴. Очевидно, надо считать, что такова в среднем ошибка в

¹ См. В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. наук», II, СПб., 1908, с. 85 и «Заметки...», I–II, III, IV, V; В. Вернадский и Е. Ревуцкая. «Comptes Rendus Ac. Sci.», 151, 1910, p. 1372; В. Вернадский. Почвоведение, СПб., 1913; В. Вернадский, «Bull. Soc. Minér. Fr.», 36, P., 1913.

² См. С. Schmidt, *Hydrologische Untersuchungen*. «Bull. Acad. Sci. St.-Pét.», 9, S.-Pb., 1866, p. 317; 12, 1868, p. 1; 16, 1871, p. 178; «Mém. Acad. Sci. St.-Pét.», 20, № 46 S.-Pb., 1873, p. 7; «Bull.», 20, 1875, p. 132, 146, 162; 24, 1878, p. 183, 213, 231; 28, 1883, p. 2, 222, 246. «Mém.», (7) 32, № 18, S.-Pb., 1885, p. 1; «Bull.», 31, S.-Pb., 1887, p. 262, 526; 32, 1888, p. 83. Ср. замечания А. Лебедничева. «Тр. Карабугазск. эксп.», II, СПб., 1902, с. 16, 87.

³ См. указание на метод: С. Schmidt. «Bull. Acad. Sci. St.-Pét.», 16, S.-Pb., 1871, p. 180.

⁴ С. Schmidt. I. с. («Bull. Acad. Sci. St.-Pét.», 16, S.-Pb.), 1871, p. 178; 20, S.-Pb., 1875, p. 156; 14, S.-Pb., 1878, p. 231–232.

определении калия во всех анализах, в которых для морской воды не указано (и не определено) содержание рубидия. Если мы примем за 100 калий морской воды, то для рубидия мы получим в пределах одного бассейна иногда значительные колебания (например, для Красного моря 3,29–5,72 Rb на 100 K).

Постоянное нахождение рубидия в воде океанов вызывает вопрос о том, как рубидий попал в воду. Очевидно, первым делом приходится обращаться к воде рек, приносящих в море растворимые в воде вещества. Здесь отношения между рубидием и калием совершенно иные, чем те, какие мы наблюдаем для морской воды. В то время как количество калия в речной воде очень заметное и может быть выражено в процентах, количество рубидия почти не уловимо. Только иногда наблюдаются в этой воде следы рубидия (Сов. Двина, Онега, Кемь, Омь)⁵. Аналогично этому и в пресных озерах с проточной водой наблюдаются на заметное количество калия только следы рубидия (Пейпус, оз. Оуэн в Калифорнии)⁶. Только в исключительных случаях здесь находят заметное количество рубидия, например в Онежском озере, где на 100 K приходится 0,11 Rb⁷.

Мы наблюдаем в данном случае резко иной ход химических процессов для рубидия по сравнению с историей в земной коре калия. Давно известно, что относительное количество калия по отношению к натрию уменьшается в морской воде по сравнению с речной водой, а в речной воде – по сравнению с твердой литосферой. Такого уменьшения мы не имеем, по крайней мере для речной и морской воды, для отношения Rb : Na. Принимая K за 100, можно выразить это явление в следующей таблице в круглых числах⁸:

	Na	K	Rb
Гидросфера	2850	100	4.2
Речная вода	273	100	сл.
Литосфера	97,6	100	>сл.

Из этой таблицы совершенно ясно, таким образом, что относительное количество рубидия увеличивается в морской воде сравнительно с калием; приносимый реками в море рубидий как будто менее уходит из водного раствора, морской воды, чем уходит из нее калий. Мы знаем, что калий извлекается из морской воды естественными процессами сильнее натрия, причем он частью идет на строение организованного вещества, морских организмов, частью входит в нерастворимые соединения в морской грязи (главным образом в алюмо- и феррисиликаты). Очевидно, этот процесс должен идти медленнее с рубидием, чем с калием, – иначе количество рубидия не увеличивалось бы по сравнению с калием. Однако несомненно, что он все-таки должен идти, так как рубидий найден в золе морских организмов, например водорослей⁹, следовательно, уходит из морской воды химическими морскими процессами.

⁵ См. *C. Schmidt*. «Mém. Acad. Sci. S.-Pb.», 20, № 4, S.-Pb., 1873, p. 15; его же «Bull. Acad. Sci. de S.-Pb.», 1875, p. 162. В воде Рейна рубидия найти не удалось. См. *H. Dibbits*. «Journ. prakt. Chemie», 92, L., 1864. S. 52.

⁶ *C. Schmidt*. «Mém. Acad. Sci. S.-Pet.», 20, № 4, S.-Pb., 1873, p. 11; *F. Clarke*. Data of geochem., 2 ed., W., 1911, p. 150.

⁷ *C. Schmidt*. «Bull. Acad. Sci. S.-Pet.», 28, S.-Pb., 1883, p. 246.

⁸ Числа для калия и натрия взяты у *F. Clarke*. Data of geochem., 2 ed., W., 1911, p. 33, 23, 106.

⁹ *L. Grandeau*. «Ann. chim. et phys.», 67, P., 1863, p. 210 и сл.

На то же самое указывают и соображения другого порядка. Накопление рубидия в морской воде по сравнению с калием могло бы происходить или потому, что калий извлекается из морской воды много быстрее рубидия, или потому, что рубидий скопился в морской воде в течение долгих геологических периодов, увеличившись в морской воде в течение миллионов лет, ибо реки непрерывно приносили с суши едва заметные, но геологически накапливавшиеся количества рубидия¹⁰.

Обращаясь к этой последней гипотезе, необходимо отметить, что едва ли является правильным искать в области современных химических процессов земной поверхности отголосков иных, шедших в другие геологические и космические периоды жизни Земли химических реакций, ибо интенсивность химических процессов на земной поверхности очень велика, вещество находится в постоянном передвижении и химическое соединение, хотя бы остающееся в твердом состоянии, едва ли может существовать неизменным в течение долгих столетий. Правда, явления радиоактивности указывают нам на возможность существования отдельных минералов без видимого изменения в течение миллионов лет. Однако это все минералы, лежащие вне поверхностной корки земного шара, связанной с биологическими процессами, соприкасающейся с газовой оболочкой. На самой поверхностной корке земного шара – в области биосферы – едва ли можно говорить о сохранении химически неизменным какого-нибудь вещества в течение миллионов лет... Однако возможно, что морская вода – в целом – может быть приравнена к древним по химической устойчивости частям литосферы, и мы знаем, что существуют теории, согласно которым состав океанической воды связан не с современными процессами выветривания, а с геологическим прошлым, по крайней мере в некоторой своей части. Поэтому нельзя отрицать, чтобы было немислимо, что в морской, океанической воде, наряду с современными, постоянно в нее приносимыми и из нее извлекаемыми частями, заключаются вещества, которые находятся в ней как бы в ископаемом состоянии, являясь как бы отголоском химического прошлого поверхности нашей планеты. Больше того, мы знаем, что именно для рубидия возможно сделать такое предположение и принять, что он существует в океанической воде извека, а не является в ней столь же новым фактором, каким являются и другие содержащиеся в ней, нами изученные химические элементы. Это вытекает уже из того, что в случае слабого ухода рубидия, приносимого реками, из морской воды в организмы и образуемые на дне океанов минералы оказывается, что для накопления содержащегося в морской воде рубидия, в случае отсутствия других его источников, необходимо такое количество лет, которое превышает все расчеты возраста Земли. Мы знаем, что наименьшее количество рубидия, которое спектроскопически может быть открыто обычными современными способами в спектре калия, равно 0,01% соли калия¹¹. Принимая, что это число является предельным и для наблюдений Шмидта, открывавшего следы рубидия в калии речной воды (такое предположение, вероятно, дает для количества рубидия максимальные числа), можно, зная количество воды, вливаемой реками в океаны, и объем океана, вычислить то время, которое потребно для накопления рубидия в морской воде, отвечающее современному его количеству

¹⁰ Или рубидий накопился в течение бывших геологических периодов, когда количество его, приносимое реками, было более значительно, чем ныне.

¹¹ G. Heyne, Ueb. Eisenchlorür doppels. d. Rubid. u. Caes., Gött., 1912. S. 65.

по отношению к калию. Мы получаем этим путем количество лет, которое исчисляется столь многими миллионами (больше 2 000 000 000), что их нельзя сравнивать с теми числами, какие получаются для исчисления длительности известных геологических процессов (возраста Земли), исходя из других, более точных, данных. Но если бы даже и принять, что часть рубидия в океанической воде осталась от прежних геологических периодов, на что может быть и есть некоторые намеки в характере маточных водных растворов исчезающих океанов, все же часть рубидия и ныне приносится реками в океан. Для ее истории нам достаточно исходить из следующих данных: 1) количества Rb : K, вносимые реками в океаны, меньше 0,01 : 100 и процесс этот в том же темпе совершался и в прежние геологические периоды, доступные нашему изучению, и 2) приносимый в морскую воду реками рубидий из морской воды извлекался различными процессами, но темп этого извлечения идет и шел медленнее темпа извлечения калия¹².

Несомненно, часть рубидия уходит из морской воды. Некоторые его количества уходят в организмы; однако количество такого рубидия по сравнению с калием всегда очень невелико и едва ли можно его принимать во внимание в общей схеме истории рубидия. Уже гораздо большие его количества должны находиться в твердых придонных продуктах, извлекающих составные части слабого водного раствора, каким является морская вода, т.е. в морских глинах и в образуемых в них минералах. К сожалению, у нас нет достаточного числа точных анализов океанической гряды и обычно в них не исследуются такие элементы, как рубидий¹³. Однако анализ грядей соленых и пресных озер указывает, что в них рубидий накапливается в количествах (по сравнению с калием), относительно не меньших, чем сколько его имеется (по отношению к калию) в морской воде; кое-где он, по-видимому, даже скопляется в количествах больших; так, например, в гряде Столыпинских минеральных вод, Николаевского уезда, Самарской губ., на 100 калия приходится 10,82 рубидия¹⁴, тогда как в воде этих источников отношение Rb : K равно 7,18–7,40 : 100¹⁵. Для соленых озер имеются измерения только Шмидта, который нашел, что в Тинекском озере эти числа выражаются 3,05 : 100 для Rb : K¹⁶, т.е. мы получаем числа, отвечающие порядку отношения Rb : K морской воды (воде этого озера Rb : K = 3,09 : 100). Несомненно, нельзя постоянно уравнивать явления, наблюдаемые в глинах соленых озер, с глинами океаническими. В некоторых случаях мы имеем для озер аномальный состав находящихся в них солей. И действительно, в некоторых озерах получаются для Rb : K числа большие, чем те, какие достигаются в океанических водах, что, очевидно, указывает на особенности химических процессов, наблюдаемых в соленых озерах. Однако для исследованного Шмидтом Тинекского озера это соображение должно отпадать. Это озеро находится в сообщении с Каспийским морем и имеет состав воды, отвечающий составу Каспия.

¹² Принимая во внимание постоянство круговых процессов, всюду установившихся на земной коре, можно думать, что отношение 0,01 : 4,19 дает нам понятие о порядке тех чисел, какими определяется быстрота извлечения из морской воды калия и рубидия; калия извлекается больше рубидия в несколько сот раз.

¹³ См. наиболее точную сводку *F. Clarke*, «Proceed. R. Soc. of Edinb.», 27. Ed. 1907, p. 170.

¹⁴ *C. Schmidt*. «Bull. Acad. Sci. St.-Pet.», 9, 1866, p. 324.

¹⁵ *C. Schmidt*. I. c., 9, 1866, p. 318; 12, 1868, p. 3.

¹⁶ *C. Schmidt*. I. c., 20, S.-Pb., 1875, p. 145.

Из этих немногих – к сожалению – данных можно видеть, что числа Rb : K для морской или соленой воды и для грязи, отлагающейся в данном бассейне, *очень близки*. Это явление, если оно подтвердится при дальнейшем исследовании, указывает на важный геохимический факт, на то, что число Rb : K в морской воде (4,19 : 100) является предельным числом и что для Rb, как и для всего состава морской воды, достигнуто относительное равновесие: его столько же (по отношению к калию) удерживается в морской воде, сколько и выделяется в виде твердых или коллоидальных соединений.

Мы не знаем, в каком виде выделяется рубидий из океанических растворов и какие формы его соединений находятся в грязях. Надо, однако, думать, что здесь мы должны различать два разных процесса – выпадение его в форме сложных химических и коллоидальных, богатых газами и водою тел, составляющих грязь, и позднейшее образование твердых, более простых, кристаллических соединений. В этом последнем случае, вероятно, рубидий выделяется вместе с калием, аналогично тому, как это бывает в других аналогичных случаях, нам известных, – в процессах выветривания и метаморфизма на суше.

В морских осадках судьба калия, бывшего в морской грязи и в морских организмах, известна в очень незначительных размерах. По-видимому, калий собирается в алюмо- и феррисиликатах. Процесс этот начинается еще в морской грязи – в виде главконита и, может быть, цеолитов – и продолжается уже потом в осадочных породах, образующихся путем химического и физического изменения океанических грязей. Здесь калий главным образом собирается в различных слюдах (гидромусковитах или мусковитах), столь обычных в осадочных породах и отнюдь не являющихся всегда детритовым остатком¹⁷, частью в полевых шпатах. Пробы на рубидий в главконитах, сделанные в кислородно-газовом пламени в аппарате Хильгера Б.А. Линденером, дали ясные линии рубидия только при одновременном присутствии в породе слюды. Спектроскопически изучались главконитовые породы и механически из них выделенные порошки главконита. При этом в породах, не заключающих слюды, и в возможно чистых порошках главконита рубидия не находилось. Отсюда приходится заключить, что рубидий не попадает с калием в первичные выделения последнего в грязях в форме главконитов, но собирается с ним во вторичных алюмосиликатах. Ибо белая слюда, находящаяся вместе с главконитом, является результатом диагенеза морских осадков¹⁸. В этих опытах интересно и то, что главконитовые породы кембрийские и третичные дали одинаковый эффект, т.е. аналогичный геохимический процесс для рубидия шел на протяжении всей новейшей геологической истории Земли. Работа над спектроскопией главконитов и слюд продолжается, но и сейчас ясно, что рубидий собирается из морской воды не только в морские организмы, но и в слюды¹⁹. Однако не ясно, как он попадает в слюды из морской грязи.

¹⁷ См. В. Вернадский. Минералогия, М., 1912, с. 469.

¹⁸ Кроме слюды, в этих породах из минералов, содержащих калий, заключался только полевой шпат, но зерна полевого шпата рассеяны в столь ничтожных количествах, что в условиях нашей работы со спектроскопом не могли бы дать наблюдаемых ясных линий рубидия.

¹⁹ Слюды всегда содержат рубидий; см. В. Вернадский и Б. Линденер, Мат. для спектр., II.

Таким образом, часть рубидия, накопленного в океанах и обогащенного в морской воде по сравнению с калием, переходит в литосферу, в минералы калия (слюды). Очевидно, рубидий находится в литосфере в количествах, больших по сравнению с калием, чем сколько его находится в реках, по крайней мере в осадочных, связанных с морскими процессами, породах²⁰. К сожалению, история рубидия в литосфере изучена очень плохо, и мы не в состоянии дать для него чисел, которые бы выразили его отношение к калию, сравнимое по точности с теми, какие получаются для морской воды.

В *литосфере*, как видим, часть рубидия попадает из гидросферы путем химических процессов, обычно идущих в океанах. Ио рубидий попадает в литосферу и другим путем – при замирании морских бассейнов. Хотя этот процесс с человеческой точки зрения мало заметен, но вся геологическая история показывает нам, что он играет огромную роль в истории Земли и непрерывно происходит на протяжении всего геологического времени. В результате такого замирания морских бассейнов должны происходить двоякого рода продукты: с одной стороны, образуются отложения солей, твердых продуктов, частью скопляющихся в чистом состоянии, частью выпадающих вместе с механически взмученными частями, бывшими в замирающем океаническом бассейне; с другой – образуются насыщенные маточные растворы, не только более концентрированные по сравнению с морской водой, но и иные от нее по составу, так как во время испарения морской воды в солевой ее части идут разнообразные химические процессы, меняющие ее состав. В этих маточных растворах скапливаются такие составные части морской воды, которые или являются наиболее растворимыми в воде в условиях замирания морского бассейна, или не дающие в этой химической среде твердых сложных («двойных») соединений с другими выпадающими из морского бассейна солями. Эти маточные растворы или 1) уносятся вновь водами в иной морской бассейн, или 2) собираются в остаточных озерах, или 3) проникают в виде раствора в рыхлые породы дна и затем подвергаются дальнейшим изменениям при их диагенезе, или, наконец, 4) также выпадают в виде твердых солей.

Все эти процессы идут для рубидия своеобразным образом, благодаря особым свойствам его солей по отношению к воде, по сравнению с солями калия. Уже давно было подмечено Годфруа²¹ любопытное свойство солей рубидия по сравнению с калием для обычной комнатной температуры, именно, что соли эти для простых кислот значительно более растворимы, чем соответствующие соли калия, но для солей тяжелых металлических кислот или для сложных двойных образований мы имеем обратное правило: эти соли для рубидия при тех же условиях менее растворимы, чем аналогичные соли калия. Поэтому мы, очевидно, должны ожидать, что при замирании морских бассейнов соли рубидия будут выделяться в чистом виде позже солей калия и будут главным образом собираться в маточных растворах. Мы знаем, что даже соли калия морской воды при замирании бассейна концентрируются в маточных растворах и отложения каменной соли морского происхождения обеднены солями калия по сравнению с составом морской воды; еще больше

²⁰ См. о рубидии в осадочных отложениях *W. Hartley a. H. Ramage*. «Journ. Chem. Soc.», 71, L., 1897, p. 537.

²¹ *Godeffroy*, «Ber. deutsch. chem. Ges.», 9, B., 1876, 1363.

они должны быть обеднены солями рубидия. Но, больше того, и отложения маточных растворов, где они наблюдаются, должны быть обеднены солями рубидия, и подобно тому, как мы наблюдаем чистый галит, NaCl, лишенный калия, выкристаллизованным из морской воды, богатой солями калия, так мы будем иметь и чистый сильвин, KCl, лишенный рубидия, выкристаллизованный из водных маточных растворов морской воды, богатых рубидием. Лишь после этого могут выделяться солевые отложения, исключительно богатые рубидием.

До сих пор такие рубидиевые отложения не встречены, так как они должны быть еще более редки, чем калиевые отложения, а мы знаем, что в истории замирания морских бассейнов и отложения калиевых солей являются величайшей редкостью. Нельзя, однако, думать, чтобы была исключена возможность нахождения в природе – в исключительных случаях – отложений хлористых и серноокислых рубидиевых солей, аналогичных залежам калийных солей, сильвина и т.д. Напротив, вероятно, в течение огромного геологического времени такой «исключительный случай», благоприятный для рубидия, где-нибудь должен был произойти в природе, как он известен нам для калия в пермских соляных залежах Германии.

Известные нам отложения сильвина бедны рубидием²², как это и надо было ожидать. Однако в калиевых соляных залежах мы замечаем заметную примесь солей рубидия в находящихся в них скоплениях первичных двойных солей калия, главным образом карналлита²³. Здесь всегда наблюдается рубидий, что вполне отвечает теории. При изоморфизме солей калия и рубидия надо ожидать, что условия, вызывающие образование двойных солей калия, хотя бы карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, будут вызывать и образование соответствующего рубидиевого карналлита $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, который, согласно правилу Годфруа, будет менее растворим, чем соответствующая соль калия, а потому в карналлитах будет скапливаться из маточных растворов рубидий в то самое время, когда он не будет наблюдаться в выделяемых простых хлористых солях калия. Количество его, наблюдаемое в карналлитах по отношению к калию, не велико. Оно меньше $0,2 : 100 = Rb : K$ ²⁴. Количество рубидия, очевидно, обуславливается сложными, малоизвестными законами изоморфных равновесий и, может быть, законами масс во время процесса солевых отложений. Очевидно, большая часть рубидия не может выпасть этим путем из водных растворов, а скапливается в маточных растворах. В карналлитах, как видно, не выделяется того количества рубидия, какое могло бы в них выделяться, если бы при этом отношение $Rb : K$ оставалось то же, какое сейчас наблюдается в морской воде.

Таким образом, большая часть рубидия остается при замирании морских бассейнов в маточном растворе и, очевидно, отчасти возвращается тем или иным путем в океан, увеличивая в нем отношение $Rb : K$. Но при этих замираниях, вероятно, наибольшая часть рубидиевых солей все же остается в виде

²² Ср. G. Heyne. 1. с., 1912, p. 38, 84.

²³ Ср. G. Heyne. 1. с., 1912, p. 21 и сл.

²⁴ Для соленой глины Стассфурта 0,19 (G. Heyne, 1. с., 1912, p. 37, 82), карналлита Стассфурта 0,12–0,17 (Feit u. Kubierschky. «Chem. Ztg.», 1892, 16, 335; G. Heyne, 1. с., 1912, 37, 82), карналлитов из Ашерслебена 0,13–0,17 (G. Heyne, 1. с., 1912, 34, 79). Ср. E. Wilke-Dörffelt, Kali, 6, Halle, 1912, 254.

легкорастворимых в воде соединений в морских осадках и в течение более или менее долгого времени собирается в тех соляных озерах, которые образуются на местах бывших океанических бассейнов и которые вбирают в себя соли, бывшие в океанической воде. Наблюдения Шмидта для соленых озер²⁵ дали для Rb : К очень различные цифры от 0 : 100 (Сев. Тибет) до 4,37 : 100 (оз. Кукунор). Любопытно, что некоторые из явно реликтовых озер, например, Каспийское или Аральское, дают числа меньшие, чем 4,19 : 100, среднее для океанов; Rb : К для Каспия 3,39 : 100, а для Аральского моря 3,57 : 100. Может быть, это связано с геологической историей этих бассейнов, бывших одно время пресноводными или полупресноводными. Для озер, связанных с выщелачиванием древних морских осадков, в тех случаях, когда маточные растворы не были унесены, а были поглощены осушившимся дном, мы можем ожидать обогащения рубидием, превышения того отношения Rb : К (4,19 : 100), которое в среднем наблюдалось для океанической воды. Для озер мне неизвестны такие наблюдения²⁶, но они имеются для соленых источников, выщелачивающих древние морские отложения. Здесь есть случаи, когда отношение Rb : К доходит до 7,4 : 100. Таковы Столыпинские холодные источники в Николаевском уезде Самарской губ. (Rb : К = 7,18–7,40 : 100)²⁷. Состав Столыпинских источников так или иначе может определяться только процессами, связанными или с выщелачиванием древних осадочных отложений, или с растворением старых соляных отложений. Лишь дальнейшие факты позволят нам полнее выяснить картину распределения рубидия в связи с замиранием древних морских бассейнов. По-видимому, однако, этим путем некоторая часть рубидия попадает в литосферу в количестве, обогащенном по сравнению с калием в гидросфере.

То же самое явление наблюдается и во время магматических процессов, связанных с глубинами земной коры. И здесь приходится идти осторожно, ввиду чрезвычайной бедности точных наблюдений. Калий выносится при магматических процессах на земную поверхность тремя путями: 1) фузарольными продуктами, 2) ювенильными водами, 3) застывшими вулканическими и плутоническими породами.

Количества солей калия, выносимые во время вулканических процессов, весьма значительны, но на рубидий эти продукты почти не испробованы. Однако в немногих случаях, когда их испробовывали, они оказывались очень богаты рубидием. Так, рубидий найден (вместе с цезием) в значительных количествах в квасцах, которые образуются во время вторичных процессов в Schicciola в Вулкано. Если правильны предварительные числа Косса²⁸, к сожалению, дальше не проверенные, в этих квасцах отношение (Rb + Cs) : К колеблется, но иногда равно по крайней мере 20 : 100, т.е. значительно пре-

²⁵ К. Schmidt. «Mém. Akad. Sci. S.-Pét.», 20, S.-Pét., 1873, № 4, P. 7; «Bull. Acad. Sci. S.-Pét.», 20, 1875, p. 133, 140; 24, 1878, p. 183, 195, 213; 28, 1883, p. 2; 31, 1887, p. 282 (оз. Незамерзающее, в Сев. Тибете, не заключающее Rb и бедное К).

²⁶ Было бы очень интересно сделать подобные наблюдения для таких озер, как Мертвое море. К сожалению, рубидий в его воде количественно не был определен. См. сводку и критику анализов Мертвого моря у F. Clarke. Data of geochem., 2 ed., W., 1911, p. 155–157.

²⁷ К. Schmidt. «Bull. Acad. Sci. S.-Pét.», 9, S.-Pét., 1866, p. 318; 12, 1868, p. 3.

²⁸ A. Cossa. «Mem. Accad. Lincei», (3), 2, R., 1878, p. 117 и сл. Косса указывал, что 2,5 кг калиевых квасцов дали 200 г рубидиевых и цезиевых квасцов.

вышает те отношения Rb : K, которые мы наблюдаем для процессов, связанных с гидросферой²⁹.

Другим проявлением того же самого процесса служит выделение рубидия в горячих источниках, связь которых с магматическими реакциями едва ли можно отрицать. К сожалению, и здесь мы имеем чрезвычайно мало количественных данных. Качественно рубидий найден в довольно многих источниках³⁰, но количественных определений исключительно мало. Однако, по-видимому, отношение Rb : K здесь часто превышает те числа, какие мы наблюдаем в морской воде. Если мы даже исключим наблюдения Грандо³¹ для одного из французских источников, дающие немного меньше Rb, чем сколько в нем наблюдается калия (для Bourbonne les Bains в Haute Marne 75,3 : 100 для Rb : K), то в целом ряде источников³² это отношение колеблется между 3,0–6,98 на 100. Есть, однако, другие случаи, где эти отношения значительно меньше и, например, для Ungemach около Баден-Бадена Rb : K = 1,18 : 100³³. а для некоторых терм мы имеем следы рубидия при количественно определенном содержании калия (например, Theodorshall около Крейцнаха, Киссинген)³⁴. Принимая во внимание такие случаи ничтожных количеств рубидия, мы не можем, однако, не обратить внимания, что в термах мы все же имеем случаи таких скоплений рубидия, по сравнению с калием, которые превышают равновесие, установившееся в этом отношении в гидросфере. Судя по наблюдениям Грандо, можно даже ожидать в некоторых случаях таких количеств рубидия, которые почти подойдут к количеству калия или даже превысят его. Как известно, химический состав терм очень разнообразен. Его нельзя прямо связывать с составом магм. Термы нередко получают свой твердый остаток не из застывающей в глубине магмы, но из выше лежащих пород, которые они обтекают, пока выйдут на поверхность. Нельзя не отметить, что именно по отношению к калию магмы и массивные породы резко делятся на две группы – натровых и калиевых – пород, и надо думать, что распределение рубидия, спутника калия, не может быть одинаково в термах, связанных с калиевыми или с натровыми породами³⁵. Наконец, и химический состав терм очень различен, и, вероятно, в связи с этим отношение Rb : K в них должно чрезвычайно меняться. Любопытно, что немногие данные, находящиеся сейчас в нашем распоряжении, указывают, что наиболее богатые рубидием термы связаны с новейшими вулканическими породами (Камчатка; Rb : K = 6,3–7,0 : 100) и как будто указывают на большее выделение рубидия по сравнению с калием в вулканичес-

²⁹ Рубидий наблюдался в пемзе Кракатоа, вулканическом пепле Новой Зеландии. См. *W. Hartley*. «Proceed. R. Soc.», 68, L., 1901, p. 99, 101.

³⁰ См. перечисление у *F Ephraim* в новом издании *Smelin-Kraut*. «Handbuch d. anorgan. Ch.», II, Heid., 1906, S. 188. Ср. также *H. Орлов*. «Журнал Русск. физ.-хим. общ.», 35, СПб., 1903, 91.

³¹ *L. Grandeau*. «Ann. chim. et phys.», 67. P., 1863, p. 182.

³² *K. Schmidt*. «Mem. Acad. Sci.», 32, S.-Pb., 1885, № 18, p. 18; его же «Bull. Acad. Sci.», 32, S.-Pb., 1888, p. 93.

³³ *Bunsen und Kirchhoff*. «Ann. Phys.», 113, L., 1861. S. 361.

³⁴ *Bunsen und Kirchhoff*, 1. c., 1861. S. 358.

³⁵ Нельзя не обращать внимания на то, что K и Rb радиоактивны и области калиевых пород являются в земной коре областями большего излучения энергии, чем области пород натровых. Поэтому ввиду радиоактивности рубидия было бы любопытно изучить его количества в областях химической концентрации калия и натрия.

ких извержениях, аналогично тому, что раньше было указано для квасцовых образований Вулкано. Но, к сожалению, у нас сейчас слишком мало фактов для твердых выводов. Важно лишь отметить, что в некоторых термах (вулканического происхождения?) количество рубидия, приходящего на земную поверхность, превышает по сравнению с калием то его количество, которое установилось в химических равновесиях гидросферы.

Рубидий, наконец, приходит на земную поверхность и в составе горных пород, после выделения магмами своих летучих и растворимых составных частей. Мне известно только одно количественное определение рубидия в горных породах – в мелафире из Норгейма в Германии, которое дало для Rb : К отношение $0,05 : 100$ ³⁶. Однако очень сомнительно, чтобы это отношение указывало на порядок числа, которое выражает содержание рубидия в породах, происшедших от застывания магм. Дело в том, что хотя мы не имеем достаточных наблюдений над количеством рубидия в породах, мы имеем некоторое количество определений его в минералах, наиболее богатых калием. Эти наблюдения показывают нам, что существуют области – минеральные тела³⁷ – среди пород, где особенно сосредоточивается рубидий. Такого рода областями являются пегматитовые жилы и, может быть, штокверки, т.е. области, в которых сосредоточивались наиболее летучие или растворимые составные части магм. Здесь наблюдаются нередко такие минералы, в которых отношение Rb : К достигает огромной величины и в некоторых случаях даже количество рубидия превышает количество калия. Как мною уже раньше указывалось³⁸, мы имеем далеко не во всех пегматитовых жилах богатые рубидием минералы; такие жилы сосредоточены в гранитных породах и отличаются богатством Cs, Be, F и т.д.; вместе с тем, в пегматитовых жилах, богатых Ta, Nb, редкими элементами, обычно нет богатых рубидием минералов. Это указывает нам, с одной стороны, на какую-то дифференциацию рубидия в истории магм и, с другой – на сосредоточение его в их более подвижных составных частях. Количество рубидия в некоторых пегматитовых жилах очень велико, и он сосредоточивается в полевых шпатах (ортоклазах, микроклинах³⁹), слюдах (лепидолитах, мусковитах и др.), бериллах, родизитах и других калийсодержащих минералах. Здесь иногда отношение Rb : К достигает $46,7 : 100$ (лепидолит из Norway в Мэне)⁴⁰ и даже $162,4 : 100$ (родизит из Мадагаскара)⁴¹, а в некоторых бериллах рубидий нацело заменяет калий (Мадагаскар)⁴². Наряду с нахождением в пегматитовых жилах рубидий сосредоточивается и в штокверках, богатых оловом, так как он является одной из ярких составных частей всех циннвальдитов⁴³. В циннвальдите из Циннвальда отношение Rb : К достигает $9,8 : 100$ ⁴⁴. Наконец, несомненно

³⁶ H. Laspeyres. «Liebig's Ann.», 134, L., 1865. S. 355.

³⁷ Об этом термине см. В. Вернадский. Минералогия, I, изд. 3, М., 1910, с. 23 и сл.

³⁸ В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», СПб., 1908, с. 91; его же «Радиоактивные руды в земной коре» («Временник Общ. им. Леденцова»), М., 1912.

³⁹ См. В. Вернадский. «Bull. Soc. Miner. Fr.», 36, P., 1913.

⁴⁰ F. Clarke. «Am. Journ. Sci.» (3), 32, N. H., 1886, p. 357.

⁴¹ L. Duparc, M. Wunder et R. Sabot, «Bull. Soc. Minér. Fr.», 34, P., 1911, p. 138.

⁴² L. Duparc, M. Wunder et R. Sabot, I. c., p. 131.

⁴³ Ср. В. Вернадский и Б. Лунденер, Мат. для спектр., II.

⁴⁴ Для вывода этого отношения принято во внимание определение Rb, сделанное Шреттером (Schrötter. «Sitzber. Akad.», W., 1864, S. 278). Количество калия взято из других анализов.

рубидий должен сосредоточиваться на контактах, так как он всегда является важной составной частью флогопитов⁴⁵, но количественных определений мы здесь не имеем.

Однако напрасно было бы думать, что рубидий нацело уходит из магм в эти их наиболее летучие и растворимые части. Рубидий входит обычно в состав породообразующих минералов, богатых калием. Так, уже давно Л. Смит указал на то, что он всегда заключается в лейцитах⁴⁶, Барбье⁴⁷ подтвердил его постоянное нахождение в ортоклазах. Наконец, он, несомненно, всегда находится в слюдах, причем в биотитах, судя по характеру их спектра, он наблюдается в количествах, несомненно далеко превышающих то, что называется в химии «следами». В биотитах он находится в таком заметном количестве и в тех случаях, когда биотит был выделен из свежего гранита (Енисейская губ.).

Везде здесь рубидий является спутником калия, причем, так как он находится всегда во всех главнейших породообразующих калиевых минералах – полевых шпатах, лейцитах, слюдах, очевидно, что количество его, этим путем сосредоточиваемое, не может быть оставляемо без внимания при оценке его значения в геохимии. Ближайшей задачей является определение его количества в породообразующих минералах, но во всяком случае ясно уже и сейчас, что отношение Rb : К в главнейших горных породах, а следовательно, и в литосфере, отнюдь не может быть выражено как $\frac{\text{следы}}{100}$. К сожалению, мы не можем сейчас выяснить, меньше оно или больше того отношения, какое установилось в гидросфере, так как нет определений рубидия в горных породах, а одно-единственное определение Ласпейреса, сделанное давно, возбуждает некоторые сомнения даже по употребленному методу анализа. Оно, несомненно, дает минимальную, а не максимальную цифру.

Во всяком случае, на Земле наблюдается следующий процесс:

Рубидий находится в литосфере в количестве по отношению к калию $x : 100$ (где x значительно больше 0,01), выносится в литосферу из гидросферы при замирании океанов и подымается из нижних частей коры во время магматических процессов. Он уносится из литосферы реками в количествах меньших, чем калий (Rb : К < 0,01 : 100). Концентрируется в гидросфере (4,19 : 100 для Rb : К), в некоторых вулканических эффоресценциях, термах, пегматитовых жилах. В этом цикле рубидия является чрезвычайно загадочным его меньшее удаление в океаны смыванием реками, чем это известно для калия. Происходит как будто процесс обогащения рубидием (по сравнению с калием) поверхностной корки земной коры. К сожалению, у нас почти нет наблюдений над историей рубидия в коре выветривания и нет данных о поглощении солей рубидия почвами. Немногие наблюдаемые факты вызывают больше вопросов, чем дают точных указаний.

Во всяком случае, можно сейчас утверждать, что рубидий принимает участие в циркуляции водных растворов в коре выветривания. Мы видели указания на это уже в образовании соленых озер, накапливающих рубидий по сравнению с калием. Несомненно, всегда в этих озерах часть солей не явля-

⁴⁵ В. Вернадский и Б. Линденер. 1. с., 1914.

⁴⁶ L. Smith. «Am. Journ. Sci.», (2), 59, N. H., 1870, p. 336.

⁴⁷ F. Barbier. «Bull. Soc. Minér. Fe.», 31. P., 1908, p. 160.

ется ископаемым маточным раствором древнего моря, а приносится реками. На то же самое указывает его нахождение в селитрах, этих главных калиевых растворимых продуктах коры выветривания. Уже в чилийской натровой селитре, тесно связанной с процессами выветривания сухих теплых стран южноамериканского запада, давно доказано присутствие заметных следов рубидия⁴⁸. Еще более заметно его присутствие в калиевой селитре. В селитре Кубанской области в долине Кубани около Каракентской угольной копи, по анализу Шмидта, Rb : K равняется 3,2:100⁴⁹. В селитре Терской области спектроскоп легко открывает рубидий⁵⁰. Можно думать, что в селитрах должно происходить обогащение рубидием, так как калий более извлекается организмами, чем более для них инертный, а может быть, даже и не всегда полезный, рубидий.

Хотя накопление рубидия в изоморфных ему соединениях калия коры выветривания этим путем и является вполне понятным, – совершенно непонятно, почему столь малые его количества (по сравнению с калием) уносятся реками в море. Нитраты калия вместе с его сульфатами и карбонатами (может быть, хлоридами?) являются, должно быть, главной формой, в которой калий поступает в реки. Все соли этих кислот для рубидия более растворимы, чем для калия, и мы должны были бы ожидать даже обогащения рек рубидием, по сравнению с калием литосферы. Между тем мы как будто наблюдаем совершенно обратное.

Поэтому, если имеющиеся наблюдения верны, мы вынуждены заключить, что на поверхности нашей планеты существует какой-то аппарат, который задерживает рубидий, перехватывает его на пути движения водных поверхностных растворов к речным водоемам. Такого рода аппаратами обычно являются организмы и почвенный слой. И действительно, рубидий наблюдается в организмах – наземных растениях, в некоторых, например в свекловице, находится всегда⁵¹, но, однако, едва ли можно говорить о специальном извлечении рубидия организмами, так как количество рубидия по отношению к калию в них не представляется очень заметным. С другой стороны, рубидий не найден и в почвах⁵². А между тем, для объяснения странного отношения рубидия в речной воде по сравнению с нахождением рубидия в литосфере приходится допустить большую поглотительную способность почв по отношению к рубидию, чем это наблюдается для них по отношению к калию, или большее его значение для жизни наземных организмов, чем это обычно думают. Вопрос может быть решен только дальнейшими опытами и наблюдениями.

Таким образом, мы видим, что сейчас в истории рубидия в земной коре перед нами стоит больше вопросов, требующих долгой работы, чем точных данных. Только после их решения можно будет идти дальше и выяснить значение рубидия как носителя энергии, независимой от Солнца, в общей экологии земной коры.

⁴⁸ L. Dieulafait. «Comptes Rendus Acad. Sci.», 98, P. 1884, p. 1545.

⁴⁹ Г. Абиx. «Зап. Кавк. отд. Геогр. общ.», X, Т., 1876, с. 519.

⁵⁰ В. Вернадский. «Заметки...», V (с. 453 наст. издания).

⁵¹ См. данные и литературу о рубидии в организмах у В. Вернадского. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», II, СПб., 1908, 86–87, 92.

⁵² См. В. Вернадский. Почвоведение. СПб., 1913.

ЗАМЕТКИ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 7 сентября 1916 г.)

«Известия Академии наук», 1916, т. 10, № 15, с. 1323

VII

ВИСМУТ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Форма нахождения висмута в земной коре очень мало выяснена, и имеющиеся об этом в нашем распоряжении сведения чрезвычайно случайны. В значительной мере это обуславливается тем, что у нас нет удобных, быстрых и ярких чувствительных реакций на висмут. Спектроскопически он очень нечасто попадает в спектрограммы. Систематически его до сих пор не искали.

Висмут по своей распространенности помещается в VIII декаду, но это его нахождение отнюдь не может считаться строго установленным. По распространенности он одного порядка с Hg, Se, Ag, Tl, Cs, Cd, Te, Pr, Au и, по-видимому, более распространен, чем эти химические элементы¹. Однако в этих учетах висмута очень много гадательного.

2. Среди довольно многочисленных минералов висмута в природе огромное большинство их является вторичными продуктами *коры выветривания*; среди них мы имеем разнообразные кислородные висмутистые соединения — окислы, углекислые, хлорокись, теллуровые, ванадиевые, мышьяковокислые, окисернистые, кремневые и т.п. Оставляя их пока в стороне (§ 14), мы среди исходных для них, первичных для висмута, тел видим: его сплавы с металлами, самородный висмут, теллуристые, сернистые соединения металлов, сульфовисмутовые тела, аналоги арсинов (висмутовые металлы).

Чрезвычайно характерно для первичных висмутистых минералов то, что они нигде не дают нам чистых скоплений, в которых висмут являлся бы преобладающим металлом, наподобие того, что нам известно для других редких элементов, например для золота в кварцевых жилах. Обычно одновременно с висмутом и его минералами находятся соединения нескольких других металлов, встречающихся в количествах, сравнимых с количествами висмутистых тел. Этими металлами являются обычно Cu, Co, Ni, Au, Pb, Ag, Sn. Обычно в месторождениях этих элементов находятся и первичные руды висмута, как видно из приводимого ниже списка, в соединении с Au, Ag, Te, S, Cu, Pb, Hg, Co, Ni, As, Sb.

3. Среди первичных висмутистых минералов не очень редко наблюдаются висмутистые золото и серебро (мальдонит, численит и т.д.). К сожалению, при спешной добыче золота обычно содержание в нем висмута исчезает из научного учета. Отмеченные случаи относятся к месторождениям, связанным с процессами, идущими в кислых массивных породах, где висмутистые тела выделились при пневматолитических (контактовых) реакциях, сопровождающих движение магм. Непосредственный генезис их, однако, неясен².

¹ См. В. Вернадский. Опыт описат. минер., I, СПб., 1914, с. 123–125.

² См. В. Вернадский. Опыт описат. минер., I, II, СПб., 1914, с. 401.

Точно так же в огромном большинстве случаев является первичным и самородный висмут. И он образуется или при пневматолитических процессах, связанных с кислыми массивными породами, или в жильных месторождениях, вызванных процессами, шедшими в грандиозных размерах в жильных полях, связь которых с гранитными породами весьма вероятна. И здесь висмут выделился путем сложных реакций, шедших в водных растворах³, богатых газовыми веществами.

4. Еще резче связь с пневматолитическими процессами наблюдается в своеобразной и важной группе теллуристых соединений висмута. Висмут (вместе с золотом и серебром) является одним из обычных тел, соединенных в природе с теллуrom⁴. К таким телам относится ряд минералов: тетрадимит, хозеит, грюнлингит, верлит, тапальпит, теллуробисмутит (теллуристый висмут). Если наши знания по отношению к висмутовому золоту и серебру были недостаточны даже для чисто эмпирического представления об их химической формуле, то тем более оно затруднительно по отношению к соединениям теллуристым, ибо характер природных соединений теллура до сих пор загадочен. Очень часто теперь соединяют природные теллуристые соединения с сернистыми и селенистыми, допуская изоморфизм теллура с серой и селеном⁵. Однако такой изоморфизм отнюдь не может считаться доказанным, и способность аналогичных по формуле сернистых и теллуристых тел давать изоморфные смеси выражена чрезвычайно слабо. В природных соединениях она указывается для отдельных минералов (например, для верлита), но если мы обратимся к первоисточникам, то мы увидим, что такие толкования являются отражением не точных наблюдений, а теоретических взглядов автора. Изоморфная примесь теллуристых тел к природным сернистым минералам требует критической проверки⁶. Сера, наблюдаемая в природных теллуристых минералах, входит в химический состав соединения, а не происходит от примеси аналогичного теллуристу сернистого соединения.

Все природные теллуристые соединения висмута, часто связанные с месторождениями золота, по-видимому, приурочены к процессам, вызванным застыванием и передвижением кислых магм; они выделились из горячих водных растворов, наблюдаются в штокверках, контактах, кварцевых жилах, большею частью вне связи с сернистыми соединениями висмута.

В небольшом количестве висмут находится и в других соединениях теллура, например в петцитах⁷.

³ См. *В. Вернадский*, *л.с.*, I, стр. 463 и сл. Для контактовых месторождений около Христиании Гольдшмидт (*V. Goldschmidt*, *Die Kontaktmetamorphose in Kristiania Geb.*, Kr., 1911. S. 232) считает весьма вероятным происхождение висмута из висмутового блеска – однако не в стадии выветривания, но метаморфизма.

⁴ *E. Matthey*, «*Roceed. R. Soc.*», 68, L., 1901, p. 162.

⁵ Раньше допускали изоморфизм висмута и теллура и считали их соединения смесью самородных висмута и теллура. Это далеко не столь невероятно, по крайней мере для некоторых случаев, так как мы имеем кристаллы (искусственные) теллура, заключающие более 2% *Bi*. (См. *E. Matthey*, *л.с.*, 1901, p. 162).

⁶ Для сульфовисмутистых тел мы имеем лишь бедный висмутом (меньше 6,9% *Bi*) гольдфильдит, недостаточно изученный, но, по-видимому, однородный. О нем см. *F.L. Ransome*, «*Prof. Pap. U. St. Geol. Surv.*», 66, W., 1909, p. 116–117. Ср. ниже § 7 (наст. том, стр. 475). Указания на нахождение теллура в простых сернистых и селенистых соединениях висмута имеются только в старых анализах (1850-е годы) и требуют проверки.

⁷ См. *J. Dana*. *System of mineralogy*, 6-th ed. by E. Dana, N.Y., 1911, p. 48.

5. Особую группу представляют сурьмянистые и мышьяковистые соединения, заключающие висмут, не принадлежащие к группе сульфосурьмянистых и сульфмышьяковистых соединений. Систематическое положение этих тел до сих пор очень неясно; их обычно относят к колчеданам и к сернистым соединениям, считая, что мышьяк, сурьма (и висмут) являются в них аналогами серы.

Мне кажется⁸, однако, что факты отнюдь не отвечают этой точке зрения и что необходимо отнести их в другую группу, считать мышьяк и сурьму аналогами фосфора и относить эти минералы к арсинам и стибинам, причем роль висмута в них должна быть аналогичной мышьяку и сурьме. Нельзя не отметить, что аналогия этих соединений с фосфором или азотом (т.е. отнесение их к типу аммиака, а не воды, как мы это имели для сернистых соединений, производных сероводорода) особенно затруднительна для висмутистых тел и, вместе с тем, что вся эта группа тел очень мало изучена. Усложняется все это еще тем, что в состав данных соединений входит иногда еще сера, которую с точки зрения этой теории приходится считать входящей в состав соединения, ядро которого состоит из арсина или стибина или его аналога.

Однако, какова бы ни была прочность этих теоретических воззрений, остается несомненным одно, что отнесение этих минералов в группу сернистых тел встречает еще большие затруднения и противоречит всем нашим знаниям в области химии. В частности, для висмута это еще более затруднительно, чем даже для мышьяка и сурьмы.

В природе мы не знаем чистых висмутистых тел этой группы, но мы имеем 1) такие минералы, в которых *растворителем* является изоморфная смесь арсинов, стибинов и аналогичных висмутистых соединений металлов и 2) такие арсины или стибины (и их производные), в которых висмутистое тело находится в растворенном виде, в виде изоморфной подмеси.

К первому типу относятся⁹: аллоклаз¹⁰ (Co, Fe) (As.Bi)₈, бисмутосмальтин¹¹ Co(As.Bi)₃, каллилит¹² Ni(Sb.Bi)S. Все эти тела являются редкими соединениями, характерными для жильных образований, главным образом в области выделения кобальтовых и никелевых соединений.

Вероятно, большее значение имеет небольшая примесь висмутовых тел к другим членам того же ряда, которые более распространены, чем вышеуказанные редкие минералы. Так, в виде изоморфной подмеси висмут очень нередко наблюдается в разнообразных арсинах и стибинах, главным образом кобальта и никеля, в герсдорфите¹³, ульманците¹⁴, смальтине и хлоантите¹⁵. Хлоантит дает в спектре искры без всякой обработки линии висмута¹⁶; среди смальтинов, обычно бедных никелем, есть разности, которые должны быть

⁸ См. В. Вернадский. Опыт описат. минер., II, П., 1916, с. 5 и сл.

⁹ Может быть, сюда относится зайнит, который считается смесью полидимита и висмутового блеска. См. литературу у С. Hintze, Handbuch d. Miner., I, L., 1902. S. 965.

¹⁰ Количество висмута от 23,0 до 32,8%.

¹¹ Висмута 20,1–37,6%. Может быть, здесь есть два разных минерала.

¹² Висмута 11,7–11,8%.

¹³ См. С. Hintze, l.c., I, L., 1900. S. 787.

¹⁴ С. Hintze, l.c., 795 (до 0,97% Bi по Ласпейресу).

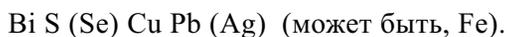
¹⁵ Ср. С. Hintze, l.c., 1901. S. 810.

¹⁶ F. de Gramont. «Bull. Soc. Minér. Fc.», 18, P., 1895, p. 278.

выделены в виде отдельного минерала (керстенита) и которые заключают больше 1,5 и даже до 4,6% Bi¹⁷. Он наблюдался в некоторых арсенопиритах¹⁸, данаитах¹⁹, сафлоритах²⁰, леллингитах²¹, корините (до 0,68%)²². В редких раммельсбергитах²³ и скуттерудитах²⁴ есть разности, богатые висмутом (в раммельсбергитах до 5,1% Bi, в скуттерудитах – до 4,4%). Наконец, он наблюдается и в никколитах²⁵. Во всех этих случаях висмут, по-видимому, связан генетически с никелем и кобальтом. В общем, однако, он не дает в этом своем распространении никаких новых типов месторождений по сравнению с самородным висмутом (§ 3) и висмутовым блеском (§ 6).

6. Гораздо большее значение имеет группа сернистых соединений висмута, в природе временами связанная с селенистыми его соединениями. Здесь мы должны различить две группы: 1) свободные сульфиды и селениды висмута и 2) сульфовисмутистые соли. К первой группе принадлежат: бисмутин (висмутовый блеск), селенобисмутин, френцелит и гуанаюатит. Это тела, тесно связанные с пневматолитическими реакциями, идущими в связи с процессами застывания кислых магм и их воздействия на окружающие породы. В связи с этим наиболее распространенное, например, соединение висмута в природе – висмутовый блеск – или выделяется из горячих, богатых газами (бедных кислородом или его лишенных) водных растворов или же образуется разложением содержащих висмут газообразных соединений при температуре в несколько сот градусов и при значительном давлении. Но характер этих летучих или подвижных соединений висмута нам совершенно неясен. Нередко в этих условиях совместно с ним наблюдаются соединения W, Sn, Co, Ni, F. Вместе с ним выделяются часто самородный висмут и сульфовисмутистые соединения меди и свинца.

7. По-видимому, выделение в данном месторождении свободного сульфидгидрида или его сульфосолей зависит от неизвестных нам условий химических равновесий в сложных процессах, идущих в горячих водных растворах жильных полей. Мы имеем здесь ясные указания на существование равновесия системы элементов (в водном растворе в бескислородной среде)



К сожалению, эта система не изучена, но она дает многообразные соединения, которые являются нам в природе в форме многочисленных сульфовисмутистых солей.

¹⁷ Так называемая висмутокобальтовая руда старых немецких минералов. См. литературу и споры о существовании керстенита или хелейтита у *C. Hintze*, l.c., I, 1901. S. 804–805.

¹⁸ Ср. *C. Hintze*, l.c., 1901. S. 860; см. еще *A. Carnot*. «Ann. chim. et phys.», (5), 3. P., 1874, p. 465.

¹⁹ Ср. *C. Hintze*, l.c., 1901. S. 860; см. еще *A. Carnot*. «Ann. chim. et phys.», (5), 3. P., 1874, p. 465.

²⁰ Ср. *C. Hintze*, l.c., 1901. S. 878.

²¹ Ср. *C. Hintze*, l.c., 1901. S. 873.

²² *H. Laspeyres*, «Zschr. Kryst.», 19, L., 1891. S. 10.

²³ Ср. *C. Hintze*, l.c., 1901. S. 879.

²⁴ Ср. *C. Hintze*, l.c., 1901. S. 881.

²⁵ *C. Hintze*, l.c., 1900. S. 623; *F. de Gramont*, l.c., 18, 1895. P. 278.

Нам известно сейчас не менее 26 минералов²⁶, сюда относящихся, принадлежащих к ряду различных кислот, нередко весьма сложного строения²⁷. Это будут следующие минералы (табл. 1).

Таблица 1

Кислота	Название	Состав растворителя
<i>I. Сложные сульфобазы</i>		
1. $\overset{I}{M}_{12}S_3(Bi_2S_6)$	Беегерит	$(Pb, Ag_2)S_3(Bi_2S_6)?$
Соли нормального ряда		
<i>II. Ортосульфовисмутистые соли</i>		
2. $\overset{I}{M}_6Bi_2S_6$	Виттихенит	$Cu_6Bi_2S_6$
3.	Лиллианит	$(Ag_2Pb)_3Bi_2S_6?$
4.	Селенистый лиллианит	$(Ag_2, Pb, Fe, Cu)_3(Bi, Sb)_2(S, Se)_6$
5.	β -кобеллит	$Pb_3(Bi, Sb)_2S_6?$
6.	Айкинит	$Cu_2PbBi_2S_6?$
7.	Гладгаммарит ²⁸	$Pb_3Bi_2S_6?$
<i>III. Пиросульфовисмутистые соли</i>		
8. $\overset{I}{M}_4Bi_2S_5$	α -кобеллит	$Pb_2(Bi, Sb)_2S_5?$
9.	Бьелькит	$Pb_2Bi_2S_5$
10.	Козалит	$(Pb, Ag_2, Cu_2)_2Bi_2S_5$
11.	Шапбахит	$(Pb, Ag_2)_2Bi_2S_5$
12.	Мышьяковистый Бьелькит	$Pb_2(Bi, As)_2S_5?$
<i>IV. Метасоли</i>		
13. $\overset{I}{M}_2Bi_2S_4$	Плепаргирит	$Ag_2Bi_2S_4?$
14.	Эмплектит	$Cu_2Bi_2S_4$
15.	Матильдит	$Ag_2Bi_2S_4$
16.	Аляскаит	$(Ag_2, Pb, Cu_2)Bi_2S_4$
17.	Галенобисмутит	$PbBi_2S_4$
18.	Вейбуллит	$PbBi_2(S, Se)_4$

²⁶ Сюда же, по-видимому, должен быть отнесен редкий минерал гошкорнит, эмпирическая формула которого, может быть, приближается к чистой соли типа $Ni_{14}SbBi_2S_{13}$ (см. *R. Scheibe. «Jahrbuch d. preuss. geol. Landesanst.»*, В., 1891, S. 99 и сл.). По-видимому, мы имеем здесь двойную соль сульфосурьмянистого, сульфовисмутистого и сульфониколостого никеля. К сожалению, характер никеля в этом теле не выяснен. Состав платинита $(PbBi_2SSe_2)?$ См. *G. Flink. Arkiv. f. kemi.*, 3. S., 1910, N 35, p. 10) тоже не поддается точному толкованию.

²⁷ О строении этих кислот существуют разные теории. Ср., например, *P. Groth. Tableau syst. des min., tard. par E. Joukovsky et F. Pierce. Gen.*, 1904, p. 27 и сл.; *B. Вернадский. Минералогия*, 3-е изд., I., М., 1910, стр. 214 и сл.

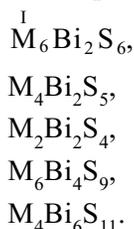
²⁸ Это название я даю лиллианиту, не содержащему серебра. О нем см. *H. Bäckström. «Zschr. Kryst.»*, 19. L., 1891, 108; *C. Hintze. Handbuch Min.*, I. 1904, p. 1140; *G. Flink. «Arkiv kemi.»*, 3, № 35, St., 1910, p. 10 и сл.

Таблица 1 (окончание)

Кислота	Название	Состав растворителя
Сульфосоли полимерных кислот		
<i>V. 3-пиро-би-висмутистые сульфосоли</i>		
19. $\text{Bi}_4\text{S}_3(\text{MS})_6$	Клапротит Ширмерит	$\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ $(\text{Pb}, \text{Ag})_3\text{Bi}_4\text{S}_9$
20.		
<i>VI. Мета-би-висмутистые сульфосоли</i>		
21. $\text{Bi}_4\text{S}_5(\text{MS})_2$	Догначкаит	$\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_7?$
<i>VII. 2-пиро-три-висмутистые сульфосоли</i>		
22. $\text{Bi}_6\text{S}_7(\text{MS})_4$	Квиатит Железистый квиатит?	$(\text{Pb}, \text{Cu}_2)_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ $(\text{Pb}, \text{Fe})_2(\text{Bi}, \text{S})_6\text{S}_{11}?$
23.		
<i>VIII. Мета-три-висмутистые сульфосоли</i>		
24. $\text{Bi}_4\text{S}_8(\text{MS})_2$	Эйхбергит	$(\text{Cu}, \text{Fe})_2(\text{Bi}, \text{Sb})_6\text{S}_{10}?$
<i>IX. 3-пиро-тетра-висмутистые сульфосоли</i>		
25. $\text{Bi}_8\text{S}_9(\text{MS})_6$	Купробисмутит	$\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}?$
<i>X. 4-пиро-пента-висмутистые сульфосоли</i>		
26. $\text{Bi}_{10}\text{S}_{11}(\text{MS})_8$	Резбаниит	$\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}?$

Если мы обратим внимание на эту таблицу, то увидим, что среди 26 минералов, морфологически, по-видимому, представляющих ясные индивиды, далеко не для всех можно с значительной точностью установить их химическую природу. Во всяком случае, несомненно чрезвычайное разнообразие относящихся сюда тел, указывающее на большую чувствительность к изменению условий внешней среды совместно выпадающих в природе элементов²⁹.

Мы имеем здесь представителей, по крайней мере, пяти кислот:



Едва ли можно думать, что нам известны все представители этих сложных и своеобразных соединений³⁰.

²⁹ В скобки взяты более редкие члены ряда.

³⁰ Если принять существование гольдфильдита, придется признать существование нового ряда сложных сульфобаз – $\text{M}_{10}\text{S}_2(\text{Bi}_2\text{S}_6)$. Формула его – $\text{Cu}_5(\text{Sb}, \text{Bi}, \text{As})_2(\text{S}, \text{Te})_8$. Гистриксит Петтерда, по-видимому, представляет механическую смесь.

Вся эта группа минералов занимает в земной коре совершенно определенное место. Все они являются характерными жильными минералами, выделившимися в жильных полях, в кварцевых или баритовых жилах, из водных растворов, при высокой температуре. При этом обычно возможно установить связь этих растворов с кислыми массивными породами.

8. По сравнению с количеством сульфовисмутистых минералов невольно бросается в глаза редкость сульфовисмутистых подмесей в изоморфных с ними многочисленных природных сульфосурьмянистых и сульфомышьяковистых минералах³¹. Мы встретились уже с несколькими случаями таких смесей (β -кобеллит, селенистый лиллианит и т.д.), в которых количество сульфовисмутистого соединения в минерале так велико, что позволяет причислять его к растворителю. В других случаях изоморфная примесь висмута аналогична не растворителю, но растворенным телам. Относительно малое число таких известных нам случаев, вероятно, обуславливается малой изученностью этих тел, и в действительности они встречаются в природе нередко. Среди сульфосурьмяных и сульфомышьяковых соединений, содержащих примесь висмута, на первом месте должны быть поставлены блеклые руды. Они часто являются³² содержащими висмут, причем здесь не исключена механическая примесь других соединений висмута (например, самородного висмута в фалитах), так как анализы нередко делались над веществом, недостаточно очищенным³³. Блеклые руды в некоторых своих разностях отчасти могут быть отнесены даже к висмутистым минералам (§ 7), так как две блеклые руды, богатые висмутом³⁴, по-видимому, заключают количества сульфовисмутистого соединения, позволяющие вводить его в формулу как растворитель изоморфной смеси. Таковы: риониты с 6,4–12,9% Bi и менее богатые, но, может быть, не вполне однородные – кобальтофалиты, с 1,9–4,6% Bi ³⁵. К тому же и условия их нахождения отличаются от обычных блеклых руд; они находятся в тех же областях и при тех же парагенетических условиях, как и висмутовые блески. Были случаи, когда риониты являлись и рудой на висмут (в Кременце, в кантоне Валлисе)³⁶.

Кроме них, мы наблюдаем небольшую, должно быть, изоморфную, примесь сульфовисмутистых тел только в группе медных и главным образом ртутных блеклых руд. Из других сульфосолей довольно часто наблюдалась примесь висмута (до 1,5% Bi) в джемсонитах³⁷.

³¹ Фохт (*J. Vogt*. «Zschr. prakt. Geol.», В., 1898, S. 391) пытался объяснить различие между Sb , Bi и As трудностью образования сульфосоли при действии щелочной сульфобазы на висмут. Едва ли такое объяснение отвечает фактам, так как сульфосоли висмута образуются довольно легко и довольно стойки.

³² Ср. *F. Field*. «Quart. Journ. Chem. Soc.», 14, L., 1862, p. 304.

³³ В разностях блеклых руд количественно наблюдались примеси висмута: в тетраэдритах 0–0,8% Bi , в гермеситах 0–1,6% Bi , в фалитах 0–1,6% , в теннантитах 0–1,0%, в шватцитах 0–0,1% Bi .

³⁴ Впервые в 1854 г. Брауне (*Brauns*. «Mitt. naturf. Gesellsch. in Bern.», В., 1854, S. 58) нашел висмут в блеклой руде из Annivier, названной им аннивитом. Анализ был сделан над нечислительным минералом. По-видимому, мы имеем здесь дело с рионитом.

³⁵ Так я называю Kobaltwismuthfahlers Зандбергепа. О ней см. *F. Sandberger*. «Neues Jb. Min. St.», 1865, S. 591 и сл.; его же «Untersuchungen üb. Erzgänge», II, Wiesb., 1885. S. 244.

³⁶ *T. Petersen*. «Neues Jb. Min. St.», 1870, S. 590.

³⁷ См. *C. Hintze*. l.c., I, 1902, S. 1031.

Но в общем все же случаи такой изоморфной подмеси не очень часты в сульфосолях сурьмы и мышьяка, и пока факты как будто указывают нам на то, что при совместном нахождении этих элементов преобладают условия химических реакций в жильных полях, при которых висмут выделяется в индивидуализированных соединениях; чаще в его соединениях растворяются сульфомышьяковые и сульфосурьмяные тела, но не обратно.

9. Нахождение висмута в индивидуализированных телах, в особых минералах не охватывает, однако, всех условий его выделения в природе и далеко не отвечает полной картине его истории в земной коре. Он встречается в земной коре не только в своих областях концентрации – в рудных месторождениях, но широко распространен в рассеянном состоянии в формах, которые нам не очень ясны. Очень возможно даже, что он находится в этом виде в гораздо большем распространении, чем мы это ныне знаем.

Прежде всего приходится отметить нахождение его в сернистых соединениях, иногда в количествах, в которых он может быть химически количественно определен. По-видимому, он собирается в значительных количествах в цинковых обманках и свинцовых блесках. Мы не знаем сейчас точно, в каком виде он здесь собирается, но очень вероятно, что мы имеем в этих телах дело с твердыми растворами висмута или его соединений. На это, по крайней мере, указывают следующие данные. Богатые висмутом свинцовые блески (до 1%) приходится выделить в отдельную группу паракобеллитов, так как они морфологически отличаются от обычных свинцовых блесков: их кристаллы обладают октаэдрической спайностью³⁸. Точно так же и в прозрачных цинковых обманках, сколько можно судить, вполне однородных, находится висмут. Возможно, что висмут растворен здесь в виде сернистого висмута. Было бы чрезвычайно интересно изучить системы $Zn-Bi-S$ и $Pb-Bi-S$, которые, кажется мне, сейчас термически не изучены.

Как бы то ни было, висмут чрезвычайно распространен в свинцовых блесках и цинковых обманках, и скопления этих тел представляют его природные концентрации, химические области³⁹ для висмута. Спектроскопически висмут очень часто открывается в галенитах⁴⁰, а по опытам Юрбена, из 64 месторождений цинковой обманки Франции в 10 он найден спектроскопически непосредственно; однако это только цинковые обманки, более богатые висмутом, так как в конце концов он мог быть открыт во всех их месторождениях, в которых искался⁴¹. Еще раньше следы висмута были наблюдаемы химическим путем в цинковых обманках Иоахимсталя⁴² и Сардинии⁴³. Характер нахождения висмута в цинковой обманке неясен. Думали⁴⁴ связать

³⁸ Висмутистые разности впервые выделены в виде паракобеллитов Шрауфом (*Schrauf*. «Anzeiger d. Wien. Acad.». 1871, № 19). Содержание висмута связал со спайностью впервые Шегрен (*H. Sjögren*. *Geolog. Fören. i Stockholm Förhandlingar*, VII. St., 1884–1885, S. 127 и сл.).

³⁹ См. *В. Вернадский*. *Мат. для спектр.*, I.

⁴⁰ *F. de Gramont*. «Comptes Rendus Acad. Sci. Paris», 147, P., 1908, p. 233.

⁴¹ *G. Urbain*. «Comptes Rendus Acad. Sci. Paris», 149, P., 1909, p. 603.

⁴² *A. Bornträger*. «Neues Jb. Min. St.», 1851, S. 675. Ср. сомнение о месторождении у *У.в. Зепхарович*. *Mineral. Lexicon Kais. Oesterreich*, I., W., 1859, S. 63.

⁴³ *C. Rimatori*. «Atti. Acad. Lincei», (5), 14, I, R., 1905, p. 690.

⁴⁴ *G. Urbain et L. de Launay*. «Comptes Rendus Acad. Sci. Paris», 151, P., 1910, p. 110.

его с нахождением в ней олова, однако легко убедиться, что мы не знаем совсем природных соединений олова, заключающих висмут, и в минералах олова, сколько я знаю, не был найден даже спектроскопически висмут. С другой стороны, как будто есть связь между древними цинковыми обманками и висмутом; он наблюдался только в более древних цинковых обманках, – в третичных его нет; вместо него там наблюдается сурьма⁴⁵. Юрбен и де Лонэ объясняют это явление тем, что в общем более древние месторождения цинковой обманки – благодаря тектоническим и денудационным явлениям в земной коре – принадлежат к более глубинным ее слоям. Однако нельзя отрицать, что здесь в связи с характером висмута (§ 13) мыслимо и значение времени само по себе.

10. Характерно, что и здесь висмут находится в минералах жильных полей, связанных с выделением из горячих водных бескислородных растворов, аналогично тому, что наблюдалось и для сульфовисмутистых соединений.

В связи с этим нельзя не отметить большую его редкость в минералах серы, которые могут иметь иное происхождение, например в халькопиритах и пиритах. Здесь он, должно быть, находится редко в их разностях жильного происхождения. Прямые указания для халькопиритов мне неизвестны, однако висмут находили в сернистых медных рудах всегда, когда искали⁴⁶. Нахождения его в серных колчеданах очень редки⁴⁷.

Таким образом, висмут до сих пор в форме своих первичных соединений встречен в находениях, которые являются вторичными по отношению к магматической оболочке земной коры. Он наблюдался в жилах, выделяясь из горячих водных растворов, в пневматолитических образованиях (контакты, штокверки, метасоматоз⁴⁸), в образованиях, так или иначе связанных с метаморфическими процессами, приуроченными к верхам магматических пород и в общем к метаморфической и поверхностной оболочкам земной коры. А между тем висмут, даже по современным нашим данным (§ 12), несомненно наблюдается и в остаточной магме, после выделения пегматитовых жил, газовых и растворимых в воде ее продуктов в массивных породах. В каком виде он там находится?⁴⁹

Мы подходим здесь к очень темному, но крайне интересному вопросу в истории висмута, поднятому в науке более 60 лет назад, но еще до сих пор нерешенному, хотя одно время вопрос этот в его общей форме служил предметом огромного внимания и большой литературы.

⁴⁵ Юрбен и де Лонэ (l.c., 1910) объясняют это глубиной, откуда происходит цинковая обманка. Может быть, однако, здесь играет роль и время.

⁴⁶ Ср. *F. Field*. «*Q. Journ. Chem. Soc.*», 14, L., 1862, p. 304.

⁴⁷ Следы висмута указаны в итальянских пиритах. См. *Piutti e Stoppani*. «*Rendic. Acad. Sci. fis. e mat. Napoli*», 10, N., 1904, p. 362 и сл.

⁴⁸ Для цинковой обманки и свинцового блеска.

⁴⁹ Нельзя не отметить, что нахождение висмута в неизмененных массивных породах все-таки может возбудить некоторые сомнения. Форхгаммер (*J.G. Forchhammer*. «*Ann. Phys.*», 95, L., 1855, S. 68, 70) указывает на висмут в массивных породах с некоторым сомнением, причем «эльван» из Корнваллиса принадлежит к контактными породам. Зандбергер (*F. Sandberger*. *Unters. über Erzgänge*, I, 1882, S. 24 и сл.; I, 1885, S. 263, 335 и сл.) имел дело с породами, которые находились вблизи жильных полей и по отношению к которым можно думать, что металлы проникли в них позже путем контактных и вообще метаморфических процессов.

11. Вопрос этот впервые поставлен в 1855 г. Форхгаммером⁵⁰. Найдя висмут, олово, свинец, медь и т. п. в разнообразных массивных и осадочных породах, Форхгаммер предположил, что все эти металлы – в том числе и висмут – находятся в этих породах в соединении с кремнием, в силикатах. Позже в не менее решительной форме это же самое мнение было выдвинуто в долготлетних работах (1865–1895) Ф. Зандбергером. Зандбергер впервые указал, что главным носителем тяжелых металлов являются слюды, хотя они наблюдаются и в других минералах.

В частности, по отношению к висмуту можно отметить следующие наблюдения Зандбергера. Он нашел его в роговых обманках (в более новых породах)⁵¹, в циннвальдитах и железистых циннвальдитах⁵², в черных слюдах (биотитах)⁵². В биотите из гнейса окрестности Шапбаха по анализу Гебенштрейта и Киллинга⁵³ заключается 0,0056% BiO_3 ; в других случаях – следы⁵⁴. Он находится в турмалинах Рудных гор⁵⁵.

Эти наблюдения Зандбергера возбудили в свое время большое внимание и вызвали большую литературу. К сожалению, однако, вопрос этот получил специальное освещение в связи с теми задачами, какие ставил себе Зандбергер. Он интересовался распространением тяжелых металлов в связи с вопросом о происхождении рудных месторождений и пытался в широком их распространении найти доводы в пользу своей теории происхождения рудных элементов жильных месторождений путем выщелачивания окружающих жилы боковых пород. С этой точки зрения и рассматривались и оценивались главным образом его наблюдения и собирался весь материал, подвергавшийся исследованию. Среди многочисленной литературы, вызванной работами Зандбергера, надо отметить работы комиссии австрийских ученых и Штельцнера⁵⁶. Вопрос этот не рассматривался специально по отношению к висмуту, но и на него переносили выводы, полученные по отношению к другим, более распространенным или более интересовавшим исследователей металлам – свинцу, серебру, меди и т.д. В общем, внимание сосредоточилось на том, есть ли прямые доказательства того, что тяжелые металлы входят, как таковые, в состав силикатов и алюмосиликатов, или же они находятся в них в виде механических подмесей. С этой точки зрения вопрос не может быть признан определенно решенным, так как у нас нет возможности сейчас неопровержимо доказать нахождение тяжелых металлов в силикатах или алюмосиликатах в химическом соединении, а не в рассеянной в них пыли. Вопрос получил,

⁵⁰ J.G. Forchhammer, l.c., 1855, S. 80.

⁵¹ F. Sandberger. Untersuchungen üb. Erzgänge, I, Wiesb., 1882. S. 24.

⁵² F. Sandberger, l.c., I, 1882. S. 48; II, 1885. S. 219, 341.

⁵³ F. Sandberger, l.c., I, 1882. S. 52.

⁵⁴ F. Sandberger, l.c., I, 1882. S. 55.

⁵⁵ F. Sandberger, l.c., I, 1885. S. 187.

⁵⁶ «Untersuchungen v. Nebengesteinen Przibramer Gänge. Berg. u. Hüttenm. Jahrbuch Bergakad. Leob. u. Prz.», 35, W., 1887. S. 299; A. Patera. «Verhandl. Geol. Reichsanst.», W., 1888. S. 222; A. Stelzner. Berg. u. Hüttenm. Jahrbuch Bergakad. Leob. u. Prz.», 37, Fr., 1889 (лит.); *Его же*. «Zschr. prakt. Geol.», B., 1896, 377; E. Carthaus, Ib., 107. См. также обзоры в больших руководствах по рудному делу: R. Beck. Lehre v.d. Erzlag., II, 3 Aufl., B., 1909. S. 43 и сл.; A. Bergeat u. A. Stelzner. Die Erzlagerstätten, L., 194–1906. S. 1195; F. Clarke. Data of geochem., 2 ed., W., 1911. P. 600; К. Богданович. Рудные месторождения, СПб., 1913, с. 55; V. Lindgren. Mineral deposits, N.Y., 1913. P. 7.

однако, вскоре другое значение, так как выяснилось, что ряд других явлений указывает, что теория Зандбергера даже при широком нахождении тяжелых металлов в силикатах окружающих жилы пород не может объяснить совокупности изучаемых явлений. Он потерял свое значение с точки зрения учения о рудных месторождениях.

12. Однако с общей точки зрения изучения *распространения* химических элементов в земной коре он сохранил целиком все свое значение. Несомненно, и доказательство того, что тяжелые металлы в силикатах и алюмосиликатах находятся в виде примеси в форме сернистых, мышьяковистых и тому подобных соединений, не дано ни Штельцнером, ни Патерой и другими противниками Зандбергера. Форма нахождения этих элементов нам неизвестна, но, с другой стороны, совершенно несомненно одно: эти металлы в виде следов широко распространены в силикатах и алюмосиликатах, и даже более широко, чем это предполагалось Зандбергером и его сторонниками. Спектроскопические исследования доказали это с несомненностью и вместе с тем поставили вновь на очередь дня вопрос о форме, в какой находятся в природе следы химических элементов⁵⁷. Среди этих исследований необходимо отметить указания на широкое распространение тяжелых металлов среди алюмосиликатов, в частности в группе слюд, в образцах, кажущихся нам совсем однородными⁵⁸. Эти наблюдения безусловно заставляют серьезно считаться с указаниями Зандбергера и его сотрудников и признать, что висмут в виде заметных количеств может входить в силикаты и алюмосиликаты и в этих телах собираться в массивных породах, главным образом в их черных слюдах при застывании. К сожалению, дальше такого утверждения мы сейчас идти не можем, и самая форма нахождения висмута в породах нам совершенно неизвестна. Едва ли, однако, можно сомневаться, что он здесь дает не только микроскопические смеси⁵⁹, так как он мог быть количественно определен⁶⁰.

13. Есть еще одна группа кислородных соединений, которая при анализах иногда дает небольшие количества висмута и в которой по теоретическим данным и продуктам ее выветривания нахождение висмута должно было бы наблюдаться еще чаще. Это урановые соединения. Здесь висмут в виде следов не раз указывался в первичных уранатах. Так, он найден в настуранах и, может быть, близких к нему уранинитах⁶¹. Есть указания на нахождение его в туюмунитовых рудах Ферганы. Наконец, он собирается в некоторых вторичных урановых соединениях, например, в питтините⁶² в трегеритах⁶³. Очень

⁵⁷ Об этом см. В. Вернадский. Мат. для спектр; его же «О необход. исслед. радиоакт. минер. Рос. имп.».

⁵⁸ См. W.N. Hartley a. H. Ramage. «Journ. Chem. Soc.», 79, L., 1901. p. 68–69. Висмут ими не был отмечен.

⁵⁹ О них см. сноску 57.

⁶⁰ Ленард и Клафт [*P. Lenard u. Klatt*. «Ann. Phys.», (4), 15, L., 1904, S. 665], изучая распространение висмута при помощи фосфоресценции, пришли к заключению, что в количестве больших, чем 0,002%, висмут встречается в продуктах минерального царства лишь в исключительных случаях. К сожалению, они опубликовали только этот общий вывод.

⁶¹ J. Dana. System of miner., 6-th ed. by E. Dana, N.Y., 1911, p. 891. Cp. M. Curie. Traité de radioactiv., I, P. 1910, pass.

⁶² Содержит до 2,6% Bi₂O₃.

⁶³ C. Winkler. «Journ prakt. Chemie», (2), 7, L., 1873, 5. 8 [добавл. В.И. Вернадского]. В бетафитах и блемстрандите из Мадагаскара. Очень интересно его нахождение в шеелитах из Швеции.

вероятно, что висмут гораздо более распространен, чем это обычно считается, ибо он легко пропускается при анализах. На распространение висмута в урановых минералах указывает нахождение вторичных урановых минералов, богатых висмутом, образовавшихся при разрушении первичных урановых тел. Так, например, образуются в месторождениях урана такие содержащие висмут вторичные минералы, как вальпургин или ураносферит.

Первичные урановые минералы по своему образованию могут быть иногда более связаны с магматическими процессами, чем ранее рассмотренные первичные висмутистые минералы. Однако и для них в общем преобладают пневматолитические и жильные их месторождения⁶⁴.

Нахождение висмута в следах в урановых минералах вызывает, однако, другие вопросы, может быть, еще более глубокие, чем связь того или иного химического элемента земной коры с ее магматической оболочкой. Очень возможно, что есть генетическая связь между висмутом и радиоактивными элементами семейства тория, обычно связанными в своем нахождении с минералами урана. По многим химическим свойствам с висмутом схож полоний (радий F), который, по-видимому, является последним радиоактивным членом семейства радия⁶⁵. К сожалению, полоний как раз является наименее изученным из радиоактивных элементов, находящихся в урановых и торовых минералах, однако не исключена возможность, что в связи с историей полония находятся те небольшие следы висмута, которые мы наблюдаем в первичных урановых минералах. С другой стороны, пытались генетически связать висмут с рядом тория и полагали, что торий в окончательном распаде дает висмут, аналогично тому, как уран дает свинец⁶⁶. С этой точки зрения интересно его нахождение в торовых минералах, очень незначительное и не отвечающее этой гипотезе. Так, ничтожные его количества наблюдались в торанитах⁶⁷.

14. В связи с различными типами нахождения висмута в земной коре находится и его дальнейшая история в коре выветривания. С одной стороны, все висмутистые минералы являются в этой области неустойчивыми и переходят в разнообразные вторичные висмутовые минералы, которые нередко являются рудами на висмут. Среди них мы имеем водные и безводные окислы висмута (висмутовая охра, бисмит, тазнит), углекислые соединения висмута (бисмутосферит, вальгерит, висмутовый шпат), хлорокись висмута (добреит), теллуровоокислый висмут (монтанит), ванадиевоокислый висмут (пухерит), молибденовоокислый висмут (кёхлинит), мышьяковоокислые соединения, богатые висмутом (ателестит, рагит, миксит, вальпургин), урановоокислое соединение висмута (ураносферит), кремнекислые соединения висмута (эйлитин, агриколит), окисернистые (карелинит, боливит).

Образование этих вторичных, богатых висмутом минералов совершенно ясно указывает на способность висмута давать в условиях земной поверхности трудно растворимые тела, чем и вызывается образование его соединений,

⁶⁴ См. В. Вернадский. О необход. исслед. радиоакт. минер. Рос. имп.; его же «О рад. хим. элем. в земн. коре», II, 1915 («Физиотерапия» под ред. П. Мезерницкого, III), с. 167.

⁶⁵ M. Curie. Traité de radioactiv., I, P., 1970, p. 183.

⁶⁶ E. Rutherford. Radioact. substances, Camb., 1913, p. 599.

⁶⁷ См. S. Tolloczko u. C. Doelter, Handbuch d. Mineralchemie, her. v. C. Doelter, III, Dr., 1913, 225.

например, с такими обычными кислотами, как кремневая или угольная. В связи с этим нельзя не отметить его отсутствия в таких обычных телах коры выветривания, как фосфаты или сульфаты. Среди соединений с более редкими кислотами пухерит, вероятно, указывает на улавливание висмутом на земной поверхности небольших количеств ванадия, совместно с ним находящихся в месторождении⁶⁸.

15. В тесной связи с процессами выветривания находится и висмут, наблюдаемый в виде небольших примесей в минералах коры выветривания, в тех вторичных образованиях, которые выделяются в результате воздействия атмосферы и гидросферы. Так, висмут находится в самородной меди⁶⁹, в арсеноламприте⁷⁰, сидерите⁷¹. Висмут собирается нередко в заметных количествах в сложных вторичных образованиях коры выветривания. Так, он очень обычен в «железистых охрах», в этих сложных продуктах химических осадков и элювиального размыва, которые нередко являются концентратами и других химических элементов (например, тория), дающих плохо растворимые в воде соединения в условиях коры выветривания. К сожалению, указаний на нахождение висмута немного; однако едва ли можно сомневаться, что это является следствием нашего незнания и малого количества проб на висмут. Мне известны указания на нахождение висмута в охрах, выпадающих из источников в Дрибурге⁷², Finsberg⁷³ в Силезии⁷³, Liebenstein в Тюрингии⁷⁴, Пирмонте⁷⁴. Висмут находится в железных охрах, которые образуются при выветривании своеобразных оловянных руд в нижнем лейясе Тосканы в Monti Calvi. Соответственно он находится и в руде, представляющей богатый оловом охристый известняк⁷⁵. Очевидно, он как-то передвигается в водных растворах, но обычные анализы вод его не указывают. Мне известно только одно такое указание в воде Casteggio около Кремоны⁷⁶. Однако спектроскопически он находится в водах нередко. Для 54 источников Франции висмут наблюдается реже меди или молибдена, но чаще сурьмы, никеля, ванадия и т.д.⁷⁷

Точно так же висмут, по-видимому, является более обычным спутником в элементах глин, чем это думают. К сожалению, в этом смысле мы имеем лишь старые опыты Форхгаммера. Он нашел его в делювиальной глинистой

⁶⁸ Ванадий происходит из силикатов. См. *F. Sandberger*, l.c., II, 1885, p. 234.

⁶⁹ В самородной меди из Киргизской степи, по Абелью (*F. Abel*. «Journ. Chem. Soc.», I, L., 1863, p. 90), – до 0,1% Bi. Неясно, всегда ли эта медь вторичная. (См. *B. Вернадский*. Опыт. описат. минер., I, П., 1914, стр. 416, 446).

⁷⁰ См. *K. Kerstern*. «Journ. Chemie», 53, Halle, 1828, 390; *A. Frenzel*. «Neues Jb. Miner.», St., 1874. S. 677.

⁷¹ *W. Hartley a. N. Ramage*. «Journ. Chem. Soc.», 71, L., 1897. P. 538.

⁷² Анализ Виггера в недоступном мне издании *H. Wiggers*. Driburgs neueste chem. Analyse, Osn., 1860. См. «Arch. Pharm.», (2), 102, Han., 1860, S. 215.

⁷³ *T. Poleck*. «Ber. deutsch. chem. Ges.», 12, B., 1879. S. 1902 – 0,03% Bi в воздушно-сухой охре.

⁷⁴ *E. Reichardt*. «Arch. Pharm.», (2) 98, Han., 1859, S. 283. Всего 0,03% Bi₂O₃. В осадках источника в Пирмонте, по Виттерсу, 0,0005% Bi₂O₃ (*E. Reichardt*, l.c., S. 286).

⁷⁵ См. *F. Sandberger*. Untersuchungen üb. Erzgänge, II, Wiesb., 1885. S. 188–189.

⁷⁶ *A. e. E. de Negri*. «Gaz. chem. ital.», 8, R., 1878, 120.

⁷⁷ *J. Bardet*. «Comptes Rendus Acad. Sci. Paris», 157, P., 1913, p. 226 [добавл. В.И. Вернадского]. Химически (пламенем) открыт Bi в источнике Tercis во Франции; см. *C. Massie*. Les eaux. de Tercis. P., 1914, p. 75.

морене острова Мэн (Möen)⁷⁸, причем в ней висмута было больше обычно более распространенного в первичных алюмосиликатах свинца; он нашел его и в глине из Utterslöv, около Копенгагена, образовавшейся отмучиванием обычной моренной глины⁷⁹.

Может быть, в связи с глиной висмут находится и в тех случаях, когда его соединения находили в продуктах каменноугольных пожаров. Такие наблюдения имеются для бассейна Луары, где он довольно часто встречался в возгонах в виде висмутового блеска около Montremberg и в других местах. По мнению Майенсона, он первоначально находился в желваках глинистого сидерита, сопровождающих уголь⁸⁰.

В тесной связи с аналогичными явлениями висмут наблюдался в осадочных породах, например в цехштейновом доломите около Спессарта⁸¹, в кварцевых сланцах около Шнееберга⁸².

Сложным может быть его нахождение в метаморфических породах, где он может происходить из коры выветривания и из магматической области; так, следы висмута указаны в гнейсе из Вильдшапбаха⁸³.

Совершенно не выяснено его нахождение в организмах. Однако уже давно указано частое нахождение следов (более 0,002%) висмута в раковинах моллюсков⁸⁴.

16. В тесной связи с условиями нахождения висмута он наблюдается в самых разнообразных рудах и концентрируется в разнообразных металлургических продуктах при добыче меди, свинца, железа, кобальта, никеля и т.д. В конце концов мы имеем в таких побочных концентрациях самый богатый источник висмута, на котором должна быть в значительной степени сосредоточена его добыча.

Уже теперь, по-видимому, эти металлургические продукты играют видную роль в металлургии висмута и очень большая часть висмутовых препаратов из них ныне готовится. К сожалению, в этой области мы сталкиваемся уже с новым фактором – с коммерческими расчетами, который делает еще более трудным получение достоверных сведений. Так, известно, что в Америке часть висмута получалась при обработке руд золота, серебра, свинца, случайно богатых висмутом, причем при покупке эта примесь была неизвестна продавцу, не попадала в цену и не учитывалась⁸⁵.

Однако, к сожалению, эти находения висмута утилизируются в недостаточной степени. Висмут открывается нередко при металлургической обработке, но обычно он пропадает бесследно, человеком не собирается и вновь рассеивается в земной коре. Вероятно, годовая потеря такого висмута во много раз превышает его годовую добычу⁸⁶.

⁷⁸ J. Forchhammer. «Ann. Phys.», 95, L., 1855, p. 70 и сл.

⁷⁹ J. Forchhammer, l.c., 1855, S. 75.

⁸⁰ Mayencon. «Comptes Rendus Acad. Sci. Paris», 92. P. 1881, p. 854.

⁸¹ F. Sandberger, l.c., I, 1882, S. 34.

⁸² F. Sandberger, l.c., II, 1885, S. 234.

⁸³ F. Sandberger, l.c., I, 1882, S. 64.

⁸⁴ P. Lenard u. Klatt. «Ann. Phys.», (4), 15, L., 1904, 665.

⁸⁵ См. F. Hess. Mineral Resources Un. St., I., W., 1914, p. 285.

⁸⁶ F. Hess, l.c., 1914, p. 286.

Так, висмут открыт в железе и шлаках, получаемых при его производстве (0,1–0,5% Bi_2O_3 в шлаке, 0,01–0,04% Bi в железе), например в Клевеланде в Сев. Америке⁸⁷, в бликовом серебре из Алтайских рудников⁸⁸. Уже давно его добывают из металлургических остатков, богатых серебром⁸⁹. Мы уже видели, что висмут обычно находится в ничтожных количествах во всех сернистых медных рудах. Очевидно, что он собирается всюду при добыче меди; так, он уходит в дыме при обжиге медных руд, и несомненно значительная часть его в конце концов этим путем безвозвратно рассеивается⁹⁰. Часть его собирается в бликовой меди и может быть оттуда получаемая⁹¹. Кое-где, например в Mountain в Калифорнии, бликовая медь заключает более 1% Bi ⁹². При добыче меди и свинца электролитическим путем висмут собирается в анодной пыли, и сейчас в American Refining and Smelting Co в Омаге, в Небраске, его добывают при очищении свинца из анодной пыли.

Несомненно, при дальнейшем, более внимательном отношении мы убедимся в большей пропаже висмута этим путем. Висмутовые минералы обычно сопровождают руды Sn , Au , Ag , Pb , Ni и Cu и его химические области⁹³ совпадают с химическими областями этих элементов: поэтому здесь же концентрируются и твердые растворы, содержащие висмут.

При условиях редкой концентрации висмута природными процессами давать вновь рассеиваться висмуту, случайно улавливаемому и концентрируемому человеком, является непростительной беззаботностью. Область концентрации восстанавливается долгими геологическими процессами. Для висмута нет областей большего обогащения, чем области руд указанных металлов, и является легкомысленной непредусмотрительностью не извлекать попутно висмут, безвозвратно теряя его при добыче этих металлов.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 21 мая 1914 г.)

«Известия Академии наук», 1914, т. 8, № 15

I

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ЗАДАЧАХ СПЕКТРОСКОПИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ

1. Приступая к опубликованию некоторых результатов работы по спектроскопии земной коры, начатой несколько лет назад, я считаю необходимым в общих чертах выяснить задачи исследования.

⁸⁷ *H. Warren*. «Chem. News», 58, L., 1888, p. 27.

⁸⁸ 2,77% Bi , см. *Евреинов*. «Горн. журнал», СПб., 1847, 1, 367.

⁸⁹ *R. Rössler*. «Berg. u. Hüttenm. Ztg.», L., 1889. S. 388.

⁹⁰ Ср. *E. Dunn*. «Bull. Amer. Inst. Min. Eng.», N.Y., 1913, p. 2088.

⁹¹ По любопытным указаниям Эйлера (*A. Eilers*. «Bull. Amer. Inst. Min. Eng.», N.Y., 1913, p. 999) – 0,3–27,3 фунта висмута в 100 т бликовой меди из руд разного происхождения.

⁹² *F. Hess*, l.c., 1914, p. 287.

⁹³ *В. Вернадский*. Мат. для спектр., I.

Первые предварительные наблюдения были сделаны уже в 1908 г., но только через несколько лет, благодаря помощи, оказанной мне Академией Наук и Обществом содействия опытным наукам имени Х. Леденцова, удалось поставить работу более прочно и широко. Некоторые полученные нами результаты были уже раньше опубликованы мною и моими помощниками¹. С 1912 г. в Академии Наук началась установка приборов для систематического исследования спектроскопии земной коры, причем были приобретены на средства Леденцовского Общества новые приборы – большой спектрометр от Хильгера в Лондоне и спектрометр с дифракционной решеткой Резерфорда и измерительным микроскопом, сделанный по заказу Тепферром в Потсдаме по типу спектрометра, употребляемого в Потсдамской астрофизической обсерватории. Установка этих приборов была начата покойным учеником моим Г.И. Касперовичем, а после его смерти была в общих чертах закончена в текущем году Б.А. Линденером. Вся экспериментальная работа и фотографирование спектров и сейчас лежит на Б.А. Линденере. Работа велась сперва специально над исследованием распространения немногих элементов, а именно In, Cs, Rb, Tl, В. Лишь попутно исследовались и другие химические элементы, спектры коих видны в условиях, благоприятных открытию этих элементов. Сейчас работа расширяется и вводятся в исследование и другие химические элементы.

Результаты работ будут опубликовываться отдельными независимыми очерками.

2. Спектроскопия земной коры никогда, сколько знаю, систематически не изучалась. Однако мы имеем многочисленные данные для ее составления, полученные попутно при других исследованиях. Уже в 1860-х годах основатели современного учения о спектроскопии Бунзен и Кирхгоф исследовали спектроскопически разнообразные горные породы, минералы, осадки, природные воды. Как известно, их работы привели не только к открытию рубидия и цезия, но и к представлению о необычайном и исключительном рассеянии в земной коре некоторых химических элементов; как, например, лития, калия или натрия. Вскоре после открытия спектроскопа и другие исследователи пошли по стопам Бунзена и Кирхгофа и собрали довольно большой, но чрезвычайный случайный материал, в значительной мере до сих пор не использованный ни в геохимии, ни в минералогии. Среди этих работ должны быть выделены работы немногих французских и английских исследователей, систематически изучавших некоторые земные продукты с химическими целями или пытавшихся выяснить этим путем распространение химических элементов; это были работы Лекок де Буабодрана и Дьелафэ во Франции, Крукса в Англии, приведшие, между прочим, к открытию галлия и к изменению наших взглядов на законности в распространении следов различных химических элементов в земной коре, в частности установившие оригинальное совместное нахождение так называемых редких земель. Все работы по химии редких земель неизбежно требовали применения спектроскопа и этим путем давали нам – без специальных к тому усилий – данные о спектроскопии зем-

¹ В. Вернадский. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», II, СПб., 1908, стр. 81 и сл.; В. Вернадский. О необход. иссл. рад. минер. России; В. Вернадский и Е. Ревуцкая. «Comptes Rendus Acad. Sci. Paris», 151, P., 1912, p. 1372; В. Вернадский. Почвоведение, СПб., 1913; В. Вернадский. «Bull. Soc. Minér. Fr.», 36, P., 1913.

ной коры. Только к концу XIX в., однако, мы наблюдаем более систематическую работу в этом направлении. Работы Гартлея и его учеников в Дублине, де Грамона, Юрбена и его учеников в Париже и, наконец, Эбергарда в Потсдаме собрали в течение немногих лет большой материал, превышающий, вероятно, всю сделанную раньше работу этого рода. За последние годы заметно интерес к этим вопросам начинает возрастать; однако, кажется, и до сих пор недостаточно сознается значение наблюдений этого рода для решения разнообразнейших вопросов как минералогии, так и химии.

3. Первой задачей спектроскопии земной коры несомненно является *точный учет всех спектральных линий, какие могут наблюдаться в земной коре*. По условиям обычной спектроскопической работы огромное большинство этих линий принадлежит элементам, а не соединениям. Поэтому, казалось бы, что можно иметь почти полное представление о возможных линиях земной коры, если принять во внимание все известные нам спектральные линии химических элементов. Ибо так или иначе все изменения в наших лабораториях делаются над веществами, в конечном итоге выделенными из земной коры, если мы исключим наблюдения над спектроскопией метеоритов, до сих пор не давшие нам ни одной новой спектральной линии. Количество спектральных линий элементов, ныне известное, достигает многих десятков тысяч, т. е. представляет величину, соизмеримую с другими константами природы, которые нами изучаются, будут ли то положения звезд, количества животных и растительных видов или химических определенных соединений, или измерения каких-нибудь физических свойств этих соединений.

Однако знание возможных для элементов спектральных линий не даст нам спектроскопии земной коры; им нельзя пользоваться для геохимических или минералогических выводов, так как: 1) при его получении – в огромном большинстве случаев – очень трудно выделить те исходные природные комплексы, в которых находился элемент, спектр коего изучается, 2) в закономерной зависимости от химических свойств различных участков земной коры далеко не всегда и не все спектральные линии какого-нибудь элемента могут быть видны в их спектре, а между тем для спектроскопии земной коры важны как раз спектры, наблюдаемые в природных условиях, а не теоретически допустимые, 3) поэтому линии известных в химии элементов могут дать представление только о валовом составе земной коры, а не о составе отдельных ее частей, и наконец, 4) этим путем остаются в стороне все спектральные линии, которые не попадают в спектры известных нам элементов и которые принадлежат или комплексам элементов (дающим спектральные линии в условиях изучения спектроскопии земной коры), или неизвестным новым элементам, еще не открытым и не выделенным.

Поэтому в спектроскопии земной коры необходимо исходить из наблюдения, из *учета спектральных линий химических элементов, действительно наблюдаемых в природных условиях*, в земной коре, а не из изучения спектра искусственно выделенных химических элементов или их соединений. Несомненно, такой учет представляет задачу, требующую большого труда и большого времени, недоступную одному человеку или силам одной лаборатории, – однако задачу, не менее разрешимую, чем все другие задачи естествознания, орудуящие большими числами исходных фактов. Ясно, что количество возможных линий, которые при этом будут наблюдаться, все же доступно из-

мерению. Это число не подлежит безграничному увеличению. Несомненно, улучшение методов исследования может вызвать появление в спектре земной коры новых линий или полос, не замеченных раньше для данного химического элемента; мы знаем, как различны спектры одного и того же химического элемента, например, изучаемые в вольтовой дуге или в горящем газе. Однако едва ли можно сомневаться, что количество таких возможных вариаций невелико, так как спектральная линия есть одно из важнейших постоянных свойств химического элемента, а не есть свойство, легко вызываемое в нем хотя бы и очень большим изменением внешней среды. Спектральная линия может быть видна или не видна в определенных условиях среды, но не связана с ней генетически. Чем дальше идет изучение спектров, тем яснее становится возможность полного учета всех линий данного элемента в данном участке спектра, – очевидно, то же самое возможно и для спектроскопии земной коры. Новые изменения тепловых или электромагнитных свойств среды, в которой изучается спектр (может быть, это одно и то же изменение, разное нами называемое), лишь с большим трудом приводят нас к новым спектральным линиям; кажется, что мы здесь стоим у предела наблюдения. Гораздо большие, неограниченные на вид, возможности открываются нам в расширении пределов наблюдаемых спектров. Сейчас совершенно слабо изучена красная часть спектра: спектральные линии длинных волн редко изучаются. Между тем, по-видимому, при решении многих важных вопросов минералогии именно эта часть спектра имеет большое значение. Точно так же очень малоизучены и приспособлены к удобной работе очень короткие, зафиолетовые линии. Несомненно, в обоих этих направлениях наши сведения могут быть расширены в размерах, которые ныне едва ли даже доступны нашему представлению. Однако для первоначальной работы можно ограничиться и той областью спектра, которая более изучена. Мы знаем к тому же, что в этой части спектра дают спектральные линии все известные до сих пор химические элементы. Поэтому прежде всего должна быть изучена спектроскопия земной коры в пределах 100–900 м μ ; здесь должны быть учтены и измерены все существующие в земной коре спектральные линии.

4. Число этих линий конечное, так как *количество химических элементов есть число конечное*. Несомненно, сейчас нам известны еще не все элементы, но число неизвестных, по-видимому, невелико и определяется периодической системой химических элементов. Единственное дальнейшее возможное увеличение их числа, допустимое этой системой, связано или с открытием элементов, более тяжелых, чем строка урана – тория, или с нахождением новых вертикальных рядов, как мы это видели в открытом после составления таблицы элементов ряде благородных газов. Нельзя, впрочем, отрицать возможности дальнейшего расширения и разложения VIII ряда химических элементов Менделеевской системы, ряда, который во многом является загадочным. Возможно также изменение и в области первых строк легких элементов, как это допускал уже и Д.И. Менделеев. Но и здесь везде видны пределы возможных новых химических элементов. Их не может быть бесконечное множество.

Отсюда сама собой вытекает следующая очередная задача спектроскопии земной коры – *учет всех химических элементов, могущих вообще существовать в земной коре*. Вероятно, это единственный путь разрешения этой задачи, который у нас сейчас имеется, ибо для этого путь обычного химического

анализа является еще более трудным, мешкотным и мало чувствительным. А между тем полное разрешение этой задачи имеет огромный интерес – не только чисто химический. До сих пор открытие новых химических элементов было чисто случайным. Таково было открытие Rb, Cs, In, Tl, Ga, Ge или открытие Lu, Pr, Nd и т.п., связанное с разделением на однородные участки той туманности элементов, какую представляет собой группа элементов редких земель и их спутников (например, Sc). Но можно идти к открытию химических элементов и систематически; таким систематическим путем будет изучение спектроскопии земной коры. При организации коллективной работы в этом направлении задача может быть разрешена в течение немногих лет.

Систематическое разрешение этой задачи требует полного и точного отождествления всякой спектральной линии, которая наблюдается в спектре земной коры; для этого, конечно, необходимо соединять работу наблюдения с химическими манипуляциями, обогащением вещества данной спектральной линией и выделением его в конце концов в чистом виде. Мы знаем, что сейчас мы не имеем возможности это делать с большой точностью. Всякий, кто работал в этой области, знает, какое количество ясных и точных линий встречается при спектроскопической работе, которые нами не могут быть идентифицированы. Недавно Юрбен опубликовал ряд таких неизвестных линий, наблюдаемых при спектроскопическом исследовании цинковых обманок; нами встречены неизвестные линии при спектроскопии почв, минералов группы хлоритов и хлоритоидов и т.д. Как известно, спектроскопическое исследование небесных светил дает огромное количество таких, до сих пор нами не опознанных, спектральных линий. Все эти линии принадлежат или новым, не выделенным химическим элементам, или старым элементам, спектр которых изучен с недостаточной полнотой, или, наконец, комплексам элементов.

Во всяком, однако, случае совершенно ясно то значение, которое может и должно получить сравнение неопознанных спектральных линий земной коры с таковыми же линиями небесных светил. Только этим путем возможно решить их происхождение, а между тем картина химического состава небесных светил, которая сейчас нам открывается, ничем не связана с нашими обычными представлениями о свойстве химических элементов и не предвидится никакими космогоническими теориями. Достаточно вспомнить выясняющееся распространение скандия и европия в спектрах звезд или роль, какую играет в некоторых из них TiO_2 .

5. Возможность полного учета химических элементов и открываемая этим путем возможность полного заполнения таблицы элементов Менделеева и ее проверки могут быть, очевидно, только в том случае, если в земной коре существуют сполна *все возможные* химические элементы, а не только некоторые избранные. Несомненно, решить этот вопрос мы можем в конце концов также только путем исследования спектроскопии земной коры. С одной стороны, этим путем могут быть пополнены пустые промежутки в таблице химических элементов Менделеева; с другой, только этим путем мы получим материал для сравнения между неизвестным нам по своему происхождению остатком спектральных линий небесных светил и составом земной коры. В случае тождества этих обоих остатков – даже раньше того, как будут распутаны и отождествлены входящие в состав остатков спектральные линии, – мы можем заключить и о нахождении в земной коре всех химических элементов,

возможных в мире или в мирах, доступных нашему наблюдению. Должно иметь значение и то, что этим путем решение этого вопроса ставится вне всякой зависимости от системы химических элементов Менделеева, ибо сейчас существование большого числа временно существующих элементов, проявляющихся во время радиоактивных превращений, как будто указывает нам на возможность нахождения в природе близких к элементам созданий или элементарных тел, не находящих себе места в обычной системе элементов.

Необходимо иметь в виду, что уже сейчас есть данные, заставляющие думать, что в земной коре мы имеем дело со всеми возможными химическими элементами, а не с некоторыми избранными, и что изучение спектроскопии земной коры позволит нам уловить действительно вообще все возможные неизвестные химические элементы. Это вытекает из известных нам данных как химии, так и минералогии. Во-первых, изучение парагенезиса химических элементов в земной коре указывает на существование очень глубоких, коренящихся в их природе, условий, которые вызывают постоянное совместное нахождение в земной коре некоторых химических элементов. В некоторых случаях этим совместным нахождением можно придавать определенное генетическое значение: один элемент произошел из другого элемента во время или в связи с радиоактивным распадом. Так можно нередко объяснить совместное нахождение He с Ra , U или Th ; не исключена возможность, что такое же соотношение существует между U и Pb . В других случаях генетическое объяснение не опирается ни на какие точные данные или ни из чего не предвидится, а потому и не может быть применимо с тем же вероятием; и в то же время, однако, мы наблюдаем повсеместное нахождение в природе данных элементов вместе при условиях, которые, по-видимому, не вызываются минералогическими процессами. Таково постоянное совместное нахождение элементов редких земель (Ce , La , Pr , Nd , Sa , Gd , Y , Lu , Ho , Tb , Yt , Eu , Er , Tu) и их спутников (Sc , Th). Причину и этого явления некоторые исследователи, как, например, Крукс, пытаются объяснить генетически, образованием их из одного и того же первичного вещества. Если бы даже, однако, это и было так и если бы действительно между этими элементами существовала генетическая связь, то она была бы связью иного рода, чем та, которая зарождается во время радиоактивного распада. Ничто не противоречит мнению, что явления радиоактивности, действительно, не охватывают всей сложности генетических соотношений, возможных между химическими элементами, но пока все же гипотеза Крукса имеет характер только возможности. Но если бы это было и не так, и если бы связь между этими элементами не была бы связью генетического характера, то все же для нас ясно, что в совместном нахождении элементов этого рода мы имеем дело с явлением, которое никак не может быть подведено под другие явления, на вид схожие с данным, например те явления, которые так легко объясняются существованием изоморфных рядов. Ибо изучение совместного нахождения элементов редких земель указывает: 1) на существование между ними всегда количественных соотношений, очень напоминающих те, которые могут наблюдаться при генетической взаимной связи этих элементов, и 2) на то, что во время обычных природных процессов связь между этими элементами не разрывается. Очень возможно, что это вызвано существованием своеобразных равновесий, обусловленных присущей данным элементам особой атомной энергией.

6. Ввиду невозможности останавливаться здесь на этих вопросах, которые могут быть разъяснены только дальнейшей работой, причем спектроскопические исследования земной коры неизбежно должны играть в ней большую роль, важно отметить только, что в парагенезисе химических элементов в земной коре мы имеем проявление таких явлений, которые часто стоят далеко от обычных химических процессов земной коры и связаны только со свойствами химических элементов. Можно поэтому думать, что и в составе земной коры нахождение элементов будет определяться не случайностями геологической или космической истории Земли, а свойствами самих химических элементов, условиями их истории – их распада, их зарождения – или условиями свойственной им энергии, которая, может быть, наравне с характером их распада определяет количественные между ними соотношения².

7. Очевидно, наличие указаний на такие далекие от случайных условий нашей планеты явления в распределении химических элементов в земной коре позволяет предполагать вероятность нахождения в ней всех существующих химических элементов. На то же самое указывают и другие явления, тесно связанные с особенностями нахождения химических элементов в земной коре, отчасти выясненные как раз спектроскопическими наблюдениями.

На земной поверхности мы наблюдаем чрезвычайное рассеяние химических элементов. Выражается оно наиболее резко в том, что в любом куске вещества некоторых участков земной коры (по-видимому, главной ее массы), при достаточной чувствительности наших приемов анализа, *мы можем найти любые химические элементы*. Получается такое впечатление, будто, помимо определенных и неопределенных химических соединений, часть элементов в виде тончайших «следов» пронизывает всю земную кору в состоянии величайшего распыления. Этот тип нахождения химических элементов, отличный и от изоморфных смесей и от других форм твердых растворов, был мною назван (1910) *микрокосмическими смесями*. Мы наблюдаем такое нахождение элементов как в главной части твердого вещества на земной поверхности, так и во многих продуктах более глубоких реакций, например в массивных горных породах или в отдельных минералах.

Вероятно, впервые такое нахождение элементов было выяснено при первом же применении спектрального анализа, например, в истории натрия или лития; еще недавно работы Эбергарда указали на аналогичные явления для элементов редких земель. Позже спектроскопии применение еще более тонких аналитических методов, какими явились электрические методы определения радиоактивных элементов, указало нам на совершенно аналогичные

² Я не имею здесь возможности дальше развивать эту мысль. Отмечу лишь следующее. Химические элементы после открытия явления радиоактивности ясно для всех перестали быть инертными неизменными атомами материи. Они неизбежно являются носителями атомной энергии. Возможно, что различный характер этой энергии или разная ее величина обуславливают различные количества химических элементов, могущих находиться вместе в каком-нибудь материальном теле, которое находится в относительно установившемся равновесии, как, например, представляется нам наша Земля. Всякое изменение этих соотношений будет связано с изменением энергии, т.е. с нарушением установившегося равновесия, и, очевидно, в конце концов в долгие периоды времени это нарушение восстановится, т.е. вновь установятся прежние отношения между количествами этих элементов, находящихся вместе.

явления для урана, радия рши тория. Едва ли можно сомневаться, что в тех случаях, когда в *природных условиях* мы не можем найти спектроскопически натрий или литий или электрически уран или радий, это связано не с отсутствием следов данных элементов в природном объекте, а с недостаточной чувствительностью наших методов их открытия. И действительно, в огромном большинстве случаев этот вывод мог быть проверен: улучшение методов исследования открывало существование данного элемента там, где, казалось, он отсутствовал.

В каком виде находятся эти элементы в состоянии величайшего рассеяния в микрокосмических смесях? Первые представления для объяснения такого рассеяния вращались в области предположений о тончайшем механическом распылении. Однако такое предположение, очевидно, не в состоянии объяснить нам нахождения данного элемента в любом, любых размеров, куске данного тела. По мере улучшения методов исследования можно доводить массу исследуемого объекта до ничтожных размеров и все же доказывать в нем присутствие данного элемента. В этом случае единственным объяснением может быть допущение химического рассеяния данного тела, аналогичного распылению элементов в растворах. Больше того, для микрокосмических смесей приходится допустить распыление, *аналогичное газам*, подобное тому, какое наблюдается в очень *разведенных жидких растворах*.

Существование микрокосмических смесей в продуктах земной коры указывает нам как бы на существование в земных условиях, в твердой земной литосфере и в гидросфере, особых условий, аналогичных диффузии газов. В течение долгих геологических – может быть, космических – периодов химические элементы проникли в виде закономерных следов все вещество Земли, образованное определенными и неопределенными соединениями, – подобно тому, как мы в любом объеме газа найдем присутствие всех газов, находящихся в данном месте, в тесной зависимости от упругости пара каждого из них.

Здесь не место останавливаться на свойствах и объяснении микрокосмических смесей, – достаточно лишь принять во внимание существование в земной коре такого однородного рассеяния химических элементов, при котором мы в любом куске земной породы или минерала можем открыть присутствие всех элементов, раз только методы исследования их присутствия будут достаточно чувствительны. Очевидно, при этих условиях едва ли можно думать, чтобы в земной коре отсутствовали какие-нибудь из возможных химических элементов, ибо причиной такого рассеяния могут быть только свойства самих элементов, а не характер реакций земной коры.

8. К тому же мы имеем для земной коры многочисленные указания на то, что она не является уединенной в мироздании. Наоборот, все указывает нам на то, что Земля находится в постоянном материальном обмене с небесным пространством и с небесными светилами. Оставляя в стороне космогонические представления, вероятную генетическую связь Земли с другими телами солнечной системы, мы можем сейчас основываться на точных наблюдениях, показывающих несомненную связь состава земной коры с составом тел, заполняющих небесные пространства в настоящую геологическую эпоху. Ибо мы знаем, что Земля находится в постоянном *газовом обмене* с небесными пространствами, с одной стороны, и, с другой, в виде метеоритов, болидов

и космической пыли получает колоссальные количества стороннего ей жидкого, газообразного и твердого вещества, отвечающего по своему происхождению областям, даже иногда чуждым, по всем вероятностям, нашей солнечной системе.

Очевидно, и этим путем, в течение бесчисленных веков такого материального приращения и обмена, химический элементарный состав земной коры должен был получить все те химические элементы, которые находятся в мироздании, даже если бы первоначально эти элементы не были в составе земной коры.

Учитывая в спектроскопии земной коры все доступные наблюдению спектральные линии, мы в конце концов учтем все возможные химические элементы и получим, наконец, полную систему элементов.

9. Таким образом, одно выяснение химических элементов, которые встречаются в земной коре, не может дать нам ясного представления о химических свойствах земной коры, так как, по всей вероятности, спектроскоп откроет нам присутствие в ней *всех* химических элементов. Уже и теперь мы знаем, что в земной коре открыто большинство предвидимых нашими современными знаниями химических элементов.

Поэтому выдвигается на первое место *изучение распределения химических элементов в различных частях земной коры, их нахождения в самостоятельных, своеобразных земных химических областях.*

Принимая даже во внимание существование в земной коре микрокосмических смесей, повсюдное распространение всех элементов, мы, несомненно, имеем в ней области резко различного количественного распределения химических элементов.

Мы знаем, что количественные различия между находениями химических элементов так велики, что они допускают изучение явления в качественной форме. Отдельные участки земной коры, – даже в виде горных пород, – говоря уже о более мелких, рудных или минеральных телах, – химически резко отличаются друг от друга по преобладанию того или иного химического элемента. Так, очевидно, на земной поверхности, в области осадочных пород, обычные продукты выветривания и биогенеза – известняки, глины, песчаники – дают нам области, в которых преобладают то Ca, C, O, то Al, Si, O, H, то Si, O и т.д. Точно так же и в области массивных пород мы наблюдаем резкие, качественно видные области, где преобладают Ca, Na или K или где скапливаются в больших количествах такие элементы, как Ti, Cr и Zr.

Несомненно, для изучения всех таких областей земной коры в конце концов станут на очередь задачи, связанные с качественными измерениями, количественным химическим анализом, однако раньше этого необходимо разбить земную кору качественно на участки, резко отличные по своему химическому составу, на определенные *химические области*, с точки зрения тех или иных преобладающих в конце концов в них химических элементов. Очевидно, химическое значение, ход химических процессов в данном участке земной коры будет иным в истории данного элемента в том случае, если он находится в земной коре в виде микрокосмической смеси, в виде *следов*, или наблюдается в значительном количестве в ней *концентрированным*.

Такие концентрации химических элементов изучены сейчас недостаточно. Так, например, мы совсем не знаем или почти не знаем областей concentra-

ции для In, Ga, Ge, знаем их в очень неясных чертах, например, для Cs, Tl или Rb. Даже для более обычных химических элементов, например для ванадия или висмута, мы не можем дать их ясной истории из-за отсутствия знаний о химических областях, где наблюдаются их концентрации, и о взаимных соотношениях этих концентраций во времени и пространстве.

10. *Концентрацией* какого-нибудь химического элемента в земной коре мы будем называть нахождение его в большем процентном количестве, чем какое отвечает ему согласно общему валовому составу земной коры. Поэтому 1–2% не будут концентрацией для железа или для натрия, но будут являться концентрацией для урана, тора или даже титана. Для железа нахождение его выше 5 % уже будет концентрацией, для кислорода такой концентрацией будет нахождение выше 50%, для титана выше 0,5%, для индия уже нахождение в количестве 0,1% будет концентрацией и т.д.

Химическая область земной коры будет характеризоваться элементами, в ней концентрированными, причем легко убедиться, что морфологически однородные области могут химически быть очень различными. Так, например, есть разные пегматитовые жилы кислых гранитных пород; есть такие, в которых концентрированы Cs, Rb, Br, F, Li и другие, в которых не наблюдается концентрации для этих элементов, но наблюдается концентрация для Ta, Nb, U, Th, элементов редких земель. Несомненно, и для горных пород в очень многих случаях мы можем наблюдать аналогичные явления, хотя здесь возможно иногда и более тонкое изменение понятия концентрации. Возможны случаи, когда количество того или иного элемента не достигает среднего уровня, но отношения между данными элементами изменились по сравнению с отношением их в валовом составе земной коры; породы могут быть относительно обогащены Na или K, хотя количество каждого из них и будет ниже среднего. Для целей спектроскопии земной коры нет, впрочем, надобности останавливаться на этих частностях, которые будут выясняться во время исследования.

В общем, мы можем поставить как одну из основных задач геохимии *выяснение химических областей земной коры* как географически, так батиграфически или геологически, с одной стороны, а с другой – их характеристику по тем элементам, которые являются концентрированными в этих областях в смысле, определенном выше.

Наилучшим и наиболее простым способом для таких исследований является спектроскопическое качественное изучение земной коры, а потому и задача эта является одной из ближайших основных задач спектроскопии земной коры, и она должна быть поставлена одновременно с учетом спектральных линий и полос в земной коре, о которых говорилось выше.

11. Такое определение химических областей может быть поставлено очень легко, между прочим, и потому, что спектроскопические методы работы позволяют чрезвычайную подвижность точности исследования. Работа должна быть поставлена иначе для учета следов элементов, чем для концентрированных элементов. Эта последняя работа может быть поставлена очень легко, тогда как учет следов элементов (элементов микрокосмических смесей) является нередко делом большой трудности и требует особых приспособлений. В общем, существование микрокосмических смесей и повсюдное распространение в земной коре всех элементов не мешает обычной спектроскопической – более грубой – работе по определению химических областей.

Конечно, задание определения химических областей в спектроскопии земной коры сразу дает рамки этим работам, так как в основе химических областей лежат области, морфологически выделенные, которые мы можем выяснить путем геологии и минералогии. Спектроскопия земной коры может быть выяснена только тогда, когда будут спектроскопически выяснены геологически определенные участки земной коры: горные породы, разные формы воды, разные почвы, разные грязи, озерные осадки, продукты динамических процессов – делювий, элювий, осадки источников, вулканический пепел и т.д. Совершенно также необходимо исследовать и минералогически определенные части коры – отдельные минералы и минеральные тела (жилы, штокверки, пегматитовые жилы, налеты и т.д.). Химические области определяются только изучением таких морфологически ясных частей земной коры.

12. Определением химических областей не ограничивается задача спектроскопии земной коры. Очень важно выяснить нам количественное значение отдельных химических областей в земной коре, количественный их состав и этим путем подойти к более точному исчислению более редких химических элементов, чем мы можем это ныне сделать.

Нельзя упускать из виду, что такие количественные определения приобретают сейчас огромное значение, ибо ясно, что числа относительной распространенности химических элементов не являются случайными и, может быть, связаны даже не только с космической историей Земли, но и с глубочайшими свойствами самих химических элементов.

Несомненно, такие количественные исчисления могут быть получены путем обычного химического анализа спектроскопически выделенных химических областей. Но очень вероятно, что с помощью количественного спектроскопического анализа это можно сделать проще, чем другим путем.

13. Но если здесь и можно идти каким-нибудь другим путем, то им совсем нельзя идти при неизбежном, рано или поздно, количественном изучении микрокосмических смесей. А такие исследования важны по многим соображениям.

Действительно, если в микрокосмической смеси мы имеем дело не с простым механическим распылением вещества³, а с явлением, аналогичным разведенному раствору или диффузии газов, то относительные количества совместно наблюдаемых элементов отнюдь не могут быть случайными и, несмотря на свою малую величину, будут указывать на закономерные явления. Они могут и должны быть измерены. Такие правильности, связанные с нахождением следов элементов, сейчас целиком вошли в научную мысль благодаря изучению явлений радиоактивности природных продуктов, – достаточно сравнить те закономерные соотношения между Pb:U; Ra:U; He:U и т.д., какие даются нам при изучении состава горных пород или минералов и которые наводят нас на выводы огромной теоретической важности. Аналогичным об-

³ Несомненно, и тонкие механические распыления отнюдь не представляют явления, вполне лишённого закономерного значения. Законности, представляемые совместным нахождением веществ разного состава в состоянии мельчайшего механического распыления, зависящие от массы тела или от его упругих свойств, будут очень аналогичны тому, что дадут нам и твердые растворы или газовые диффузии (окклюзии?) в твердой среде. Мы имеем сейчас блестящую демонстрацию этого явления в законностях коллоидальных систем по сравнению с законностями неопределенных химических соединений.

разом количественные соотношения между следами химических элементов в микрокосмических смесях должны открыть нам правильности в процессах их образования или распространения в природе, какие мы не можем получить другим путем и не можем логически вывести из их свойств.

Между тем уже и сейчас есть некоторые указания, что количественно следы таких элементов различны для разных тел. Так, например, следы натрия или лития в микрокосмических смесях находятся в различном соотношении и количество натрия явно преобладает над количеством лития. Область правильностей, которая скрыта для нас в этом своеобразном классе природного нахождения химических элементов, своеобразном классе химических систем, какими являются микрокосмические смеси, может быть открыта нам лишь количественным спектральным анализом. А между тем изучение этих систем является задачей первостепенной важности в минералогии и геохимии. Ибо в земной коре мы наблюдаем процессы двоякого рода, находящиеся между собою в непрерывном перемещении. С одной стороны, наряду с образованием определенных и неопределенных химических соединений идут процессы распыления химических элементов, дающие нам или разведенные твердые растворы – изоморфные смеси (где возможно допустить существование элемента в форме соединения, например иода в группе апатита в форме твердого раствора тела состава $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2$), или еще более разведенные микрокосмические смеси (где элемент не находится в виде соединения с другими, а находится в состоянии, аналогичном газообразным ионам). Но, с другой стороны, элементы из этих тончайших распылений вновь собираются в большие скопления, дают вновь соединения, уходят из разведенных изоморфных смесей или смесей микрокосмических и в конце концов дают концентрации в химических областях. Любопытные формы этих концентрационных процессов известны нам в истории тяжелых металлов, например, в истории свинца, цинка или серебра.

По-видимому, в разных химических соединениях самый состав микрокосмических смесей различен, и мы наблюдаем – по-видимому, в связи с этим – более легкую концентрацию в некоторых из них определенных элементов; так, например, чрезвычайно характерна в этом отношении роль полисернистых тел (FeS_2), захватывающих следы тяжелых металлов или мышьяка и в конце концов являющихся для них областью концентрации.

Но все эти вопросы могут получить решение только при применении количественных приемов работы, вполне достижимого, хотя пока и мало совершенного количественного спектрального анализа.

14. К тому же необходимо иметь в виду, что количество вещества, заключенного в виде *следов*, отнюдь не является ничтожным. Оно исчисляется даже для земной коры числами, превышающими все наши обычные представления, многими миллионами или миллиардами тонн. Для некоторых элементов мы не знаем другой формы нахождения и даже можем быть уверены, что ее и быть не может в земных природных условиях. Это должно наблюдаться по отношению ко всем тем элементам, которые будут являться носителями большой свободной атомной энергии при земных условиях, например, ко всем сильно радиоактивным элементам. Радий, актиний, ионий, радон могут встретиться в чистом виде или в виде своих соединений в заметных скоплениях только в исключительных случаях в ничтожных количествах и существовать в таком

виде недолгое время. Ибо, обладая свободной энергией, пропорциональной количеству своих атомов, находящихся вместе, эти элементы могут существовать в среде, находящейся в состоянии равновесия, в которой свободная энергия составных частей вся использована или достигла минимума, только в том случае, когда их атомы по возможности разъединены, когда, следовательно, эти элементы находятся в состоянии возможного рассеяния. Для таких элементов в природных условиях химическая система в виде микрокосмической смеси будет наиболее устойчивой формой нахождения, а изоморфная смесь – наиболее сильной формой концентрации. Это мы и наблюдаем для радия, который находится даже в смоляной руде в состоянии, очень аналогичном микрокосмической смеси (может быть, в настуранах в конце концов дает слабые изоморфные смеси?), и собирается в виде изоморфной смеси в некоторых баритах. Чистые его соединения не найдены и маловероятны в земных условиях. Среди элементов мы имеем некоторые другие, которые очень аналогичны радиоактивным по своим нахождением, хотя они и не обладают ясно выраженными радиоактивными свойствами. Вероятно, и для них причиной такого их нахождения является характер свойственной им атомной энергии, может быть, проявляющейся – в виде свободной энергии – не в явлениях атомной дезагрегации, а в характере химического сродства атомов в земных условиях. Так, например, в природных условиях почти не дают соединений, а наблюдаются только в виде микрокосмических смесей и изоморфных подмесей такие элементы, как J, Br, In, Ga, Ge, Sc, большая часть элементов редких земель и т.д. Для таких элементов выяснение их нахождения в природе, их история могут быть изучаемы только путем спектрального анализа, причем и количественная сторона явления едва ли может быть дана в полной мере иным путем.

15. Но задача количественного спектрального анализа отнюдь не ограничивается необходимостью применения его к изучению распространения в природе следов химических элементов или их совместного нахождения.

Перед минералогом и геохимиком стоит и более общая задача упрощения, ускорения и уточнения вообще количественного химического анализа. Ясным становится, что для решения важнейших вопросов этих отраслей науки обычный количественный анализ является орудием, по своей громоздкости и трудности столь же мало совершенным, каким является, например, гиероглифическое письмо или клинопись по сравнению с звуковым буквенным написанием. Он должен быть заменен новой, более совершенной формой.

Усовершенствование анализа путем электролиза, газовых реактивов, колориметрии не дает общего решения задачи: таким решением, по-видимому, может явиться только развитие спектрального количественного анализа, который может быть выработан только путем применения его к решению задач спектроскопии земной коры.

Несомненно, сейчас количественные определения этим путем представляют большие трудности, и методы далеко не выработаны, но их улучшение и направление на них внимания является одной из насущнейших задач спектроскопии земной коры.

16. Наконец, мы не должны оставлять без внимания и того, что спектральный анализ дает нам в руки могущественное средство проникновения в познание химической структуры тел. Область этих явлений по отношению к

твердым соединениям, которые являются главным объектом в земной коре, разработана чрезвычайно мало, однако она не может быть оставлена без внимания в спектроскопии земной коры.

Несомненно, получение спектра какого-нибудь тела является одним из наиболее глубоких приемов проникновения в структуру данного объекта, так как едва ли можно себе представить спектральные линии иначе, как связанными с колебаниями атомов или молекул вещества. Обычно при получении спектра связь между атомами разрывается, и мы получаем отдельно спектр химических элементов, входящих в состав данного соединения. Однако это происходит далеко не всегда, и мы постоянно наблюдаем в спектрах природных тел, независимо от способа их получения, спектры комплексов атомов, например в медных соединениях спектры Cu_2O , спектр CaF_2 в телах, где заключается это соединение, и т.д. Спектры этих комплексов иногда являются следствием тех химических реакций, которые происходят в той химической среде, где получается спектр, например в вольтовой дуге или в пламени, богатом кислородом, но нередко они указывают на нахождение таких комплексов и в самом исходном соединении. Очевидно, путем логики вполне возможно в каждом случае отличить спектры комплексов, существующих в соединениях, от спектров комплексов, вызываемых приемами получения спектра. Оставляя эти последние в стороне (например, Свановский спектр), мы имеем многочисленные указания на значение спектра комплексов в земной коре. Так, обращают на себя внимание работы Кобленца над исследованием спектров поглощения разнообразных природных тел в области красной, длинных волн. Кобленцу удалось найти этим путем любопытный метод определения существования группы (НО) в различных алюмосиликатах и т.д. Нельзя, однако, не отметить, что выводы, им делаемые из изучения этих спектров по отношению к строению целого ряда алюмосиликатов, стоят в противоречии с другими нашими знаниями об этих алюмосиликатах и требуют дальнейшего разъяснения.

Несомненно, вся эта область явлений требует еще долгой работы, но совершенно ясно, что спектроскопия земной коры может дать этим путем новое орудие для выяснения трудной и мало разработанной области исследований, связанных с химической структурой природных тел. Мы имеем здесь некоторые наблюдения, связь которых с химической структурой несомненна и в то же время не может быть пока объяснена. В этом отношении любопытны некоторые старые и новые наблюдения де Грамона, к сожалению, не обратившие пока на себя достаточного внимания. Де Грамон заметил, что спектр искры, пропускаемой с помощью Румкорфовой спирали между двумя кусочками гематита, дает ряд линий, принадлежащих железу, ни одна (или почти ни одна) из которых не совпадает с линиями железа, которые проявляются при пропускании искры между двумя кусочками пирита. Наблюдение де Грамона, легко проверяемое, совершенно верно, но точного объяснения его мы дать не можем. Недавно де Грамон заметил, что в спектре слюды в ацетиленовом пламени иногда видны линии алюминия, иногда нет. Любопытно, что линии алюминия видны здесь в тех случаях, когда слюды являются чистыми телами каолинового строения (группа мусковита) и не являются более сложными структурами (ряд биотита). Как бы то ни было, на этих двух примерах в этой мало изученной области явлений мы видим, как много еще впереди может дать неожиданного дальнейшая ее разработка.

17. Наряду с таким влиянием химического состава мы имеем здесь еще одну возможность спектроскопического исследования, которая дает нам способы проникновения в структуру тел, – это прослеживание изоморфных рядов элементов в данных объектах и выяснение этим путем оттенков в различии химической структуры тел. Примером могут служить явления, ниже описываемые в группе слюд.

Таким образом, несомненно, что изучение спектроскопии земной коры может и должно дать нам новые данные, как с точки зрения общих явлений химии, так и с точки зрения природных химических процессов и структуры природных продуктов – минералов. Несомненны и другие приложения этой работы, например, в области диагноза минералов или вопросов, связанных с образованием руд. Но все это выяснится лишь тогда, когда в этой области будет идти работа ряда лабораторий, многих работников.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 2 апреля 1914 г.)

«Известия Академии наук», 1915, т. 9, № 1, с. 27–32

II

СПЕКТРЫ СЛЮД В КИСЛОРОДНО-ГАЗОВОМ ПЛАМЕНИ

(Совместно с Б.А. Линденером)

Слюды начали нами исследоваться в связи с распространением в них рубидия, цезия и таллия как заместителей калия в изоморфном его ряду¹. Работа позже была расширена, так как выяснилась чрезвычайная характерность спектра слюд в кислородно-газовом пламени и возможность чрезвычайно легкого отличия их по спектру от хлоритов.

Спектры изучались в большом кварцевом спектрографе от Хильгера в Лондоне. Вначале фотографии² снимались на пластинках Wratten and Wainwright «Panchromatic B», но эти пластинки, очень чувствительные к красной и за-красной части спектра, оказались недостаточно чувствительными к зеленой, и линия таллия (535,0) при нормальной выдержке на них не получалась. Гораздо чувствительнее к зеленым лучам панхроматические пластинки Илльфорда, на которых и сделаны все снимки. Для получения на фотографии фиолетовых линий рубидия (421,6 и 420,2) достаточно сжигать слюду в течение нескольких секунд, но для получения зеленой линии таллия приходится увеличивать выдержку до 3 минут. Фотографии получались преимущественно для исследования плохо видимой глазом и совсем невидимой частей спектра, в видимой же части все линии, кроме того, были измерены при помощи спектрографа Хильгера. Все слюды исследовались в природном состоянии,

¹ См. «Заметки...», I, II, III, IV в наст. издании.

² Все фотографии сняты Б.А. Линденером.

Таблица наблюдений

	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	In	Ga	Ca	Ba	Sr	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	B
1. Лепидолит. Шайтанка, Екатеринбургский уезд, Пермская губ., Урал ¹	+	+	+	+	+	+			+	+		+	+		+		
2. « Липовка, Екатеринбургский уезд, Пермская губ., Урал ¹	+	+	+	+	+	+			+	+		+					
3. « Мурзинка, Верхотурский уезд, Пермская губ., Урал	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
4. « Липовские, Шайтанские или Мурзинские копиин ¹	+	+	+	+	+	+			+			+			+		
5. « Урочище близ горы Чагыр-Таш, Лейлянская вол., Фергана	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
6. « Около дер. Савватеева, ур. Ургучан, Нерчинский уезд	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
7. « Elba, Италия	+	+	+	+	+	+						+					
8. « Penig, Саксония	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
9. « Rozena, Моравия	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
10. « Paris, Maine, Сев. Америка	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
11. « Antsongombato, Мадагаскар	+	+	+	+	+	+	?					+	+				
12. Циннвальдит. Баевка, Екатеринбургский уезд, Пермская губ., Урал ²	+	+	+	+	+	-		+	+			+	+				
13. « Пермская губ., Урал ² (железистый). Верхняя Крупка (Ober Graupen) Чехия ²	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+		+	+		
14. « Zinnwald, Чехия	+	+	+	+	+	+						+	+				
15. « Altenberg, Саксония	+	+	+	+	+	+						+	+				
16. « Antsirabé, Antoboko, Мадагаскар	+	+	+	+	+	+			+			+	+				
17. Мусковит. Соколова гора, ок. Житомира, Волынская губ. ³	+			+		-				-							

¹ Эти слюды были исследованы В.И. Вернадским совместно с Е.Д. Ревуцкой и А.А. Твалчрелидзе раньше – см. «Заметки...», III, V в наст. издании.

² Эти циннвальдиты были исследованы В.И. Вернадским раньше, т.е. Из них вновь проверен только циннвальдит из Баевки; линия таллия не обнаружена и на фотографии; по отсутствию таллия он представляет среди других циннвальдитов резкое исключение.

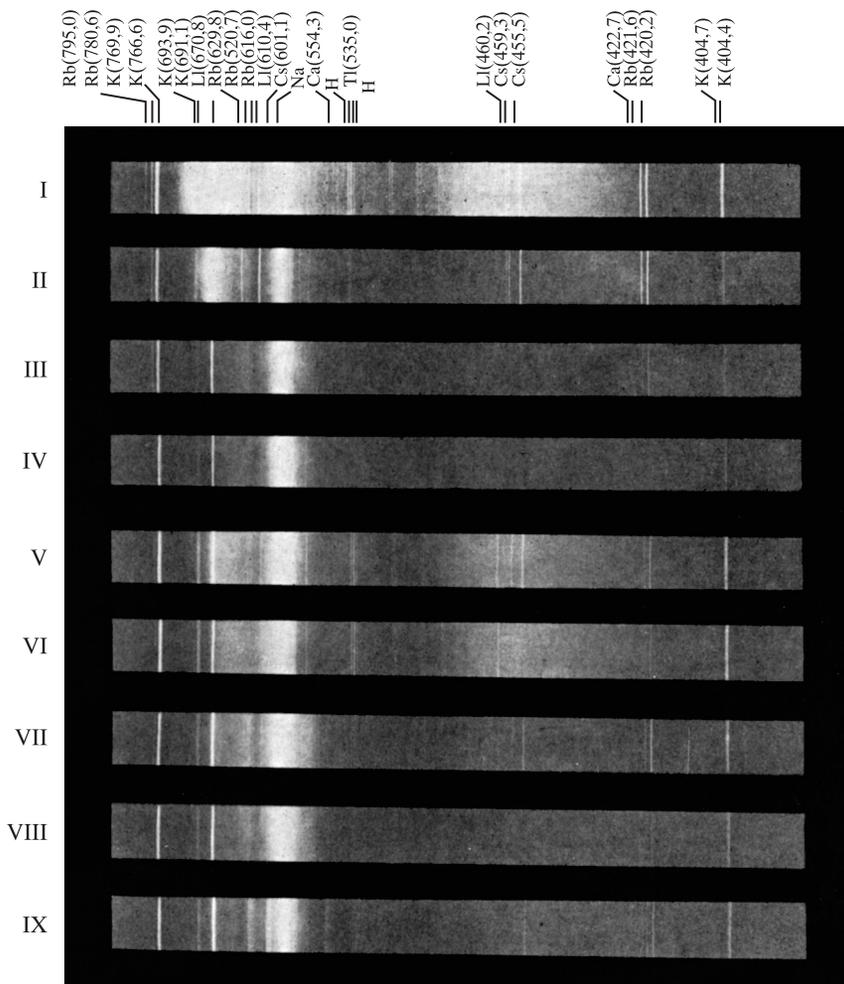
³ Эти слюды были исследованы В.И. Вернадским с Е.Д. Ревуцкой и Твалчрелидзе раньше. См. «Заметки...», III, V в наст. издании.

Таблица наблюдений (окончание)

	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	In	Ga	Ca	Ba	Sr	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	B
59. Биотит. Урал Питкаранта, Финляндия	+	+	+	+	+	+						+	+				
60. « Арендаль, Норвегия	+	+	+	+	-	-						+	+				
61. « Maine Brunswick, Сев. Америка	+	+	+	+	-	-						+	+				
62. « (гидрагизированный). Pfalz Getzogau, Германия	+	+	+	+	+	-	?	?				-	+				
63. Бауерит. Оз. Булдым, Каслинская дача, Екатеринбургский уезд, Пермская губ. ⁶	+	+	+	+	-	-											
64. « Окр. Кушвы, Верхотурский уезд, Пермская губ., Урал	+	+	+	+	-	-											
65. « Modum, Норвегия	+	+	+	+	-	-											
66. « Копь Oscar, Malmberget, Швеция	+	+	+	+	-	-											
67. « Hetzogau, b. Waldmünchen, Бавария	+	+	+	+	-	-											
68. « Филадельфия. Сев. Амер. Соед. Штаты	+	+	+	+	-	-											
69. Измененная слюда. Окр. Выборга, Финляндия	+	+	+	+	-	-											
70. Марипозит ⁷ . Березовок, Екатеринбургский уезд, Пермская губ.	+	+	+	+	-	-		+	+								+
71. Пинит ⁷ . Weisser Andreas, ок. Ауэ, Саксония	+	+	+	+	+	-		+	+	-		+	+				
72. Светлая слюда ⁷ . Ночера, Италия	+	+	+	+	+	-		+	+	-							
73. Эллахерит ⁷ . Пфигтч, Тироль	+	+	+	+	?	?			?								
74. « Шгерцинг, Тироль	+	+	+	+	?	?			+	+	?						
75. Фукуит. Р. Каменка, Сысертский окр., Урал	+	+	+	+	-	-						-	-				+
76. « Пфигтч, Тироль	+	+	+	+	-	-											+
77. Роскоэлит. Big Bear Greek, близ Telluride, Колорадо	+	+	+	+	-	-											

⁶ Этот бауерит (гидробитит) был исследован В.И. Вернадским раньше (I.c.); на фотографии линии таллия получить не удалось.

⁷ Эти слюды были исследованы В.И. Вернадским раньше (I.c.); вновь испытана только слюда из Ночеры.



Спектры слюд: I – спектр лепидолита (Мурзинка), резкие линии Rb, Cs и Tl; II – спектр циннвальдита (Мадагаскар), линия Tl самая резкая из всех испытанных слюд; III – спектр мусковита (Адуй), содержащего Rb, Cs и Tl; IV – спектр мусковита (Modum), содержащего только Rb; V – спектр флогопита (Паргас), содержащего Rb, Cs и Tl; VI – спектр флогопита (Канада), содержащего только Rb; VII – спектр биотита (Питкаранта), по своему содержанию Tl представляющего единственное исключение среди испытанных биотитов; VIII – спектр биотита (Ильменские горы), содержащего только Rb, этот спектр наиболее обычен для биотитов; IX – спектр светлой слюды (Ночера), дающей яркие линии Ca.

без предварительного разложения и выделения щелочей. Элементы, открываемые в этих условиях спектроскопически, могут быть количественно определены обычным химическим анализом, если только взято будет достаточно вещества. Мы имеем здесь дело не со «следами», а с элементами изоморфных подмесей³.

³ См. «Материалы для спектроскопии», I.

Отрицательные указания на какой-нибудь элемент, очевидно, не указывают еще на его отсутствие, но лишь определяют, что данный элемент не может быть открыт в условиях опыта. В зависимости от нахождения или отсутствия в слюдах некоторых элементов изоморфного ряда калия можно довольно резко отличать некоторые типы их.

Отличие спектра разных слюд и их характер видны из следующей сводки наблюдений над 77 слюдами:

Как видно из этой сводки, по отношению к слюдам прежде всего чрезвычайно характерно нахождение рубидия. Можно сказать, что *рубидий является постоянной составной частью почти всех слюд*. Он не найден только в редких, своеобразных слюдах, как марипозит, эллахерит, фуксит, роскоэлит, во вторичном пините. Рубидий отнюдь не является ничтожной составной частью. Линии спектра его, всегда ясные, а часто очень резкие, особенно для лепидолитов и циннвальдитов. Из сравнения яркости рубидиевых линий спектра слюд и продажного хлористого рубидия совершенно очевидно, что количества рубидия в слюдах достигают для Rb_2O не только десятых долей процента, но иногда и целых процентов. Постоянное нахождение Rb в слюдах указывает нам, что все анализы слюд, в которых не определен рубидий, требуют поправки, причем во всех них калий определен неверно. Ошибка на калий для лепидолитов и циннвальдитов должна достигать многих процентов. Значительно меньше, по-видимому, рубидия в флогопитах, биотитах, мусковитах и гидромусковитах.

Точно так же отнюдь не представляют собой случайные «следы» цезий и таллий, находящиеся в этих слюдах. В некоторых из них – *в лепидолитах и, по-видимому, циннвальдитах – они являются постоянной составной частью*, что помогает отличить их от других слюд. Все испытанные лепидолиты дали в спектре резкие линии и рубидия, и цезия, и таллия, причем линии рубидия и цезия ясно видны глазом в спектроскопе и получаются на фотографии не только в фиолетовой части для Rb (420,2 и 421,5) и голубой для Cs (455,5 и 459,3), но и в красной и оранжевой (795,5; 780,6; 629,9 и др. для Rb; 621,3; 601,0 и др. для Cs). Циннвальдиты также дают все эти линии, но несколько менее яркие. Другие же слюды, хотя тоже все содержат рубидий, а некоторые и цезий, дают обычно только фиолетовые и красные⁴ (для Rb) и голубые (для Cs) линии, а на фотографии, получаемой кварцевым спектрографом, еще двойные зафиолетовые (359,2 и 358,7 для Rb и 388,9 и 387,7 для Cs), притом гораздо менее яркие. Мусковиты и флогопиты довольно часто дают и линию таллия (535,0), причем в этом случае они дают большую часть и голубые линии цезия, в биотитах же и лепидомеланах таллий наблюдался всего только один раз, а цезий три раза. Слабые линии рубидия открыты и в пороодообразующем биотите – в граните Минусинского края (по правому берегу Енисея, 60 верст выше Красноярска). Необходимо отметить, что эти явления требуют дальнейшего выяснения, так как весьма вероятно, что группы мусковита и флогопита являются не вполне однородными: особенно сильно колеблется спектр мусковитов.

⁴ Интересно отметить, что те слюды, которые содержат Cs, дают более яркие фиолетовые линии Rb (α и β) и обе красные (δ и γ), а те, которые Cs не содержат, дают лишь слабые фиолетовые и только одну красную (γ).

Слюда из Ночеры, резко отличная от других слюд по своему спектру (богатство кальцием), является особой слюдой, должно быть новой, и будет анализирована.

Во многих слюдах, по-видимому, содержится и галлий. На фотографии некоторых спектров получается линия, очень близкая к линии 417,1 галлия, но в спектроскопе она оказалась недоступной наблюдению. К вопросу о нахождении галлия в слюдах мы вернемся позже.

К ВОПРОСУ О РАСПРОСТРАНЕНИИ СКАНДИЯ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 12 ноября 1908 г.)

«Известия Академии наук», 1908, т. 2, № 17, с. 1273–1274

Этим летом одновременно вышли две работы, посвященные одному из наименее изученных химических элементов – скандию¹. Из этих работ, несомненно, следует большая распространенность этого элемента в земной коре, и в связи с этим возбуждаются вопросы минералогического характера.

Эбергард в своей в высшей степени интересной работе опубликовал большое количество наблюдений о нахождении скандия в различных минералах и горных породах, причем пришел к заключению, что нельзя заметить никаких закономерностей в распространении этого химического элемента и в образовании содержащих его минералов².

Из рассмотрения, однако, собранного им материала можно прийти к другому выводу. Несомненно, скандий распространен всюду в небольшом количестве, но среди его находений надо отличать первичные формы минеральных тел, в которых он собирается преимущественно или в большем количестве, и вторичные, в которые он попадает разрушением или изменением первичных форм своего нахождения.

Сам Эбергард указывает, что скандий преимущественно находится в следующих минералах: в циркониевых минералах, в бериллах, в титанатах, в ниобатах и титанониобатах редких земель, в оловянном камне, в вольфрамовых рудах и слюдах. Совершенно ясно, что мы имеем здесь дело с совершенно определенной группой минералов – это все *минералы пегматитовых жил и штокверков кислых пород гранитного или сиенитового типов*. Просматривая изученные Эбергардом слюды³, мы приходим к тому же самому выводу.

К тому же выводу приводит и изучение полного списка Эбергарда, если обратить внимание только на те минералы и горные породы, в которых Эбергард нашел максимальное количество скандия (обозначены в его таблице – St)⁴. Это будут: бериллы из Эльбы и из Гельсингфорса в Финляндии, колумбит из

¹ W. Crookes. «Proceed. R. Soc.», 80, L., 1908, p. 516 и сл.; G. Eberhard. «Sitzber. Preuss. Acad. Wiss.», B., 1908. S. 851 и сл.

² G. Eberhard, l.c., S. 855–856.

³ G. Eberhard. l.c., S. 858.

⁴ Я оставляю в стороне минералы без обозначения местонахождения: берилл, эшинит, иттро-титанит.

Мосса в Норвегии, железистый циннвальдит из Нидерпелебеля в Саксонии, слюды из месторождения гадолинита в Иттерби, «слюдяной сланец» из Иттерби, молибденит из Нидерпелебеля, эвксенит из Сетерсдалена в Норвегии, иттротитанит из Норвегии, шеелит, штольцит, вольфрамит из Циннвальда, вольфрамит из Нидерпелебеля, вольфрамовая охра и касситерит из Циннвальда, касситерит из Альтенберга, деревянистый оловянный камень из Хорольке в Боливии и St. Agnes в Корнваллисе, оловянная руда из Тазны. Все это тела пегматитовых жил и штокверков кислых пород. Из всего этого списка только месторождения оловянных руд Боливии стоят несколько в стороне, так как они отличны по парагенезису от остальных месторождений касситерита и связаны не с гранитами, а с риолитами или дацитами. Однако нельзя не отметить, что как раз для оловянного камня из Хорольке и Тазны указаны спутниками минералы, содержащие бор и фтор, характерные для обычных оловянных месторождений⁵. Нахождение скандия в деревянистом оловянном камне и вольфрамовой охре, очевидно, представляет концентрацию его во вторичном продукте выветривания или вторичного пневматолитического изменения.

Таким образом, из данных Эбергарда следует, что скандий сосредоточивается в участках земной коры, связанных с выходами кислых магм, и выделяется в телах, образовавшихся при пневматолитической стадии их застывания.

О ЦЕЗИИ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

(Доклад на заседании Отделения физ.-мат. наук 21 января 1909 г.)

«Известия Академии наук», 1909, т. 3, № 3, с. 163–164

В недавней работе своей над распределением рубидия и цезия в земной коре¹ я, на основании имевшихся наблюдений, пришел к заключению, что цезий не наблюдается в полевых шпатах, между тем как рубидий является довольно обычной их примесью. Этот вывод требует поправки. Есть ортоклазы и микроклины, содержащие цезий, и дело дальнейшей работы выяснить характер его в них нахождения.

До сих пор рубидий был открыт в ортоклазах только спектроскопически Эрдманном² и недавно Барбье³. Другие спектроскопические исследования ортоклазов, например Фогеля⁴ или де Грамона⁵, из более редких элементов указывали лишь на присутствие лития и бария. В микроклинах не был найден ни Rb, ни Cs.

Изучая с точки зрения истории химических элементов пегматитовые минералы Мурзинских месторождений, гранитной области Липовки, Шайтанки

⁵ См. *C. Hintze*. Handbuch d. Miner., I, L., 1907, S. 1710.

¹ См. «Тр. Геол. музея Акад. Наук», СПб., 1808, с. 85 и сл.

² *L. Erdmann*. «Journ. prakt. Chem.», 86, L., 1862. S. 448.

³ *P. Barbier*. «Bull. Soc. Minér. Fr.», 31, P., 1908, p. 160 и сл.

⁴ *O. Vogel*. «Zschr. anorg. Chemie», 5, H., 1894, S. 58.

⁵ *A. de Gramont*. «Bull. Soc. Minér. Fr.», 21, P., 1898, p. 113.

и Мурзинки, я встретился в ортоклазах Мурзинки и Шайтанки с заметным содержанием в них рубидия, цезия и лития. Рубидий и цезий были выделены в виде хлорплатинатов, т.е. содержатся в этих ортоклазах в *измеримом количестве*. Для получения этих тел, от 1 до 3 г минерала или обрабатывались плавиковой кислотой или сплавлялись с Na_2CO_3 и сплав обрабатывался HCl или HNO_3 . Растворимая в воде часть сгущалась и осаждалась PtCl_4 , причем в случае присутствия Rb или Cs получались довольно крупные, большею частью мутные, кристаллики {III} хлорплатинатов.

Если раствор был не очень крепок, эти хлорплатинаты при разложении давали только спектр Cs и Rb⁶ (линии α и β – Cs, α , β , γ и δ – Rb) и совершенно не давали линий калия. По-видимому, количество этих элементов колеблется, так, например, некоторые ортоклазы из Шайтанки дают и в этом случае спектр, богатый калием, и требуют обработки его водой, растворяющей K_2PtCl_6 раньше, чем Cs_2PtCl_6 и Rb_3PtCl_6 . Микроклины (амазонский камень) из Ильменских гор дают яркий спектр Rb и менее ясный Cs.

Цезий осаждается нацело в этих первых порциях хлорплатината, рубидий может быть открыт и в дальнейших его фракциях.

Нахождение цезия и рубидия в заметном количестве в этих ортоклазах заставило обратиться к другим их месторождениям. Работа не закончена, но и теперь уже получены некоторые любопытные данные. Ортоклаз, выделенный из гранита из Крюкова, Кременчугского уезда, не включает ни Rb, ни Cs. Точно так же эти элементы не найдены и в адуляре из Сен-Готарда. В пегматитовых выделениях (еврейском камне) с р. Черемшанки, в Ильменских горах, найден *только* рубидий. Наконец, в еврейском камне из Мурзинки, в пустотах которого сидят изученные ортоклазы и ортоклаз которого является более древней генерацией пегматитовой жилы, не удалось найти ни Rb, ни Cs. Характерно, что и в данном случае ортоклаз, содержащий цезий, является последней, новейшей генерацией пегматитовой жилы, как это мною указано и для других, содержащих цезий, минералов⁷. В альбитах из Мурзинки, иногда дающих псевдоморфозы по ортоклазу, не удалось найти ни K, ни Rb, ни Cs. К количественному определению Cs_2O и Rb_2O в ортоклазах и к значению их нахождения с точки зрения физических свойств этих тел я вернусь по окончании работы.

Некоторые ортоклазы Мурзинки содержат таллий, открытый мною пока только спектроскопически.

⁶ Cs_2PtCl_6 разлагается труднее других щелочных хлорплатинатов, и поэтому Cs спектроскопически легко может быть пропущен.

⁷ В. Вернадский, *л.с.*, 1908, с. 91.

ТРУДЫ ПО РАДИОГЕОЛОГИИ*

ЗАДАЧА ДНЯ В ОБЛАСТИ РАДИЯ**

1

В 1896 г., в самом конце XIX столетия, внимание ученых обратилось к явлениям, которым, по-видимому, суждено оказать огромное влияние на жизнь человечества, начать новую эру его истории.

В этом году Г. Беккерель вновь выдвинул способность соединения урана испускать лучи особого характера, одно время названные беккерелевскими лучами, а через два года супруги Кюри открыли новый химический элемент радий, обладающий способностью в миллион раз больше, – и вскоре *Склодовская-Кюри* и *Шмидт* указали, что та же способность свойственна еще одному элементу – торию. Вслед за тем были найдены и другие простые тела химии, резко проявляющие те же свойства, как мы теперь говорим, сильно радиоактивные элементы: полоний, актиний, нитон***, ионий и многочисленные другие продукты изменения урана, радия, актиния, полония, тория. Наконец, еще позже оказалось, что по крайней мере два элемента из ранее известных, калий и рубидий, обладают, хотя и в слабой степени, той же способностью. В научной литературе не раз высказывалась уверенность в том, что все элементы в большей или меньшей степени радиоактивны, что радиоактивность есть общее свойство материи.

Это открытие произвело огромный переворот в научном мировоззрении, вызвало создание новой науки, отличной от физики и химии, *учения о радиоактивности*, поставило перед жизнью и техникой практические задачи совершенно нового рода, открыло горизонты возможностей, совершенно неожиданных и, казалось, навсегда для человечества закрытых.

Благодаря открытию явлений радиоактивности мы узнали новый негаданный источник энергии. Этим источником явились химические элементы. Они, сами по себе, постоянно выделяют энергию – лучи разного рода и разных свойств: α -, β - и γ -лучи способны производить работу, несут электричество разного знака, производят самые разнообразные изменения в окружающей среде. Подобно лучам света они способны производить изменения в солях серебра и таким путем фотографировать в темноте вещества, ими богатые, вызывать

* Печатается по тексту книги: *Вернадский В.И.* Труды по радиогенезу / Отв. ред. Н.П. Лавров, Ю.Н. Шукомоков, Ф.Т. Яншина. М., Наука, 1997.

** Речь, произнесенная на публичном заседании Общего собрания Академии наук 29 декабря 1910 г. Впервые опубликована в: Изв. АН. 6 сер. 1911. Т. 5. № 1. С. 61–72.

*** Современное название – радон.

явления свечения, они легко проходят через непрозрачные предметы, разряжают заряженные электричеством проводники, могущественным и разнообразным образом действуют на организмы. Среда, в которой находят следы этих лучей, получает новые свойства: газы становятся проводниками для электричества, вещества, способные флюоресцировать, начинают светиться, в их присутствии происходят не идущие в других условиях химические реакции.

Одновременно с этим излучением радиоактивные элементы обладают более высокой температурой, чем окружающее пространство. От них во все стороны исходит тепло; при том процесс теплового излучения идет непрерывно все время, годами, без уменьшения своей силы и без видимого и заметного для нас затрачивания какой-нибудь другой энергии на его производство. Он пропорционален массе радиоактивного элемента, причем, так же как и другие проявления радиоактивных свойств, эффект получается огромный по сравнению с вызывающей его массой. Так, *Coddi* вычислил, что три сантиметра бромистого радия в течение года выделили около 16 500 калорий.

Но не только выделения тепла, а и перенос электрических зарядов, и изменение химических соединений серебра и явления свечения, ими вызываемые, огромны по своей силе, по сравнению с массой радиоактивного вещества.

Энергия, развиваемая при превращении грамма радия, равна энергии сгорания 500 килограммов каменного угля. Если бы мы собрали 1/2 литра радиевой эманации – нитона – то не нашлось бы сосуда, который мог бы сохранить этот тяжелый радиоактивный газ: всякое вещество, нам известное, превратилось бы в пар при соприкосновении с ним!

2

Но перед нами открылся не только новый источник энергии. Попытки объяснить его вызвали следствия не менее крупного научного значения.

Оказалось, что все выделения энергии при радиоактивных процессах, подобно всемирному тяготению, не могут никакими способами быть изменены в своем течении или в своей силе. И вместе с тем все эти проявления энергии теснейшим образом связаны с материальными излучениями; из радиоактивных тел выделяются тяжелые элементарные газы – эманации, вокруг радиоактивных тел садится тончайшая твердая пыль, образующая на некоторых предметах пленочные налеты...

Выделения энергии и материальных частиц разного рода ясно указывает на особое состояние глубокого изменения, в каком находятся радиоактивные вещества. Это изменение тесно связано с атомом вещества, так как можно было доказать, что все радиоактивные свойства, относимые к явлениям энергии или к материальным излучениям, не меняются под влиянием причин, действующих на свойства химических соединений: ни свет, ни теплота, ни давление, ни состояние электрического и магнитного поля, ни химические реакции ни в чем не отражаются на темпе процесса, на количестве эманаций, на быстроте выделения и свойствах α -, β и γ -лучей. Все эти явления меняются только с изменением количества радиоактивных атомов, входящих в соединение. Подобно тому как при образовании соединения, не меняется масса атома, точно так же никаким путем не могут быть изменены его радиоактивные свойства.

Эти исследования заставили вскоре сгладить неизбежную, казалось, пропасть между энергией и материей, привели к созданию энергетической электронной теории материи, дали почву допущению распада атома химического элемента, привели к вопросу о диссоциации материи. Эта последняя идея в той или иной форме явилась независимо у нескольких исследователей; кажется первым ее высказал *Ле Бон*, но в той форме, в какой она получила значение научной гипотезы, ее дали нам *Рутерфорд** и *Содди* в 1902 году.

Старинные мечтания алхимиков получили реальное основание! Некоторые химические элементы, не разлагаемые во время химических процессов, распадаются во время реакций радиоактивных. На частном случае гелия, мы имеем опытное подтверждение возможности такого превращения.

Чрезвычайно быстро были созданы новые представления о материи, о химическом элементе, о взаимных соотношениях между материей и электричеством. Быстро поблекли старые, казалось, прочно вошедшие в сознание натуралистов представления – как представления о мировом эфире...

Наряду с этим в научное мировоззрение вошли совершенно новые идеи – представления о конечном бытии химических элементов. Кажется, впервые научно эта идея была высказана *Инглисом*. Для одних из элементов пришлось допустить в среднем эфемерные бытия немногих минут или даже секунд, для других исчислять существование их миллионнами лет. Отдельные химические элементы оказались генетически связанными и для них стало возможным строить такие же генеалогические таблицы, какие мы даем в родословиях человека или животных или в зоологических древах образования родов и видов. Таблица химических элементов озарилась на наших глазах новым светом: химические элементы оказались частным случаем одного или нескольких радиоактивных процессов. Крупнейшее обобщение XIX века, выражающееся в статической форме учения о равновесиях, оказалось приложимым и к этим явлениям и выдвинуло идею о радиоактивном равновесии, идею далеко еще не все выводы которой вошли в сознание исследователей.

Так, в немногие годы, коренным образом изменились наши, самые отвлеченные представления о физическом мире. Закон сохранения энергии, космогонические идеи о конце мира в связи с ее рассеянием, закон о сохранении вещества, мысль об отсутствии переходов между материей и энергией, представления о массе вещества и невозможности разложить на части химический элемент: достаточно этих напоминаний об области происшедшего изменения, чтобы почувствовать тот колоссальный переворот, какой идет сейчас в научном мирозерцании. Я не касаюсь других, более далеких следствий данных процессов, среди которых на первом месте стоит новая победа атомистического представления о структуре мира. Но сам атом странным образом изменился и из материальной среды перешел в область сил – ближе к монадам философии, чем атомам Лавуазье или Дальтона...

Может быть, лишь на заре новой науки и философии – в начале XVII века, когда рушилось стройное здание схоластических построений, проходило человечество через не меньшие изменения в понимании действительности.

* Резерфорд.

Имея великое счастье переживать этот исторический перелом человеческого сознания, мысль невольно обращается к прошлому, к летописям научных исканий. Уже не раз в истории науки входили в человеческое сознание новые представления о силах, строящих Вселенную.

Их начало всегда было скромное. Падение предметов на земной поверхности к концу XVII века привело к идее всемирного тяготения. Наблюдение свойств магнитного железняка в конце того же века вызвало учение о новых силах магнитных, исследование свойств янтаря в середине следующего столетия положило начало учению об электричестве – наконец, в конце XIX века исследование урановой смолки открывает перед нами область радия.

Всегда в такие времена менялась картина мира, резко изменялся строй представлений человечества об окружающем.

Эти представления неизбежно неоднородны. Можно и должно различать, несколько, рядом и одновременно существующих, идей мира. От абстрактного механического мира энергии или электронов–атомов, физических законов, мы должны отличать конкретный мир видимой Вселенной – природы: мир небесных светил, грозных и тихих явлений земной поверхности, окружающих нас всюду живых организмов, животных и растительных. Но за пределами природы огромная область человеческого сознания, государственных и общественных групп и бесконечных по глубине и силе проявлений человеческой личности, сама по себе представляет новую мировую картину.

Эти различные по форме, взаимопроникающие, но независимые картины мира сосуществуют в научной мысли рядом, никогда не могут быть сведены в одно целое, в один абстрактный мир физики или механики. Ибо Вселенная, все охватывающая, не является логическим изображением окружающего или нас самих. Она отражает в себе всю человеческую личность, а не только логическую ее способность рассудочности. Сведение всего окружающего на стройный или хаотический мир атомов или электронов было бы сведением мира к отвлеченным формам нашего мышления. Это никогда не могло бы удовлетворить человеческое сознание, ибо в мире нам ценно и дорого не то, что охватывается разумом; и чем ближе к нам картина мира, тем дальше отходит научная ценность абстрактного объяснения.

Но все же новые физико-химические объяснения не безразличны для представления об окружающем. История человеческой культуры показывает нам, как за последние три столетия законы всемирного тяготения, магнетизма, электричества вторглись в наши представления о природе, на каждом шагу давали себя чувствовать в жизни человечества.

Наученные таким опытом прошлого, невольно с трепетом и ожиданием обращаем мы наши взоры к новой силе, раскрывающейся перед человеческим сознанием. Что сулит она нам в своем грядущем развитии?

Уже теперь в картине реальной природы выдвинуто значение радиоактивности для объяснения теплоты земного шара, для определения его возможного возраста, для исчисления годами геологических периодов, для образования горных цепей; мы видим ее проявления в учении об атмос-

ферном электричестве, о химических реакциях земной поверхности. И все же мы находимся здесь еще в периоде начальной работы. Процессы природы не согласованы с далеко ушедшими вперед новыми обобщениями физико-химического характера. Картина только начала меняться под их влиянием.

Область сознательной жизни человечества затронута еще слабее. Лишь издалека мелькают перед нами картины будущего. Всегда при вхождении новых сил человеческая мысль раньше всего обращается к ним для исцеления от страданий и болезней. И в области радия мы ищем новых сил для защиты и для борьбы с поражающими нас несчастьями. С надеждой и опасением всматриваемся мы в нового союзника и защитника.

Но вместе с тем мы не можем оставлять без внимания и не можем не задумываться над другими сторонами новых явлений. Перед нами открылись источники энергии, перед которыми по силе и значению бледнеют сила пара, сила электричества, сила взрывчатых химических процессов. Мы, дети XIX века, на каждом шагу свыклись с силой пара и электричества, мы знаем, как глубоко они изменили и изменяют всю социальную структуру человеческих обществ, больше того – как глубоко они меняют более мелкую бытовую обстановку человеческой личности, охватывают самые медленно сдвигающиеся навыки и привычки, переживающие без изменения целые исторические периоды. А теперь перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники энергии, в миллионы раз превышающие все те источники сил, какие рисовались человеческому воображению.

4

Но все эти изменения пока в будущем. Ожидания далеки от действительности.

И невольно перед нами выдвигается основной вопрос в области радия. Почему в эти 14 лет, когда совершился переворот в научном мировоззрении, так слабо отразился он на картине природы и еще медленнее и слабее он проник в область наиболее нам ценную – в область человеческой жизни, человеческого сознания?

Ответ на эти вопросы дает изучение прошлого. Мы знаем, что научные открытия не являются во всеоружии, в готовом виде. Процесс научного творчества, озаренный сознанием отдельных великих человеческих личностей, есть вместе с тем медленный и вековой процесс общечеловеческого развития. Историк науки открывает всегда невидную современникам, долгую и трудную подготовительную работу; корни всякого открытия лежат далеко в глубине и как волны, бьющиеся с разбега на берег, много раз плещется человеческая мысль около подготавливаемого открытия, пока придет девятый вал!

Нам, современникам научного переворота, трудно иметь о нем историческое представление. Несомненно в будущем откроются в летописях науки многие нам неведомые нити, связующие настоящее с прошлым. Но все же теперь история радия уходит далеко за пределы конца XIX века. В глубь столетия можем мы проследить различные идеи и методы, лежащие в основе учения о радиоактивности.

Первые ясные проблески новой великой научной волны, нового великого открытия мы видим в конце XVIII столетия. Французский ученый *Кулон*^{*}, один из мало оцененных великих гениев человечества, впервые наблюдал в 1785 году, что воздух в некоторых случаях проводит электричество, и заряженные металлические тела через воздух теряют свой электрический заряд. В течение XIX столетия работа над этими явлениями не прекращалась. Наблюдения *Эрманна*, *Маттеуччи* и других выяснили условия прохождения электричества через газы, открыли явления, которые лежат теперь в основе наших методов определения радиоактивности. В начале 1880-х годов *Гизе* приблизился к современным воззрениям, к представлению об ионизации и к 1890-м годам работами *Томсона*, *Эльстера* и *Гейтеля* были выработаны методы работы и созданы представления, которые позволили совершенно незаметно перейти от явлений ионизации газов к новым явлениям радиоактивности. Редко когда в истории науки наблюдается такая яркая картина долголетней подготовки методов и представлений к восприятию еще неизведанного будущего открытия – как в этой научной области.

Почти так же далеко можно проследить проблески другой основной идеи радиоактивности. Уже в 1809 году *Деви* выдвигал идею *лучистой материи*. Та же идея может быть найдена и среди натурфилософов первой половины XIX столетия. Но силу и значение она могла получить только тогда, когда опытным путем стали изучать ее следствия. Лишь через 70 лет после *Деви*, после ряда работ *Фарадея*, *Гитторфа*, *Гольдштейна*, *Крукса* в 1879 году воплотил эту идею в научную теорию. В ряде блестящих опытов, оказавших огромное влияние на научную мысль, он развил учение о новом – лучистом, как он назвал, состоянии материи, разработал методы исследования и свойства катодных лучей, β -лучей, допустил распадение атомов на более мелкие части. Под влиянием *Крукса* эти идеи и явления не сходили с поля зрения физиков. К 1896 году они дали огромный материал опытов и теорий, подготовили почву и приемы работы с явлениями радиоактивности.

Не менее далеко в глубь XIX века идет наблюдение явлений, еще ближе связанных с явлениями радия. Уже в 1815 году *Берцелиус* наблюдает свечение гадолинита, одновременно с выделением из него радиоактивных газов. Это наблюдение положило начало изучению явлений свечения, отличного и от света и от явлений фосфоресценции или флюоресценции. Неуклонно в течение всего XIX столетия собирался материал этого рода в наблюдениях физиков, химиков, минералогов.

Материал собирался случайно. И без руководящих идей исследователи потерялись в огромной массе различных наблюдений.

Просматривая сейчас разбросанную литературу относящихся сюда знаний, мы видим, что не были поняты и случайно при этом открытые 52 года назад явления радиоактивности. Уже в 1858 году и позже, в 1867 году их заметил французский офицер *Нюенс де Сен Виктор*; он описал случаи фотографирования в темноте, влияния на эти явления азотнокислого уранила, задержание соответствующих излучений стеклом, передачу и сохранение данного

* Кулон.

свойства – активности, как он его назвал – месяцами. Ниепс де Сен Виктор неправильно объяснил эти явления способностью тел поглощать свет при освещении, но ясно отделил их от фосфоресценции, и следуя *Фуко*, выделил в них проявления невидимых излучений материи как мы бы сказали теперь – ее радиоактивности.

Эти наблюдения были затеряны среди множества других, относящихся к проявлениям других сил. Научная мысль пошла по другому направлению. И в ее движении мы можем проследить дальнейшую расчистку пути будущему открытию радия. В 1867 году *Стерри Гент* выдвинул идею о совершающемся в природе процессе распада химических элементов; через несколько лет *Клерк и Локайр* применили эти идеи к процессам наблюдаемым в небесных пространствах, а в 1888 году *Крукс* перенес их на Землю – видел их проявление в истории редких земель итровой группы. С тех пор эта идея не сходила с научного поля зрения и дала возможность легко сделать при открытии радия нужные изменения в наших представлениях.

Почти одновременно создавалась и другая новая идея, связанная с учением о радиации, идея об отношении между электричеством и материей, о структуре материи из элементов электричества. Она может быть прослежена далеко вглубь, в первую половину XIX века, в работах *Фарадея*. Но лишь к середине 1870-х годов видим мы первые ясные указания на материю, как составленную из электрических зарядов; по-видимому, в литературе эта мысль была высказана впервые в 1875 году *Клиффордом*. Она нашла прочную почву у английских ученых и привела к блестящим работам *Томсона*, сложившимся раньше открытия радия.

Больше того, к этому времени область научных явлений расширилась в двух направлениях, также готовивших почву для понимания радия. В 1894 г. *Рэлей* и *Рамзай* вновь открыли аргон, замеченный и изученный в конце XVIII столетия *Кавендишем*, работы которого остались в рукописи. Этим путем был открыт первый член своеобразных, так называемых благородных газов, к числу которых принадлежат радиоактивные эманации. В следующем году *Рамзай* нашел на Земле гелий, открытый в 1868 году *Жансеном* на Солнце. Как мы знаем, гелий находится в теснейшей связи с α -лучами радиоактивных тел, постоянно из них образуется.

Почти одновременно *Рентген* открыл X-лучи, близкие к γ -лучам радия, и обратил общее внимание на невидимые, всюду идущие в природе, излучения.

6

Благодаря этому историческая атмосфера открытия *Беккереля* была совершенно иная, чем опытов Ниепса де Сен Виктора. Первая заметка Беккереля в *Comptes Rendus* Парижской Академии повторяла опыты Ниепса де Сен Виктора. Беккерель в ней не делал ни шагу далее; более того – он стоял на почве фосфоресценции, совершенно правильно оставленной Ниепсом де Сен Виктором. Но затем, через немного месяцев Беккерель быстро вышел из рамок прошлого, вошел в новый мир, у порога которого девять лет напрасно бился Ниепс де Сен Виктор. Через два года учение о радиоактивности стало достоинством человечества.

Но мы видим, как долго готовилась к нему научная мысль. Столетие шла работа в этом направлении и незаметно были выработаны поколениями ученых новые, нужные для работы с радием приемы исследования.

Характерной чертой этих приемов является их приспособленность к работам с мельчайшим и невидимым. Ибо мы в этой области из мира атомов перешли в мир еще меньших частиц, электронов. Электроскоп дал возможность точно работать с количествами, в миллионы раз меньшими, чем те какие открывались наиболее чувствительными нашими методами исследования – спектральным анализом. Мы смогли проследить за движением одного атома.

Понятно, поэтому, что связанный с этим миром ничтожных величин научный переворот мог быть произведен с небольшими количествами радия. За все время в распоряжении ученых всего мира было несколько граммов его солей! Этого оказалось достаточным для изменения научного мировоззрения.

7

Но трудно с ним перейти из абстрактной области научно-философских построений в реальный мир человеческих потребностей. Сила радиоактивных процессов пропорциональна количеству атомов радиоактивных элементов; темп излучения атомной энергии, процесс ее созидания или проявления не может быть нами изменен и усилен. Для того, чтобы иметь достаточные запасы энергии, доставляемые радием и его аналогами, мы должны иметь в своем распоряжении достаточные количества самого радия или других сильно радиоактивных элементов.

Мы получаем их из минеральных тел окружающей нас природы, из твердой оболочки нашей Земли. Знаем ли мы их запасы и условия их нахождения? Где их найти? Можем ли мы ответить на эти вопросы, являющиеся сейчас задачей дня в учении о радиации, поскольку поднимается вопрос о применении его к жизни?

К сожалению, в то время, как столетняя работа поколений физиков подготавливала понимание радиоактивности – в другой области, в области конкретной природы, в химии земной коры, минералогии эта подготовительная работа не была сделана. История радиоактивных элементов, урана и тория, известна очень слабо. Законы парагенезиса химических элементов едва намечены. Новая физико-химическая картина мира ставит перед минералогией такие вопросы, на которые нельзя сейчас ответить, без предварительной и, может быть, долгой работы.

В этом коренном различии исторического развития связанных с учением о радиации областей знания лежит разгадка того противоречия, какое наблюдаем мы между совершающимся переворотом в научном мышлении и малом отражении его на конкретных представлениях о природе, на условиях человеческой жизни.

В минералогии приходится совершать сейчас, в разгар изучения явлений радиоактивности, ту подготовительную работу, которая должна была быть сделана ранее.

В то самое время, как физика и химия в XIX столетии достигли поразительных успехов, минералогия проходила в этом веке долгий и трудный пери-

од окончательного формирования. Ее исследователи обратили свое внимание в другую область. Успехи тесно связанной с ней кристаллографии закрыли вопросы, связанные с химией земной коры, с минералогией. Лишь к концу столетия мы наблюдаем первые крупные движения в этой области знания. Из собрания фактов минералогия становится своеобразной дисциплиной, со своими методами исследования, со своей категорией вопросов. Она переходит к изучению химических процессов земной коры, к их изменению в пространстве и времени.

Среди результатов этих процессов радиоактивные продукты занимают небольшое место. Они принадлежат как раз к таким областям науки, которые наименее нам ясны и изучены. Минералы урана и тория редких земель, тантала и ниоба*, в которых сосредоточились известные нам следы радия, иония, нитона, полония и актиния, являются сейчас одной из труднейших областей нашей науки. Их изучение не входило даже в рамки университетского преподавания; многие минералоги всю свою научную жизнь могли никогда их не видеть. Область их изучения, являвшаяся и самой запутанной в минералогии, все время оставалась в стороне от очередного научного исследования.

8

Теперь она выдвинута на первое место ходом научного развития.

Понятно, почему на вопросы, которые ставит нам учение о радиоактивности можно дать ответы лишь в самых общих чертах. Можно указать, что количество редчайших химических элементов земной коры во много раз всегда превосходят потребности человечества, что количество радия в земной коре не выходит за пределы редчайших элементов, а уран и торий являются телами довольно обычными, запасы которых в доступной человечеству форме очень значительны. Можно отметить, что уже не раз в истории минералогии приходилось сталкиваться для других элементов с той задачей, которую мы ставим сейчас для радия – найти нужные их количества, и что всегда задача эта удачно решалась. Так было для циркония, титана, элементов иттро-церовой группы, бериллия, ниоба, тантала, скандия, цезия, рубидия, урана, тора... Наконец можно указать, что мы не имеем для радия никаких данных в истории земной коры, которые заставляли нас думать об отсутствии в земной коре более богатых руд его, чем те, которые сейчас случайно открыты. Но мы не можем дать ясной и точной истории радиоактивных минералов в земной коре, не можем дать определенных указаний для поисков руд радия.

Мы можем лишь указать путь решения этого вопроса. Этот путь требует времени, сил и средств; но другого пути нет. Этот путь заключается в полном, точном, интенсивном исследовании свойств радиоактивных минералов, в изучении условий нахождения их в земной коре. *Он требует систематического расследования на радий всей земной коры, составления мировой карты радиоактивных минералов.*

* Ниобий.

Как ни труден этот путь – нет никакого сомнения, что человечество пойдет по нему. Ибо с получением радия, источника лучистой энергии, связаны для него интересы огромного научного и практического значения... Работа эта уже началась и не может быть остановлена.

Эта работа имеет не только общечеловеческое значение. Для каждой страны, для каждого народа неизбежно выдвигаются при этом более узкие – но и более для него дорогие – его собственные интересы. И в вопросе о радии ни одно государство и общество не может относиться безразлично, как, каким путем, кем и когда будут использованы и изучены находящиеся в его владениях источники лучистой энергии. Ибо владение большими запасами радия даст владельцам его силу и власть, перед которыми может побледнеть то могущество какое получают владельцы золота, земли, капитала.

Несомненно, в этом мировом стремлении рано ли, поздно ли будут изучены и руды Российской Империи. Они есть на Урале, Фергане, Сибири, может быть на Кавказе. Ни количества их, ни запасов мы не знаем.

Для нас совсем не безразлично кем они будут изучены. Они должны быть исследованы нами, русскими учеными. Во главе работы должны стать наши ученые учреждения государственного и общественного характера.

Теперь, когда человечество вступает в новый век лучистой – атомной энергии, мы а не другие должны знать, должны выяснить, что хранит в себе в этом отношении почва нашей родной страны.

Императорская Академия наук второй год добивается средств, нужных для начала этой работы. Надо надеяться, что ее старания увенчаются, наконец, успехом.

В глубоком сознании лежащего на нас перед родной страной долга, я решил выступить в нашем публичном торжественном заседании, чтобы обратить внимание на отрывшееся перед нами дело большой общечеловеческой и государственной важности – изучение свойств и запасов радиоактивных минералов Российской Империи. Оно не может, оно не должно дальше откладываться!

РАДИЕВЫЕ ИНСТИТУТЫ*

1

Исследование явлений радиоактивности – одна из важнейших очередных задач для человечества – вступает сейчас в новое русло, благодаря созданию особых, посвященных ему учреждений. Ими являются *радиевые институты*. Наука о радиоактивности не насчитывает и 15 лет своего существования. Правда, зачатки наших современных идей могут быть прослежены далеко в глубь XIX и даже XVIII века; правда, еще в 1858 году Ниепс де Сен Виктор открыл эти явления для соединений урана, проделал ряд изящных опытов, точно и ясно описал их. Но ни сам он, ни его современники не при-

* Печатается по тексту: *Вернадский В.И.* Очерки и речи. М.: НХТИ, 1922. Вып. 1. С. 44–52. Впервые напечатано в: *Русская мысль*. 1911. № 2. С. 251–256.

дали им значения, не поняли новых открывшихся перед ними явлений. Лишь в 1896 году Г. Беккерель открыл вновь радиоактивные свойства соединений урана и быстро выяснил огромное научное значение новой области знаний. Через два года муж и жена Кюри (она урожденная Склодовская) открыли радий, и с тех пор непрерывными усилиями ученых всего мира – главным образом, англосаксов и французов – достигнуты поразительные успехи в познании материи, в понимании строения мироздания.

Создалась новая наука – *учение о радиоактивности*. По мере того как увеличиваются наши знания в этой области, становится ясным, что наука эта отлична от физики и химии и представляет самостоятельную дисциплину в системе человеческих знаний. Она имеет многочисленные области соприкосновения с физикой, химией, минералогией, но является от них независимой. Она требует совершенно специальных приспособлений для работы, особой подготовки, новых специалистов.

Ярким проявлением зарождения новой области знания является создание новых, посвященных ее изучению, учреждений – научных институтов.

Химические лаборатории и физические институты становятся тесными, не вмещают новых пришельцев, и они уходят в особые независимые учреждения. Специальные научные организации, приведшие в эпоху Возрождения, в тесной связи с характером науки того времени, к созданию академий, в наш век опыта и наблюдения все ярче и полнее выражаются в специальных институтах для исследований. В них переходят научные учреждения больших университетов и политехникумов, в которых получает значение рассчитанная на долгие года работа исследователей; в них перерождаются генетически с ними связанные академии, наконец, они возникают вновь, самостоятельно, как яркое проявление научной жизни нашего времени – XX века.

Эти учреждения – только начатки могучей будущей научной организации; но по мере роста и развития знаний их значение все увеличивается, все больше являются они опорными пунктами, новыми орудиями научного творчества.

Радиевые институты возникли вначале вокруг отдельных исследователей. Кюри в Париже, Рутерфорд в Монреале, в Канаде, привлекли к себе учеников, создали новые методы работ, специализировались только в новой области, отошли от других вопросов физики. Эти институты выросли из физических институтов, незаметно на наших глазах и оказались тесно связанными с личностями исследователей. Когда Рутерфорд вернулся в Европу, Манчестерский университет создал для него специальный институт, неизбежно посвященный только явлениям радиоактивности. Лаборатория П. Кюри в Париже после его смерти превратилась в *Laboratoire de M-me Curie*, особое научное учреждение, далекое от физического института и химической лаборатории.

Но радий не является только объектом научных изучений. С ним связаны многочисленные интересы, ближе затрагивающие общественные и государственные формы человеческого общежития, чем столь дорогие нам вопросы знания. Радий есть новый источник энергии, он могучим и мало для нас еще ясным образом действует на организм, вызывая кругом нас и в нас самих какие-то непонятные, но поразительные по результатам изменения. И в радии стали искать орудия для борьбы с врагами человеческой жизни и человеческого счастья, с теми многочисленными болезнями, которые не подда-

ются вековым усилиям человеческого мышления. Благодаря этому, радиевые институты и получили новый оттенок, резко отличающий их от химических лабораторий и физических институтов.

Но, сверх того, радий не является легко доступным продуктом, добывание которого может делаться обычным путем в каждой лаборатории. Работа должна вестись с огромными количествами исходного вещества, а в результате ее получается ничтожный выход нужных продуктов; для радия мы для 1 грамма должны исходить из нескольких тонн руды, а для иония, актиния и полония мы из тех же количеств исходного вещества получаем невесомые фракции этих сильно радиоактивных, частью очень недолговечных, продуктов. Фабрика для получения радиевых солей неизбежно требует создания радиевого института, с ней связанного, особенно, если эта фабрика не является коммерческим предприятием, а имеет целью сохранение и добывание всех драгоценных, частью неизвестных продуктов, получаемых при добыче радия.

2

Понятно, почему радиевые институты не могут быть ни простыми химическими лабораториями, ни физическими институтами. Но не только вопросы, им предъявляемые, далеки от обычных задач химических лабораторий и физических институтов, этих старых созданий средних веков и XVII столетия, и методы работы в них не похожи на приемы учреждений, связанных с превращениями вещества или проявлением физических сил. Область лучистой энергии не укладывается в старые рамки.

Новые формы еще не выработаны. Они зарождаются на наших глазах. В Манчестере лаборатория Рутерфорда является одним из таких центров. В Лондоне организуется радиевый институт, тесно связанный с применением новых форм энергии к борьбе с теми страшными болезнями, вроде рака, саркомы и т.д., которые до сих пор не поддаются всем усилиям человеческой логики и человеческого сострадания. В Иоахимове в Чехии (в Иоахимстале) рядом с фабрикой для добывания радия и других радиоактивных продуктов, выделяемых из урановой смолки (настурана), создан радиевый институт, частью связанный с лечебными целями. Наконец, в Париже лаборатория М. Склодовской-Кюри и в Вене радиевый институт Венской академии являются двумя наиболее важными учреждениями, существующими на нашем континенте.

3

Лаборатория г-жи Кюри в Париже помещается на Rue Cuvier вблизи Jardin des Plantes, в особом помещении, принадлежащем Сорбонне. Улицы близ Jardin des Plantes уже своими именами напоминают блестящие страницы истории этого своеобразного учреждения, столь удобного для перехода в будущие формы научной жизни. Они носят имена Бюффона, Жюссье, Кювье, охватывающих своим влиянием целые периоды в истории человеческой мысли. Но и сами эти улицы, кривые и грязные, с домашними дворами старого Парижа, Парижа XVII, может быть, XVI века, далеки от современного богатого мирового города. В этой старомодной и старозаветной части Парижа приютился зародыш учреждения наиболее *fin de siecle*, чем какой существует

или существовал в Париже. Зародилось оно в конце XIX века, но его значение все в будущем.

Институт Кюри помещается в целом ряде наскоро приспособленных, старых, бедных квартир. Темные, маленькие комнаты, чуланы, кухни, швейцарские приспособлены для научной работы, наравне с большими «парадными» комнатами. Работы молодой норвежки Гледич, занимающейся изучением радиоактивных минералов, обратившие на себя внимание крайне важными результатами, идут в старой кухне. Когда-то в таком же помещении в College de France были произведены синтезы Фуке и Мишель Леви, сыгравшие такую крупную роль в истории минералогии и петрографии. Здесь Гледич впервые указала на иное отношение урана к радию в карнотите и отените, чем то, какое было определено Больтуудом, и легло в основу наших воззрений в генезисе радиоактивных элементов. Приспособлены и старые надстройки двора, и в одном из таких маленьких павильонов помещается комната, где хранятся наиболее богатые радием препараты и производятся с ними всевозможные опыты. Как известно, радий и его препараты излучают все время радиации, как мы говорим, α -, β -, γ -лучи, кроме того, из них исходит все время тяжелый газ нитон, распространяющийся в воздухе и далеко их всюду переносящий. Эти лучи быстро погашаются в окружающем пространстве, и если бы радий не выделял нитона (радиевые эманации), то его действие не сказывалось бы так далеко от источника радиации, как мы это теперь наблюдаем. Благодаря эманациям, весь воздух радиевого института Кюри заражен, отличен от воздуха, нас окружающего. Следы эманации резко отражаются на окружающих приборах, и во время опытов исследователи должны вносить поправку, так как они не могут освободиться от следов этого странного, быстро разлагающегося, выделяющего энергию, газа.

Несомненно, это является следствием недостаточности помещения. Но влияние это было бы еще больше, если бы институт не принимал мер к возможному отделению помещений, где работают с богатыми радием препаратами. Для этого и отведен отдельный павильон в узком дворе, слишком, впрочем, близкий к другим помещениям института. Здесь же за недостатком места помещается спектрометр. Недостаток помещения отражается и на другой стороне работы института – на невозможности уединить различные эманации: работа с торием, актинием, полонием идет в том же помещении, где идет работа с радием. Работы Блана в Риме ясно указали на опасность такого совмещения.

И, однако, несмотря на это, здесь совершается работа, имеющая мировое научное значение. В этих тесных комнатах толпятся и работают 19 человек, большей частью молодежи мужской и женской из разных стран, разных племен – французы, англосаксы, скандинавы, русские. Институт, стесненный помещением, богат и силен инструментами, этими незаменимыми и первично-важными орудиями нашей научной мысли. Огромные батареи аккумуляторов, разнообразные электрометры и электроскопы (главным образом, здесь в ходу электроскопы Кюри, основанные на своеобразных кристаллических свойствах кварца), изящные приборы из стекла и т.п. находятся в изобилии и позволяют проводить самые тонкие работы, какие ставятся ходом научного развития. При институте находится фабрика для обработки руды, для химической работы с большими количествами реактивов.

В институте проходит сейчас работа разного характера, часто физическая, химическая, минералогическая. Исследуются природные продукты – минералы, углубляется химия радиоактивных элементов, изучаются свойства α -, β -, γ -лучей физические свойства радиоактивных веществ. Здесь чувствуется биение живой человеческой мысли и упорного, последовательного труда. И проходя по этим невзрачным, темным закоулкам и холодным, наскоро отделанным комнатам, всюду чувствуешь постепенное развитие научной мысли; видишь, как по мере того, как выяснялось значение радия, возникали новые вопросы, подымался к ним интерес в обществе и их значение в науке, – институт рос, захватывал новые квартиры, отвоевывал помещения. И вместе с тем росла его работоспособность. Достаточно вспомнить работы последнего времени: спор с Рамзаем о синтезе меди, получение металлического радия, работы Кюри и Гледич об отношении урана и радия в минералах, упомянутые раньше работы Кюри и Дебьерна об актинии и получении соли актиния... Институт еще не закончил своего роста, но теперь он скоро пойдет по-новому. Для института будет построено новое здание (нашлись для этого средства), и он входит в близкое отношение с институтом Пастера. Невольно выдвигается на видное место применение радия и его аналогов, странных по свойствам и характеру выделяемой энергии элементов, к борьбе с болезнями. Над этими вопросами работала и мысль П. Кюри, когда он погиб, раздавленный парижским ломовым...

4

Огромный контраст с институтом Кюри представляет радиевый институт Венской академии. У него еще нет своей научной традиции; никаких работ еще не выходило из него. Они только что начинаются. Но он оборудован по последнему слову науки, находится в своем особом помещении, приуроченном к специальным работам. Едва открытый, он уже привлек 14 исследователей. Каждый из них имеет свою комнату, снабженную водой, газом, постоянным и переменным током, током от аккумуляторов, вытяжными шкафами и т.д.

Вена явилась центром для работ по радиоактивности совершенно случайно, по тому поводу, что австрийскому правительству принадлежат рудники в Иоахимове в Чехии, в рудах которых Кюри нашли радий, полоний, актиний. В течение 14 лет нигде не было найдено более надежных руд этих элементов, хотя и здесь количества их насчитываются ничтожными долями процента.

Австрийское правительство стало здесь добывать радиевые соли. Высокая цена сделала эту работу очень выгодной. Но какое резкое отличие наблюдаем мы здесь по сравнению с работой института Кюри. Лишь через 14 лет добыча радия стала более научно правильной. Лишь с прошлого года во главе дела стал специалист-химик Ульрих и начали обращать внимание не только на один радий, а и на другие радиоактивные тела, источником которых является настуран Иоахимова. В институте показывали нам выделенные из него остатки, богатые диспрозием и самарием, содержащие актиний. Но эта работа была произведена в Вене на химическом заводе Ауэра ф. Вельсбаха, столько сделавшего для утилизации новых элементов в человеческой жизни. Работа Ульриха еще вся в будущем.

Геологически Иоахимов был изучен Штепом и Бекке – но эта работа дала не много. Сейчас происходит специальная обработка геологии этого месторождения по поручению Венской академии Э. Зюссом. Однако в самой постановке дела была допущена едва ли поправимая ошибка – не было произведено минералогического исследования месторождения. И продукты, добытые до получения радия, ушли из разных горизонтов без минералогического исследования. А между тем минералогическая природа настурана и его однородность как была, так и осталась загадкой...

Радиевый институт в Вене построен на частные средства для «физического исследования явлений радиоактивности». Средства эти должны были быть употреблены как на постройку, так и на оборудование. Даже земля, которая была куплена у австрийской казны, была оплачена, правда, дешево. Институт находится при академии и заведует им академик, профессор Ф. Экснер, один из хороших физиков нашего времени. Во главе института стоит проф. Мейер. Экснер вместе с радиевым заведует и университетским физическим институтом, новое строящееся здание которого помещается рядом с радиевым институтом. Содержание института принято на средства государства.

Постройка института была произведена по возможности просто, так как строители старались сохранить больше средств для его оборудования. И, действительно, в этом отношении институт представляет нечто совсем новое. Оборудование еще не закончено, но институт обладает одной из самых больших на континенте батареей аккумуляторов, огромным электромагнитом, который позволит изучить влияние таких магнитных полей на лучи радия, какие до сих пор не применялись, токами огромных напряжений, и т.п. Эти источники сил открывают для научной работы огромные горизонты, если только явится светлая мысль, которая сумеет вызвать этих бессознательных помощников – старых духов алхимии – на ясный ответ...

В институте более 30 комнат. В нем имеются все приспособления для всевозможных физических работ, мастерские, фотографические и оптические комнаты, могущественные монохроматоры и спектрометры. Крыша сделана плоской, как на востоке, и может явиться удобным местом работы над радиоактивностью воздуха. В институте появился новый элемент научных приспособлений – ванная, так как сам исследователь является местом скопления эманаций или налетов их разложения и для работы нередко должен избавляться быстро и скоро от такого заражения, лишаящего его возможности работать.

Уже теперь здесь идет новое определение атомного веса радия, влияние его эманации и радиаций на растительность, изучение источников, различных фракций обработки настурана Иоахимова и т.д. Продукты тория еще не изучаются в институте. Но в нем имеются, по-видимому, наиболее обогащенные продукты иония, добытые Ауэром.

Лаборатория при институте небольшая, и, очевидно, согласно основной его цели он приспособлен главным образом для физических работ.

Институт обладает максимальным количеством радия. Сейчас в нем 2 грамма обезвоженной соли хлористого радия и хранится 1/2 грамма соли, проданной (грамм за 350 000 крон) в радиевый институт Лондона. Эти продажи были произведены только лишь благодаря стараниям покойного Эдуарда VII и родственными связями английского королевского дома с Габсбургами. Для пе-

ревозки соли радия – 1/2 грамма – приезжает каждый раз ученый из Лондона, и половина драгоценного груза уже так отправлена.

Наученные опытом института Кюри, венские ученые постарались совершенно уединить помещение, богатое радием и его продуктами. Под институтом находится ряд глубоких погребов с постоянной, если нужно, температурой. Наряду с ними, отделенный железными дверями, под землей, под соседним двором (не под зданием института) находится небольшой погреб, окруженный мощным слоем бетона, в котором в несгораемом шкафу хранится радий. Конечно, он хранится буквально под десятью замками.

В маленькой трубочке виден слой его соли. В темноте она испускает постоянный свет. Кусок виллемита, поднесенный к металлической двери несгораемого шкафа, где хранится на полке, в стеклянном сосуде, соль радия, начинает светиться зеленым цветом...

Странное чувство испытываешь, когда видишь эти новые формы материи, добытые гением человека из недр Земли.

Это первые зернышки силы будущего.

Что будет, когда мы начнем получать их в любом количестве? Но как добыть их?

Цель ясна. Добиться ее есть задача настоящего и будущего. И человечество найдет для этого нужные средства и нужных людей.

РАДИОАКТИВНЫЕ РУДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ*

I

Область, охватываемая горным делом, увеличивается на наших глазах. Один за другим входят в нее химические элементы. В те немногие годы XX столетия, какие мы пережили, вошли в нее из металлов – тантал, молибден, уран, церий, металлический кальций. Сейчас начинает входить радий, мезоторий и впереди видим мы приближение актиния, полония, иония.

Радиоактивными рудами начинается новая страница в истории рудного дела и трудно сейчас предвидеть, что сулит нам в этой области будущее, может быть не очень отдаленное.

С величайшим вниманием надо нам относиться к этому новому, только что создающемуся делу. Мы должны войти в него немедленно, при самом его зачинании, так как в радиоактивных рудах человечество имеет перед собой формы энергии и проявления сил, какие – несмотря на их малую изученность – ясно стоят совершенно особняком в истории научного познания.

Особенно нам, русским, необходимо с самого начала быть на уровне современных знаний и стремлений в этой области, так как на огромной территории нашего государства мы имеем многочисленные признаки радиоактивных руд. Если мы оставим их без внимания, ими займутся чужие. В XX веке, веке интенсивной конкуренции и мировой борьбы за существование государ-

* Речь, произнесенная на заседании II съезда деятелей практической геологии 27 декабря 1911 г. Впервые опубликована под этим названием Обществом содействия успехам опытных наук и практических применений им. Х.С. Леденцова. М., 1912. С. 1–17. [Временник. Вып. 1].

ственных организаций, нельзя в области знания и живого дела откладывать на завтра то, что можно сделать сегодня. Мировой уровень человеческой культуры неуклонно подымается выше и выше и быстро остаются позади и заглушаются те, которые за ними не поспевают, а останавливаются. Мы должны работать с напряжением и в этом благородном усилии мысли и дела есть залог всего нашего будущего.

Глубоко убежденный в важности и исключительном значении переживаемого нами момента в научном развитии, я решился выступить сегодня перед Вами, чтобы обратить Ваше внимание на вопрос о радиоактивных рудах, хотя наши успехи в этой области с начала ее возникновения – за эти 14–16 лет – исключительно ничтожны.

II

Сейчас в год добывается не более 2–4 граммов чистых радиевых солей. Все запасы их исчисляются в немногие десятки граммов и то не сосредоточенные в одних руках.

Странно как-то и необычно говорить о таких почти невесомых – на практических обычных весах – количествах, как о серьезном деле, заслуживающем внимание практика. В истории рудного дела отдаленную аналогию можно найти только в древней истории самых дорогих и исключительно по редкости драгоценных камней, например, в истории поисков крупных алмазов в эпохи до средних веков.

И цена радия сравнима с ценами уникалов среди драгоценных камней. Грамм соли радия стоит до 400 000 франков; но и за эту цену его нельзя купить или можно купить ничтожные его доли. Спрос превышает предложение и все что добывается, сейчас же расходуется; 9/10 добываемого радия идет немедленно для практических медицинских целей. При добыче этого ничтожного количества радия мы имеем за собой целое поле разбитых надежд и разрушенных начинаний. Может быть никогда еще не делалось столь напрасных усилий для получения такого малого результата. Уже огромное большинство рудников радиоактивных тел истощено или истощается и всюду, лихорадочно, ищутся новые.

Нельзя сказать, конечно, чтобы мы ничему не научились. Выясняется практическая осуществимость начатого дела, так как можно конкретно ставить задачи, разрешение которых подвинет к обладанию значительными количествами радиоактивных элементов.

III

Из нескольких десятков радиоактивных элементов, только немногие существуют достаточно продолжительное время, чтобы они являлись с практической точки зрения постоянными телами или чтобы добыча их могла значительно превзойти разрушающую работу времени. Существуют тысячелетия, следовательно практически постоянны: уран, торий, радий, ионий, актиний. Из более кратковременных, существование которых исчисляется днями, а не годами, могут представлять практическое значение мезоторий, полоний, нитон*.

* Радон.

Из этих элементов уран и торий сами по себе, по слабой своей радиоактивности, не могут являться предметом добычи для получения радиевых излучений. Из остальных, более энергичных химических элементов, только *два* в настоящий момент могут иметь практическое значение – только о их рудах можно говорить. Это *радий* и *мезоторий*. Остальные чрезвычайно мало изучены и до сих пор не могли быть выделены в количествах, удобных для работы. В том числе и *актиний*, радиоактивность которого далеко оставляет за собой силу радия и получающийся из мезотория *радиоторий*.

Нельзя, однако, не отметить, что все элементы генетически связаны между собой, и добывая радий и мезоторий, мы добываем обычно значительно меньшие количества и всех других радиоактивных элементов.

IV

Чистые соединения радия и мезотория в природе неизвестны. Мы должны добывать их из руд других элементов, аналогично тому, как значительная часть серебра и часть золота получается при добыче свинца, золота при добыче серебра и меди, серебра при добыче золота. Другими словами радий и мезоторий добывается исключительно как побочные продукты.

Настоящими их рудами являются соединения других элементов – *урана* и *тория*. При этом торий характерен для мезотория, уран – для радия. Так как тор и уран нередко встречаются вместе в одном минерале или разные минералы их встречаются в одном месторождении – то обычно мы можем встречать одновременно при работе над этими рудами, вместе как побочные продукты и радий и мезоторий.

Количество радия и мезотория в этих рудах ничтожно. Руды на радий считаются очень богатыми, если содержат две–три десятимиллионных радия в чистых отборных образцах.

Даже менее богатая радием урановая или ториевая руда будет являться очень ценным продуктом и цена ее будет во много раз выше урановых или ториевых руд, бедных радием.

Количество радия и мезотория в урановых и ториевых соединениях очень изменчиво. Предполагают, что есть пределы – максимальный – количество радия (и по аналогии мезотория), которое может содержаться в такой руде. Этот предел для радия определен: 1 весовая часть радия приходится самое большое на 2 600 000 весовых частей урана. Дело в том, что найденное было Болтвудом постоянное отношение $U : Ra$ в минералах не подтвердилось при дальнейших исследованиях и должно быть или отброшено, или требует нового объяснения, которое возможно. Я не буду касаться этого вопроса, так как все это не меняет дела практически: более богатых радием, чем в данном соотношении, соединений урана до сих пор не было встречено.

В каком виде находятся радий и торий в торовых урановых рудах мы не знаем – вероятно в виде каких-нибудь твердых растворов. Оба эти элемента в гораздо – в тысячи и миллионы раз меньших рассеяниях – находятся всюду, в почве, горных породах, воде. Очевидно, эти их следы никакого практического значения для рудного дела не имеют. Это рассеяние радия и мезотория до сих пор не выяснено в своей причине и может быть связано с рассеянием в земной коре, на ее поверхности, соединений урана и тория. Хотя, несомнен-

но, радий химическими процессами выветривания отделяется от соединений урана. Природа из века производит тот процесс, который с величайшим трудом мы делаем в нашей лаборатории – но производит она его в рассеянии – к сожалению для наших целей ненужном и вредном. Однако самый факт течения в природе такого процесса делает вполне возможным существование среди новейших отложений земной поверхности обогащенных радием образований. К сожалению, до сих пор такие образования, которые возможно предполагать среди богатых барием, железом, марганцем осадков минеральных источников, может быть некоторых метасоматических отложений, не найдены в количествах, имеющих практическое значение. Правда, попытка добычи радия и аналогичных относительно обогащенных радием соединений урана существуют – например из отложений Крейцнахских источников, но, насколько знаю, они не привели к особенно блестящим и утешительным результатам. Работа, однако, как в Крейцнахе так и в других местах еще ведется.

Как бы то ни было в настоящее время единственным верным источником радия и мезотория являются *ториевые* и *урановые* руды.

Ториевые руды найдены в довольно значительных количествах, в виде монацитовых россыпей, разработка которых отнюдь не достигла еще своего максимального развития.

Гораздо хуже обстоит дело для урана в земной коре едва ли менее распространенного, чем торий. Не только неизвестно значительных и мощных его руд, аналогичных монацитовым пескам, но история его рудных месторождений является еще очень неясной. Однако, изучение этих месторождений урана, ставит нам на исследование определенные задачи, позволяющие надеяться найти богатые и благонадежные, несравнимые с теми, с которыми мы теперь работаем.

В учении о рудных телах урана и тория – области, очень запутанной – лучшим нашим путеводителем должны быть конкретные факты. Мы можем прилагать к ним теорию лишь очень осторожно, так как в данный момент и химические свойства природных соединений урана и тора и конституция их соединений известны нам очень плохо. Фактов мало, и теоретические их обоснования явно противоречат многому из известного, т.е. являются крайне ненадежным для нас путеводителем.

Прочным и конкретным базисом в этой области будет изучение таких скоплений урановых руд, которые могли бы до сих пор разрабатываться на уран или радий с надеждой на успех.

V

Руды эти очень разнообразны. Можно классифицировать их различным образом, но, кажется наиболее практичным будут классификации их, основанные не на почве тех или иных соединений урана, которые в них встречаются, а по типам тех месторождений, какие представляют из себя эти рудные образования.

С этой точки зрения мы для урановых руд имеем чрезвычайное разнообразие, с одной стороны, явно указывающее 1) на распространенность урана и на довольно видную, хотя, к сожалению, и неизвестную нам роль его в земной коре, 2) на химическую активность его в химических реакциях земной коры

и 3) на интенсивность поисков радиевых руд. Шли по следам, не бросая без боя ни одного. Так росло всякое рудное дело; но для старых металлов нам не было дано сознательно переживать эти коллективные поиски человечества.

Этим путем можно выделить следующие типы урановых руд, над которыми были попытки работы:

- 1) магматические выделения;
- 2) пегматитовые жилы;
- 3) жилы обычного конкреционного типа;
- 4) заполнения карстовых разъеданий – своеобразный гнездовой тип;
- 5) руды, цементирующие осадочные обломочные породы;
- 6) скопления углистых веществ. К этим типам мы должны прибавить еще

один, где уран пока не добывается, как таковой, но где он получается как побочный продукт, тем более, что также он получается и в других из перечисленных типов месторождений. Это будут:

7) монацитовые и ториянитовые россыпи. Но эти типы месторождений, дававшие начало разработкам, отнюдь не охватывают всех случаев нахождения в природе урановых минералов. Уран характеризуется легкой способностью давать разнообразные, легко растворимые соли, выпадающие из холодных водных растворов; он дает своеобразные коллоидальные массы, собирающиеся на земной поверхности; наблюдался в метасоматических жилах, в штокверках массивных пород. Есть указания на существование урановых тел и чисто пневматолитического происхождения...

Но все эти формы урановых минералов до сих пор не давали нам хотя бы сколько-нибудь значительных скоплений, а потому могут быть оставлены в стороне.

Практически мы имеем только 7 типов урановых месторождений; их можно свести на две группы, если мы примем во внимание некоторые генетические условия нахождения урана в этих месторождениях.

Мы имеем здесь:

1) Урановые выделения, связанные с выходами и историей массивов кислых силикатных пород, в частности гранитов. Таковы будут выделения урана в магмах, пегматитовых жилах, монацитовых и ториянитовых россыпях, происшедших от разрушения тех же массивов. Несомненно к этому же типу могут быть отнесены все до сих пор известные более значительные скопления урановых руд в жильных выделениях, богатых Sn, Co, Ni, Ag. В этих образованиях уран несомненно связан с выходом кислых пород, на что уже обратил внимание в блестящих размышлениях над химией земного шара Эли де Бомон в 1840-х годах.

2) Совершенно другую картину явлений дают нам месторождения трех остальных типов рудных тел: заполнения карстовых пещер, цементирование песчаников и выпадения в углистых скоплениях. Всякая видимая связь этих образований с выходами массивных пород отсутствует, и если сам уран здесь так или иначе в конце концов может быть сведен на тот же первоисточник – массивные породы – то на путь гораздо более долгий, чем даже тот путь, какой проходят элементы металлических жил. Мы этого пути не знаем. Он весь должен быть продолжен в тумане наших гипотез и потому лучше оставить его в стороне. Может быть уран пришел сюда и не из кислых или не только из кислых пород.

Однако и в месторождениях этого типа, всегда лежащих в осадочных породах, есть два точных факта, которые мы должны отметить и которые должны служить нашими руководителями: 1) все такие месторождения всегда наблюдались в областях земной коры с очень сильно нарушенной тектоникой и 2) уран в них находится в теснейшем парагенезисе с другими элементами – ванадием и углеродом.

VI

Оставив пока в стороне этот второй тип урановых месторождений, обратимся к первому – к месторождениям, связанным с кислыми массивными породами. Именно эти месторождения подали повод заключать о том, что уран является характерным элементом земных глубин: его большой атомный вес и странные чудесные свойства его радиации заставили исследователей отнести и самый элемент в область неведомого земных недр, в область чудесного в геологии. В виду опасности такого заключения для практических поисков урановых руд нельзя не подчеркнуть еще раз, что это не так, что, наоборот, есть целая область урановых поверхностных руд, с земными глубинами прямо не связанных.

Вернемся к первой группе урановых руд, связанных с кислыми массивными породами. Среди них мы наблюдаем образования совершенно разного генезиса, очевидно связанные с разными условиями истории гранитной или аналогичной магмы.

С одной стороны, это будут продукты непосредственного выделения урановых руд в связи с застыванием гранитных массивов, сосредоточенные главным образом в тех их участках, которые были богаты газами, в частности водой – пегматитовыми областями застывших массивов. Всюду в данном массиве это были позднейшие выделения при его застывании, что резко видно потому, что они имеют обычно ясно выраженную структуру кислой эвтектической смеси.

Чрезвычайно характерна и генетически важна связь в этих образованиях урана и тория с несколькими другими элементами. Пегматитовые образования гранитных массивов можно разбить по крайней мере на 4 различные группы: 1) богатые U, Th, Pa, Nb, [Y], [Ce], 2) богатые Be, 3) богатые Li–Cs–Rb, 4) богатые Sn и, может быть, другие. Причина такой группировки элементов нам пока неясна, но несомненно она тесно связана со свойствами их легко летучих или легко растворимых соединений. Она указывает на дифференцировку этих тел в магме. Пегматитовые жилы собирают элементы, рассеянные в магме в ничтожном количестве. Она важна для нас и практически, так как указывает, в каких именно пегматитовых жилах надо искать урановоторовые руды.

Пегматитовые жилы бериллиевые, цезиевые и оловянные обычно ими чрезвычайно бедны. Нельзя не отметить, что пегматитовые жилы U-Th-Nb-Таловые являются как раз наиболее распространенными типами пегматитовых образований. Этим обуславливается большое количество минералогических месторождений урановых минералов этого генезиса – их известно несколько сот, которые однако обычно не имеют практического значения.

Если мы возьмем списки встречающихся в таких жилах урановых минералов, то найдем их всюду в гранитных массивах. Но значительные их скопления наблюдаются редко. Урановые руды этих месторождений всегда кристаллически. Это – ториацит, уранинит, отенит, бреггерит, самарскит и т.д. Верхние части богатых ими месторождений иногда переполнены разнообразнейшими продуктами изменений урана, меняющимися в каждой местности – как бы урановой шапкой. Здесь, в этой урановой шапке, находятся частью нерастворимые коллоиды (настураны, гуммиты), частью легко растворимые соли урана – сульфаты, фосфаты, карбонаты. Первичные минералы этих месторождений как раз наиболее богаты радием и мезоторием. Объясняют это богатство тем, что здесь сосредоточены минералы, наиболее древние по возрасту.

К сожалению только, значительные скопления богатых радием тел чрезвычайно редки. Разрабатывались или еще работают на уран, сколько знаю, следующие. В Норвегии добывали небольшое количество урановых руд этого типа в Эвье около Кристианзанда: месторождение не имеет значения. Около Ставангера в Норвегии же работает английская компания, сколько известно, без большого успеха. В Португалии, в Гуардии, английская и французская компании работают до сих пор отенит в верхних сильно разрушенных гранитных породах; до сих пор эти работы большого успеха не имеют. Во Франции пытались разрабатывать на уран отенит около Лиможа и Отена – разработки эти, кажется, правильно не идут и дали небольшие количества урановых тел. Во Франции фирмы, торгующие радием, добывают его еще кое-где из таких руд кустарным путем. Одно время начинали разрабатывать ториацит в Азии, на Цейлоне, преимущественно из алювиальных россыпей – но эти разработки почти прекратились, дав небольшие запасы этой богатейшей радиоактивными элементами руды. Надежды на большие запасы ториацита в этих месторождениях не оправдались. В Африке сейчас начинаются две попытки разрабатывать урановые тела этого же типа – 1) в округе Моргаро, в Германской Восточной Африке и на Мадагаскаре. На Мадагаскаре около Антсирабы добыча начата в этом году и на этом острове указаны многочисленные и разнообразные урановые минералы этого генезиса. Надежды на радий здесь очень велики. Но пример Норвегии, где также месторождений не меньше, а радий все же добывать нельзя, призывает к осторожности. В Северной Америке, в Техасе, в графстве Ллано, были попытки разработки таких же месторождений, кажется идущие до сих пор без видимого успеха. Наконец в этом году появились известия об открытии аналогичных месторождений в Западной Австралии.

Как мы видим, мы не имеем здесь очень благоприятных указаний. Годами делаются попытки работы, но ясных и деятельных успехов пока нет. У нас в России практической добычи руд этого типа не было. Наиболее важным представляется пока исследование с этой точки зрения Ильменских гор, запасы урановых руд которых пока не выяснены.

Совершенно другой тип урановых месторождений, связанных с кислыми массивными породами представляют жильные месторождения. Урановые тела выделились здесь из горячих водных растворов и едва ли представляют очень глубинные выделения, так как мы среди первичных продуктов встречаем *коллоидные* формы урановых тел. Как известно, недавно умерший австрийский минералог Корну правильно отметил, что коллоиды собираются

исключительно в коре выветривания. Накопление их здесь является даже самым характерным признаком процессов земной поверхности. Если даже внести поправку в это обобщение для соединений, выделяющихся при высоких температурах – для стекол – то и стекла являются характерными для вулканических, а не плутоновских пород и углубляют границу коллоидов земной коры очень глубоко. Для тел, выпадающих из водных растворов, она всегда лежит очень близко к поверхности и потому приходится допустить то же происхождение для коллоидов урановых тел в том числе и для настурана, главного в настоящее время источника радия. В небольшом количестве такие урановые соединения довольно обычны в жилах, связанных с кислыми породами, например в сидеритовых жилах в гранитных массивах Германии. Однако значительные скопления этого типа очень редки. Странным образом те, которые найдены, относятся к разным типам жильных образований.

Так в Корнваллисе работают на уран в кварцевых жилах, содержащих оловянный камень. Жилы эти дают нередко переходы в штокверки и приближаются, следовательно, к типу магматических выделений. Однако никакой прямой связи с пневматолитической группировкой минералов они не дают и к тому же урановые руды являются в них, по-видимому, наиболее новым продуктом. Uranium Gramound Mine дает ежегодно несколько десятков тонн урановой руды, относительно бедной радием. Чрезвычайно характерно богатство здесь вторичных урановых соединений – фосфатов.

К другому классу урановых руд этого типа относятся урановые руды Рудных гор – самый важный до сих пор источник радия. Появление урановых руд при какой-нибудь разработке еще в середине XIX столетия считалось здесь, в этой классической стране рудного дела, большим несчастьем, так как руды эти ни к чему не шли. Они выбрасывались, а заводы и рудники, ими богатые, забрасывались. В 1850-х годах государство стало добывать урановые краски чтобы поддержать Иоахимовский, когда-то богатый серебром рудник. С тех пор все изменилось. Все, что было выброшено веками, все отвалы за последнее время тщательно перемываются и ненужный когда-то отброс является сейчас драгоценной находкой. В Рудных горах добывается уран, главным образом в Чехии. В Саксонии существует ничтожная добыча около Иогангенштадта и Шнееберга, но здесь добывается до 20 тонн урановой руды в год. Главным центром добычи радия служит Иоахимов в Чехии. Здесь в год добывается до 20 тонн урановой руды, содержащей в среднем до 1/3 миллиграмма радия на килограмм руды. Иоахимовская руда представляет из себя в главной массе коллоидальную смоляную руду (настуран). Она выпала в области кобальто-серебряных жил в тесной связи с кристаллизацией доломита, причем является первичным минералом, образовавшимся глубже соединений серебра или кобальта. Однако, едва ли урановые руды могут считаться характерными вообще для кобальто-серебряной рудной формации, так как кроме Иоахимова мы не видим их повторения в других типах этого рода жильных выделений. Иоахимов, являющийся государственной Австрийской собственностью, в настоящее время разрабатывается с полной регистрацией, под известным контролем и можно надеяться, что в ближайшее будущее его строение будет выяснено. Но не видно, чтобы в этом направлении надо было бы направить поиски в других странах.

Наконец, есть еще третья жильная разработка урановой руды в Колорадо, в графстве Джильпин. Здесь урановая смоляная руда находится в кварцевых жилах, богатых халькопиритом и пиритом. Жилы несколько отличаются от обычных богатством полевого шпата, представляя как бы переходы в пегматитовые аляскисты. Это самая богатая руда в Северной Америке; добыча ее достигает нескольких десятков тонн. По-видимому руда не очень богата радием.

Ни одного месторождения урановых руд этого типа с достоверностью в пределах России пока неизвестно.

Итак, подводя итоги этим первичным месторождением – мы видим, что, хотя они сейчас являются и главным источником радия, – едва ли можно ждать, чтобы они были способны дать начало большой добыче урана, так как в общем все природные скопления этого типа все же незначительны.

Гораздо менее практического значения имеют сейчас месторождения другого типа, связанные с осадочными породами или с природными процессами образования вторичных обогащенных рудой рудных тел. Здесь имеем две группы: 1) отложения, связанные с выделением урана химическим путем или выпадением его соединений из водных вадозных растворов и 2) россыпи, механически обогащенные урановыми минералами.

Второй тип месторождений не представляет ничего необычного и подчиняется обыкновенным законам и типам россыпных образований. Удивительно и странно, как мало до сих пор этот тип обращал на себя внимание практического деятеля. Только элювиальные россыпи тория на Цейлоне одно время служили объектом разработки, но они уже, как указано, выработаны или почти выработаны. Небольшое количество урановых минералов постоянно находится в монацитовых россыпях и уран получается при добыче из них тория. Но его так мало, что серьезным источником удовлетворения растущей потребности он служить не может.

В России только в этом году горным инженером С.Д. Кузнецовым и И.С. Белоусовым открыты в Забайкальской области ториянитовые россыпи, но их практическое значение пока неясно. Дальнейшие исследования, которые будут предприняты, это выяснят. Но именно торияниты, состоящие исключительно из ThO_2 , UO_3 и небольшого количества редких земель (их сейчас известно два, более богатый и бедный Uг) должны привлекать к себе практических деятелей, так как из всех урановых минералов их скорее можно ждать в россыпях. Богатые россыпи ториянита могут образовываться, аналогично россыпям других торовых минералов, тогда, когда исходным телом для них будут не пегматитовые жилы, а гранитные массивы. Так образовались россыпи монацита. Из урановых минералов в породах в видном количестве наблюдался только ториянит. Надо ждать скоплений этих тел, поэтому, не только в Забайкалье и Цейлоне.

VII

Значительно большее значение имеют сейчас химические выделения урановых минералов в коре выветривания. Здесь, как я указывал, уран странным образом связан с ванадием и углеродом. Связь эта для нас является довольно загадочной.

Ванадий, несмотря на свою относительную широкую распространенность в природе, изучен может быть еще менее, чем уран с точки зрения его истории в земной коре. Получивший практическое значение в последние годы и высоко ценимый на рынке, ванадий добывается исключительно из своих вторичных соединений, из тех химических новообразований, которые образуются на земной поверхности под влиянием действия атмосферы и воды на исходные силикатовые породы. Его кислородные вторичные соединения резко отличаются от первичных ванадиевых тел и химически. Это соединение пятиатомного, а не трехатомного ванадия, который дает первичные минералы ванадия. Только в последнее время найдены совсем не изученные сернистые ванадиевые соединения, но тех из них, которые могут являться рудой на ванадий, связаны с соединениями углерода, близкими к асфальтам, которые вероятнее всего являются продуктом коры выветривания. Для ванадия, так же как для урана, характерно нахождение его в углистых веществах, о чем я скажу несколько слов ниже.

Среди таких ванадиевокислых соединений, характерных для коры выветривания, находятся и урановые тела, малоизученные соединения карнотит и ферганит.

До сих пор известно два типа таких месторождений. Одно наблюдалось в Ферганской области, в предгорьях Алая. Здесь издревле работали медь, что видно по находкам в Тюя-Мууне каменных орудий, железных зубил и глиняных ламп. Присутствие U–V в этих рудах, привезенных Б.Г. Карповым, было открыто покойным проф. И.В. Антиповым и условия нахождения в нем урановых руд выяснены работами К.А. Ненадкевича. В этом году по поручению Академии наук я посетил это месторождение и собранный нами материал сейчас находится в обработке. Месторождение это лежит в сильно дислокационных палеозойских известняках и представляет характерный осадок из водных растворов, заполнивших трещины, внутренние полости разъединенного известняка. Мы имеем здесь мало обращавший внимания тип поверхностных пещеристых заполнений карстовых областей, отличающийся и от обычных гнезд и от жильных выделений нормального типа. Растворы шли снизу. Выделение U–V–Cu соединений подверглись позднейшей сильнейшей переработке; кристаллический ферганит – ванадиевокислое соединение уранила является вторичным продуктом; первичным должно считаться пока ближе неопределенное соединение окислов ванадия, меди и урана цвета темно-оливкового или коричневатого, проникающее перекристаллизованный карбонат. Сейчас это месторождение разрабатывается, но содержащийся в нем радий не выделен. Его радиоактивные продукты пока не изучены.

Другим типом аналогичного характера являются отложения карнотита в Колорадо и Юта. Здесь ванадиевокислые урановые соединения служат цементом, неправильно проникающим сильно дислоцированные мезозойские песчаники и конгломераты. Процентное содержание руды бедное. Ни состав, ни генезис этих образований в настоящее время не могут быть достоверно определены хотя уже давно над этими рудами работают ученые. Работа с урано-ванадиевыми рудами является сейчас из трудных задач аналитической химии, чем вызывается, может быть, и то, что разные – хорошие – аналитики дают для карнотитов совершенно различные формулы. Карнотитовые породы занимают значительные пространства, но обычно они бедны ураном.

Они связаны с тектоническими нарушениями земной коры. Они заслуживают серьезного внимания ввиду большой области своего распространения и пластового расположения слоев. В графстве С. Мигуэль, в Колорадо, существует сейчас попытка добычи из них радия, но до сих пор, кажется, на рынок продукт не поступал. Радия в карнотитах меньше, чем в настуранах из Иоахимова.

Может быть еще больший интерес, чем эти отложения из водных растворов имеют урановые руды, сосредоточенные в углистых продуктах. Мы находимся здесь перед минералогической загадкой, но может быть полезно остановиться сейчас на этом вопросе – на вопросе о связи урана и ванадия с углем, так как 1) темный вопрос всегда лучше выясняется, когда ставится какая-нибудь гипотеза, его объясняющая и 2) если бы действительно оказалось, что мы можем ждать нахождения урана в некоторых углистых отложениях, мы имели бы в этих веществах такую руду на радиоактивные тела, которая дала бы нам нужные их количества легче, чем другие образования. Главным месторождением этого типа для урана является нахождение его в так называемом кольме Швеции – в Нельке и Вестерготланде. Кольм представляет из себя близкий к богхеду смолистый уголь в кембрийских квасцовых сланцах. К сожалению, его химический характер не выяснен. Существует попытка его разработки, кажется, находящаяся в стадии опытов. В кольме уран находится, судя по анализам, без ванадия. Кроме кольма, уран наблюдался в золе и других углистых тел, например, в Канаде. Среди отложений карнотита в Юте также замечена связь их с своеобразным органическим веществом. Наблюдения Лакруа для отенита из Мадагаскара показали, что он является вторичным продуктом, отлагающимся в тесной связи с органическими веществами, особенно с торфом, аналогично выделению вивианита в наших торфах.

Правда, этих фактов немного, но они касаются теоретически неожиданных явлений и наблюдались для Швеции, Юты, Канады, Мадагаскара. Еще резче и определеннее станет наше убеждение в отсутствии здесь случайности, если мы обратимся к ванадию. Ванадий найден в целом ряде углей и местами, в Южной Америке, он скапливается в золе углей в значительных количествах. Существует особая ванадиевая руда – натронит, генетически связанная также с углистым веществом.

Эти углистые вещества могут быть разного происхождения, но часть их представляет обычные угли или торфы.

Является вопрос, почему и каким образом уран и ванадий скапливаются в этих образованиях, тогда как ни тот, ни другой не являются составными элементами организмов. Очевидно они попадают в угли *позже*.

По-видимому, мы имеем здесь проявление явлений концентрации химических элементов, постоянно идущее на земной поверхности, связанное с адсорбционными силами. Рассеянные химические элементы в осадочных и детритовых породах с течением времени понемногу вновь концентрируются. Как известно, нам приходится объяснять генезис некоторых руд, например свинцового блеска в триасовых песчаниках ок. Мехерниха; аналогичного происхождения в конце концов могут быть цинковые руды Силезии и т.д. Источником наблюдаемых здесь концентраций является пыль металлических соединений, рассеянных в той же породе, где собираются руды.

Процесс этот идет при помощи циркуляции вод. Он проявляется не только в образовании таких диагенетических руд. Он ведет к осаждению металлических веществ под влиянием контактных сил на других телах, ранее в этих слоях образовавшихся. Для Cu, Pb, Au, Ag, As, Ni и т.д. мы знаем, что такую роль осадителя играют пирит и марказит. По-видимому, для урана и ванадия эту роль играет уголь, обладающий огромной способностью адсорбции. Угlistые вещества являются концентраторами рассеянных микрокосмических смесей урана и ванадия. К сожалению, мы стоим здесь перед областью, дальше идти в которую нельзя за отсутствием фактов.

VIII

Итак, для урановых руд мы видим много попыток, но мало успехов. Добывают его из первичных жильных месторождений, но искать его надо, вероятно, в области вторичных осадочных пород.

Гораздо менее разнообразна история тория, может быть потому, что он легко доступен в нужном количестве. Торий сосредоточен главным образом в массивных породах и в их пегматитовых жилах. Попутно его добывают в небольшом количестве из этих образований. Одно время из Норвегии шло порядочно оранжита и торита. Но для потребностей Ауэровских сеток этих запасов было достаточно; нужно было много тория и он был вскоре же найден в достаточном количестве – в монацитовых песках.

Я не буду останавливаться на этих рудах – результате разрушения массивных гранитных пород. Замечу только, что монацитовые пески являются в Бразилии, разных штатах Америки и т.д. Она служит удобной рудой для получения мезотория, так как мезоторий отделяется от тория при получении последнего для светящихся сеток... Мезоторий, таким образом относительно доступен; он дает легко мезоторий, обладающий свойствами, нам важными, но заменить радий он не может, так как мезоторий существует в крайнем случае только несколько лет – и переходит в не изученные тела, нам неизвестные.

Заканчивая свое сообщение, мне хочется сказать несколько слов о радиевых рудах России.

К сожалению, мы их почти совсем не знаем. Указания на них есть в Фергане, Урале, Сибири, Кавказе. Они требуют проверки и исследования. Императорская Академия наук уже три года тому назад поставила на очередь исследования радиоактивных руд России и выяснения их запасов. Однако в первый год она не могла начать это дело, так как получила отказ за недостатком свободных средств от Министерства народного просвещения в нужной небольшой для этого сумме – 1500 руб. Она возобновила свое ходатайство на следующий год, расширив план исследования. И этим летом, благодаря помощи частного лица горного инженера А.А. Богушевского, Министерства Торговли и отчасти Министерства Народного Просвещения она могла организовать начало этих исследований. Начались работы на Кавказе, в Фергане, на Южном Урале. Одновременно на средства Минералогического общества и Академии наук были произведены исследования в Иркутской губ. По ходатайству Академии наук, Кабинет Его Императорского Величества начал изучение кабинетных земель Забайкальской обл. Я думал, что к съезду могу доложить какие-нибудь результаты. К сожалению, обработку материала нами собранного,

большого и очень интересного, пришлось отложить, так как лаборатории не было и ее пришлось устраивать в частном нанятом, непригодном помещении, причем оборудовать ее приборами и мебелью приходится за недостатком средств медленно, исподволь. В настоящее время по ходатайству Академии наук частью внесен в Государственную Думу, частью находится на рассмотрении Министерства народного просвещения, законопроект о денежных суммах на эти работы, обеспечивающий, если он осуществится, исследование в течение 3 лет. По предварительным подсчетам необходимо на год для новых работ и лабораторий для этого по 12 000 руб.

Можно надеяться, что деньги эти найдутся и мы выйдем тогда из того недостойного положения, в каком теперь находимся – когда мы не можем ничего сказать о том, что имеется в нашей стране, в тот момент, когда жизнь от нас на этот вопрос требует ответа.

Есть или нет радиоактивные руды в России? По всем указаниям и условиям их нахождения они должны быть. Но для того, чтобы решить этот вопрос в ту или иную сторону нужны время и средства – средства небольшие – немногие тысячи.

Если руд нет – потраченных средств не жаль, так как научные результаты мы все-таки получим и отрицательный ответ есть все же точный ответ.

Если, как надо думать, руды найдутся – то об этих суммах и говорить не стоит.

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ РАДИОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ*

Исследования радиоактивных минералов в этом году не могут быть организованы настоящим образом, так как средства на них не отпущены. Однако законопроект о добавочном ассигновании на работы, начатые в прошлом году, уже прошел через законодательные учреждения, и надо думать, что мы можем вовремя получить нужные деньги. На эти средства будут продолжены исследования на Урале, куда должны будут отправиться, кроме меня, А.Е. Ферсман, Е.Д. Ревуцкая, В.И. Крыжановский, Д.С. Белянкин и М.Е. Лезедова. В виду этого является необходимым:

1) Возбудить ходатайство перед Министром внутренних дел об оказании нашей экспедиции всякого содействия на местах со стороны администрации в пределах губернии Оренбургской, Пермской и Уфимской.

2) Ходатайствовать перед г. Министром торговли и промышленности об откомандировании в распоряжение Радиевой экспедиции помощника лесничего Миасской дачи Л.А. Кулика сроком на два месяца, от 5 июня с.г., для производства работ по съемке, поискам и разведкам, с правом необходимой в этих пределах порубки леса в пределах, указываемых Радиевой экспедицией (со стороны горного начальника Златоустовского горного округа уже имеется принципиальное согласие на откомандирование г. Кулика, за № 2539 от 16/18 февраля сего года).

* Выступление на Общем собрании Академии наук о состоянии и неотложных нуждах исследований радиоактивных минералов России 5 мая 1912 г. Опубликовано в: Изв. ИАН. 6 сер. 1912. Т. 6. № 13. С. 793–794.

3) Просить г. Министра торговли и промышленности дать соответствующие указания Уральскому горному управлению, а также администрации Златоустовского горного округа.

4) Ходатайствовать перед г. Министром внутренних дел о передаче открытых листов членам названной экспедиции: академику В.И. Вернадскому, А.Е. Ферсману, Е.Д. Ревуцкой и В.И. Крыжановскому.

Кроме этого, я имею честь просить Конференцию выдать всем лицам, принимающим участие в названной Экспедиции, рекомендательные свидетельства от имени Императорской Академии наук.

О НЕОБХОДИМОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ РОССИЙСКОЙ ИМПЕРИИ

ОТ АВТОРА

Приступая к изданию отчетов Радиевой экспедиции Императорской Академии наук считаю необходимым сказать несколько слов о характере работы и о задачах, которые нами при этом ставились.

Исследования месторождений минералов были поставлены на очередь Императорской Академией наук в 1909 году, но работа задерживалась недостатком средств. В 1909–1910 годах Академией наук, совместно с Минералогическим обществом, был командирован для изучения месторождений радиоактивных минералов в Фергану К.А. Ненадкевич. Им привезен большой материал, который еще находится в обработке¹. Тогда же от Министерства Народного Просвещения Академия получила 1000 руб. на приобретение радиевых препаратов, но нужную небольшую сумму для исследования на месте (1000–1500 руб.) Министерство Народного Просвещения не могло выдать в этом году (из-за недостатка средств) и работа летом 1910 года не могла быть как следует развернута.

В торжественном годичном заседании Академии наук 29 декабря 1910 года я прочел речь «Задача дня в области радия» и Академия вслед за тем возобновила свое первое ходатайство о средствах на исследования в усиленном размере и в 1911 году ею получено 2000 руб. от Министерства Торговли, 2000 руб. от горного инженера А.А. Богушевского (для исследования Кавказа) и 2000 руб. от Министерства Народного Просвещения. Летом 1911 года были организованы на эти средства первые исследования в Забайкалье, Закавказье, Фергане, Урале, в которых, кроме меня, приняли участие проф. Я.В. Самойлов, лаборант Академии наук К.А. Ненадкевич, хранитель Минералогического Кабинета Московского университета Г.И. Касперович, ассистент Высших Женских Курсов в Москве Е.Д. Ревуцкая, прикомандированный к Геологическому музею Академии наук В.И. Крыжановский, студенты Московского университета В.В. Критский и Н.М. Федоровский. Однако ясно

¹ См. К.А. Ненадкевич // Известия Академии наук. СПб., 1909, с. 185; 1912, с. 945. В. Вернадский // Известия Академии наук. СПб., 1910, с. 1147. *Его же*. Радиоактивные руды в земной коре. М., 1912, с. 13. (Временник Общ. оп. наук им. Леденцова). *Его же*. О необходимости исследования радиоактивных минералов России. 2-е изд. СПб., 1911, с. 23, 53.

было, что эти средства совершенно не отвечают потребностям дела и Академия вошла с новым, третьим ходатайством об ассигновании средств на три года уже в размере 36 000 руб. Хотя при рассмотрении сметы Министерства народного просвещения на 1911 год состоялось по предложению депутата Е.П. Ковалевского², поддержанного фракцией 17 октября, пожелание Государственной Думы об ассигновании достаточных средств для этих работ, Совет Министров согласился отпустить только 10 000 руб. вместо просимых Академией наук 36 000 руб. Эта сумма и была ассигнована законодательными учреждениями. На эти деньги (и новое пожертвование горного инженера А.А. Богушевского в 500 рублей) была устроена лаборатория и произведены дальнейшие исследования. Очевидно они широко и правильно поставлены при таком положении дела быть не могли. В 1912 году работы велись главным образом на Урале, где работали В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, Е.Д. Ревуцкая, В.И. Крыжановский, Л.А. Кулик, М.Е. Лезедова и Д.С. Белянкин. В 1913 году работа шла только на Урале, где работали А.Е. Ферсман, В.И. Крыжановский, Б.А. Линденер и Л.А. Кулик.

Развернуть работы было нельзя, так как приходилось на те же средства организовывать особую, приспособленную для работ с радиоактивными минералами лабораторию, для которой Академия нашла помещение в частном доме. Лаборатория эта была организована в 1911–1912 годах и с 1912 года в ней началась научная работа. Однако и до сих пор организация лаборатории не закончена.

В 1913 г. Академия вошла с новым (четвертым) ходатайством о необходимости исследования радиевых минералов России³. Доклад этот был целиком одобрен Академией Наук, соответствующий законопроект был внесен правительством в законодательные учреждения и 29 июня 1914 г. был опубликован закон, предоставивший Академии Наук просимую сумму в 169 500 руб. на три года, 1911–1916.

Начиная этим выпуском «Труды радиевой экспедиции Императорской Академии Наук», считаю необходимым сказать несколько слов о плане всего издания. Издание будет идти выпусками. Каждый выпуск будет являться совершенно независимым и отдельно поступать в продажу.

Первый выпуск представляет переработанную мою записку, представленную в Академию наук в 1910 году при возбуждении вопроса о государственных исследованиях и переизданную с изменениями в 1911 г. Оба издания широко раздавались всем лицам, интересующимся делом, рассылались членам законодательных палат, но в продажу не поступали.

1. ЗНАЧЕНИЕ РАДИЯ

Прошло около 17 лет со дня открытия радия. Между тем это открытие за немногие годы совершенно изменило в самых существенных чертах понимание физических явлений, вызвало целый переворот в научном мировоззрении, переворот, вероятно, больший, чем тот, который был пережит челове-

² См. *Е.П. Ковалевский*. Народное образование и церковное достояние. I. СПб., 1912. С. 240–241.

³ См. также Известия Академии наук. СПб., 1913, с. 1050 сл. и мою записку *ib.* стр. 976 сл.

чеством в научном мышлении в XVII веке. По мере того как мы углубляемся в явления радиоактивности, их значение для нас становится все более важным; с каждым годом перед нами открываются совершенно неожиданные следствия изучения этих явлений, следствия, коренным образом изменяющие вековые, научно выработанные понятия. Мы ясно видим, что мы далеко еще не дошли до конца этих изменений, что мы живем в самом разгаре неуклонно идущего процесса, что мы все дальше и глубже подходим и к перестройке вековых устоев научного знания.

В тесной связи с изменением научного мировоззрения должны были бы идти и практические применения в жизни новых научных понятий новых полученных веществ, вновь открытых явлений. И, действительно, теоретически мы сознаем неизбежность колоссального изменения условий человеческого существования, если только человек овладеет радиоактивными явлениями, хотя бы в той мере, в какой он овладел силой пара или электричества; все яснее на каждом шагу чувствуем проявления радиоактивных свойств материи в темных и загадочных областях знания и человеческой жизни, открывающихся при наблюдении окружающего.

Однако практические применения новых сил только что начинаются и едва обращают на себя внимание. Лишь за последние месяцы успехи, достигнутые в лечении некоторых болезней с помощью радиоактивных веществ, вызвали впервые глубокий интерес к радию в широких слоях общества. Он особенно усилился, когда выяснилось, что вопрос идет и о таких тяжелых и распространенных болезнях, как рак и другие злокачественные опухоли.

Мы впервые вступили здесь на путь перехода от возможностей в область действительности. Не надо, однако, закрывать глаза на то, что переход этот будет тяжелым и длительным. Он потребует огромного труда; он связан с большими денежными затратами на производство предварительных опытов и исследований, на точную регистрацию радиоактивных явлений в окружающей нас природе; несомненно он сулит много разочарований. Приходится идти в этой новой области медленно; к ней нельзя идти одним опытом – надо выяснить условия применения радиоактивных явлений наблюдением, этим основным методом естествознания, где результат нередко получается лишь путем долголетнего исследования.

Но несмотря на медленный ход применения к жизни огромных источников радиоактивной энергии, едва ли был в истории человечества момент, когда бы больше оправдывались затраты государственных средств в стадии предварительного исследования, чем эта вновь открытая область науки. Ибо здесь характер открывающихся перед человечеством возможностей, в случае своего даже частичного осуществления, должен самым могущественным образом отразиться на общественной и государственной жизни. Группы лиц, в руках которых сосредоточились бы значительные количества радия, неизбежно должны получить власть и могущество, по величине едва ли сравнимые с теми формами общественного значения, какие выпадают на долю владельцев золота, земли или капитала. К рудам и запасам радия едва ли могут, без коренных изменений, применяться юридические нормы, выработанные по отношению к другим минеральным телам или формам энергии,

ибо в явлениях радиоактивности мы имеем дело с огромными эффектами ничтожных масс⁴.

Но даже и помимо этих неизбежных изменений в общественном строе – в случае скопления радия в руках отдельных граждан или их групп – государственная власть не может оставить без внимания и без учета новую находящуюся пока в его распоряжении силу, возможность применения которой в жизни и научно допустимое значение которой в будущем превышают все то, что до сих пор было уделом человечества в борьбе с окружающей его природой. Было бы делом государственного легкомыслия не принимать во внимание научно допустимых возможностей, раз только эти возможности позволяют предполагать столь коренные, глубокие и относительно быстрые изменения общественного и государственного равновесия.

Правда, далеко не всегда научные предположения оправдывались жизнью и далеко не всегда ход научного развития и успехов вполне отвечал ожиданиям и надеждам исследователей. Однако в большинстве случаев он превышал их. Как раз в наше время могущественное значение успехов знания и общественной и государственной жизни у всех на лицо, и оно не позволяет относиться безразлично к открывающимся научным возможностям...

В эпохи всякого крупного научного открытия, в научной среде высказываются ожидания, проникающие и в общество, далеко выходящие за пределы научного знания. В частности эти ожидания часто не оправдываются, но обычно они в целом далеко отстают от того значения, какое в конце концов устанавливается для данного открытия в жизни человечества. Ход научного развития всегда, кажется, в конце концов превышал новые, скрытые для них, применения к жизни научного открытия.

Любопытный пример представляет в этом смысле история электричества. В конце XVIII века переживалось в кругу ученых и в образованном обществе – благодаря крупным открытиям в области электричества и гальванизма – брожение мысли, очень напоминающее те ее движения, которые охватывают нас в области радия. И в это время были высказаны научные ожидания и делались научные предположения о значении для жизни новых явлений, открывающихся перед человечеством. Просматривая старинную литературу эпохи зарождения современного учения об электричестве и знакомясь с ожиданиями ученых XVIII века, мы при взгляде на доступном нам, их потомкам, видим, как далеко жизнь оставила позади, казалось, самые смелые научные ожидания.

Правда, прошло много лет пока это было достигнуто, труднее и тяжелее оказался путь научной работы, чем думали первые вступившие на него пионеры. Но нельзя сравнивать научную армию конца XVIII века с современными кадрами научных исследований; ничтожны средства, бывшие в их распоряжении, по сравнению с теми, какие доступны ученым XX столетия; иные были кругом их понимания государственных обязанностей в области научных исканий и мало была признана сила науки в жизненном обиходе, ее государ-

⁴ Мы видим, что в некоторых странах уже существуют особые законы, регулирующие добычу радия, напр. в Саксонии. Саксонский закон 1908 года см. у *C. Scjoffner*: Die radioact. Wasser in Sachsen. I. Fr. 1908. S. 56–57. В 1913 году и в Государственной Думе и в Академии наук возбужден вопрос о необходимости так или иначе регулировать законодательным путем добычу радиоактивных руд в России.

ственное значение. XIX век прожит не даром; успехи науки и техники сделали свое дело; все кругом изменилось в этом отношении коренным образом. В области радия мы можем идти такой силой организованной научной работы, какая не могла иметь места в социальной и государственной организации человечества XVIII столетия. И здесь возможна такая поддержка дела исследования государством, которая в конце XVIII века могла быть оказываема лишь случайно – лишь благодаря личным вкусам отдельных носителей государственной власти. Теперь для нас государственная помощь научным исследованиям в этой области представляется неизбежным следствием правильно сознанный государственной пользы, делом государственного благоразумия.

А потому, считаясь с историей, мы можем с некоторой вероятностью учитывать открывающиеся научные возможности и ожидать осуществления в жизни многого и, может быть, даже большего, из того что сейчас высказывается учеными по отношению к радю. Но это будет достигнуто лишь планомерной, организованной научной работой, при широкой ей поддержке со стороны общественных и государственных сил.

Такая государственная и общественная помощь делу исследований радиоактивности уже указывается кое-где правительствами и учеными учреждениями Запада (Франции, Австрии, Великобритании, Саксонии) и Соединенных Штатов Америки. Эта помощь направляется с одной стороны на изучение физической или прикладной стороны явлений радиоактивности⁵, с другой на исследование радиоактивности земной коры. Работа последнего рода должна привести к составлению радиоактивной карты земного шара⁶.

Эта работа будет выполнена лишь тогда, когда каждое государство примет в нем участие. Очевидно, при этой работе в России на первое место должно быть выдвинуто выяснение имеющихся на нашей территории части мировых запасов радиоактивных веществ. Лишь после такого выяснения можно приступить к каким бы то ни было действиям.

2. РАДИОАКТИВНЫЕ РУДЫ ВНЕ РОССИИ

Выяснение мировых запасов радиоактивных веществ и возможных источников радия становится и вообще насущной потребностью для дальнейшего развития научной работы в области явлений радиоактивности. Ибо в течение последних лет, когда внимание исследователей было обращено на эту область знания, не открыто новых значительных количеств радиоактивных руд⁷.

⁵ О радиевых институтах см. *В. Вернадский*. Русская мысль. М., 1911. № 2, с. 251. Описание радиевой лаборатории см. *J. Danne*. Notice sur le laboratoire d'essais des subst. radioact. P. 1912. *Его же*. *Physikal Zeitschrift*. 1912. 565 p.

⁶ *В.И. Вернадский*. Задача дня в области радия. См. с. 507–516 наст. издания.

⁷ Неполный список месторождений урановых и ториевых минералов дан Сцилардом (*B. Szilard*. *Le Radium*. VI. p. 1909. p. 233). Этот список не только не полон, но и недостаточно точен. Есть русский перевод: *B. Szilard*. Таблицы руд урана и тория. Перевод Е. Буркзера, под ред. проф. М. Сидоренко. Одесса (1910). См. затем *P. Krusch*. *Zeitschrift f. prakt. Geologie*. XIX. В. 1911, p. 83 сл. *Его же* в книге *B. Dammer* и *O. Tietze*. *Die nutzbl. Mineralien*. I. St. 1913, p. 480 сл. *F. Hess*. *Mineral Resources of Un. States f. 1912*. V. 1913, p. 43 сл. *R. Moore a. K. Kithil*. A. prelim. report on uran. radium. a. vanad. W., 1918. (Bureau of mines). *L. de Launay*. Gites miner. et metall. II P. 1913, p. 78 сл. Ср. общие соображения у В. Вернадского. Радиоактивные руды земной коры. М., 1912 («Временник Общ. вспом. опытно. наукам имени Леденцова»).

Радий и его аналоги приходится добывать из ничтожных их примесей, заключающихся в соединениях урана и тория и теоретически очень сомнительно, чтобы существовали другие типы радиоактивных руд.

Однако, и сами исходные урановые, а отчасти и торовые соединения не встречены до сих пор в значительных количествах, несмотря на то, что после открытия радия была проведена огромная работа их искания.

Как видно из нижеследующего обзора, в настоящий момент лишь немногие рудники в Европе и Северной Америке могут приниматься в расчет для добычи радия. Главным поставщиком тория являются россыпи в Южной Америке.

До сих пор главным источником радия в Европе являются месторождения урановой смоляной руды в *Иоахимове* (Санкт-Иоахимсталь) в Рудных Горах в *Чехии*, уже использованное Кюри. Все рудники около Иоахимова принадлежат Австрийскому правительству, имеющему фактически монополию добычи. Запасы настурана в этом месторождении, геологически изученном после открытия Кюри на средства Австрийского правительства, невелики⁸. В этот год здесь может добываться самое большее 18 тонн настурана, из которых можно извлечь едва три грамма хлористого радия. Всего с 1912 добыто отсюда 5,5 грамм хлористого радия, но не вполне чистого⁹. В других местностях Австро-Венгрии радиоактивные продукты не скопляются заметными массами¹⁰.

В *Норвегии*¹¹, богатой минералами редких земель и редких элементов, в том числе торием и ураном, не нашли руд радия. Одно время добывали эти минералы для тория, но больших скоплений ториевых руд здесь не найдено. Среди гранитных областей Норвегии в очень многих местах известны радиоактивные минералы, но нигде они не сосредоточены в количествах, окупающих разработку.

Точно также мало надежды на нахождение богатых радиевых или мезоториевых руд в *Италии*¹², *Швейцарии*¹³, *Германии*¹⁴ – не говоря уже о мине-

⁸ Минералогическое и геологическое исследования этого месторождения см. J. Stěp и F. Becke. Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wiss. CXIII. Abth. I. W. 1904, S. 585 сл. W. Petraschek. Verhandlungen d. Geolog. Reichsanstalt. W. 1908, S. 386. J. Slěp в книге St. Joachimstal. Herausg. von Minist. f. off. Arb. W. 1911, p. 27 сл. R. Jaffe. Zeitschrift f. prakt. Geol. B. 1912, S. 425. Дальнейшие исследования, главным образом химические и радиологические, связанные с изучением главной руды, настурана, см. в Трудах Радиевой комиссии Венской Академии наук, в ее Sitzungsberichte (1908 и сл.). К сожалению, минералогия Иоахимова все еще не написана и ни в чем не подвинулась за эти года. Не вполне ясно даже, однороден ли минералогически главный источник радия. Все ли это настуран?

⁹ P. Krusch в книге D. Dammer и Tietze. Die nutzbr. Miner. St. 1912, p. 497–498. Цифра дана Стеком. Только с 1910 года началась более точная, научно обставленная добыча радиоактивных веществ в Иоахимове. Раньше приемы добычи были сосредоточены только для получения одного радия без особого внимания к другим радиоактивным элементам.

¹⁰ О радиоактивности элементов Тироля см. M. Bamberger и K. Kruse. Sitzungsber. d. Wien. Akad. W. 1909–1913.

¹¹ См. W.C. Brogger. Geol. For. i Stockh. Forhandlingar VI. 1883, p. 744. Более новая сводка его напечатана в христианском журнале Pharmacia I. 1903, мне известна только по реферату в "Zeitschrift f. Kryst.". XLIII. L. 1907, p. 87.

¹² Ср., впрочем, для Италии R. Nasini e F. Ageno. Atti d. Accad. d. Lincei (5) XXI. 1. R. 1912, p. 689 сл.

¹³ Ср. J. v. Sury. Ueber die Radioactiv. ein. Schweizer. Mineralquellen. Fr. 1907.

¹⁴ Для Баварии см. L. v. Amman. Geognostische Jahrshefte. XXIII. 1910. M. 1911, p. 191. Для Саксонии см. C. Schiffner. Uranmineralien in Sachsen. Fr. 1911.

радиологически бедных и однообразных странах, каковы *Бельгия* или *Голландия*. Картина минералогии Италии, Швейцарии, Германии является одной из самых выясненных, но мы не видим в этих странах нигде ясных указаний на возможность нахождения богатых радиевых руд, известны лишь кое-где радиоактивные минералы. Исследования радиоактивных руд и отложений в *Рудных Горах Саксонии*, идущие в течение нескольких лет на средства Саксонского правительства, и поиски частных лиц в этой, прилегающей к Иоахимову, извека привычной к рудным поискам, местности привели пока к вполне отрицательным результатам. Единственным практическим результатом этих работ является контактирование исключительно сильной радиоактивности источников в Брамбахе¹⁵.

Несколько менее ясно обстоит дело в *Швеции*, *Франции*, *Испании*. Правда, и здесь мы не имеем никаких ясных указаний на богатые руды; но уже не раз проникали в прессу известия о бывшей разработке тех или иных месторождений урановых руд и может быть происходящие здесь поиски дадут в конце концов какие-нибудь результаты. Отсюда время от времени попадают на рынок небольшие количества радия, исходящие из кустарных разработок. В области центрального плато *Франции* в трещинах гранитных и метаморфических пород во многих местах наблюдаются выделения фосфатов уранила. Около Лиможа и Отена, были даже попытки работать отенит. Но в общем, нигде эти вторичные выделения не указывают на скопления урана в виде серьезных руд; они являются продуктами вторичной концентрации урана в коре выветривания¹⁶. В *Швеции* пытались работать кольм¹⁷. В *Испании* в последнее время найдены урановые руды в пермских песчаниках около Монтанюи в Арагонии, по-видимому напоминающие Севере-Американские урановые залежи¹⁸.

Сейчас важнее месторождения отенита и других фосфатов в пегматитовых жилах в гранитной области восточной *Португалии* (в окр. Гуарда). Здесь работает несколько компаний и отсюда добыт и добывается радий, но решительно нет возможностей выяснить практическое значение этих месторождений, так как многое покрыто тайной в связи с финансовыми интересами замешанных в этом деле практических деятелей. По-видимому, здесь разрабатываются лишь измененные верхи жил¹⁹.

Точно также немного точно известно и для рудных месторождений *Великобритании*, где за последние годы энергично разрабатываются рудники в Корнваллисе, по-видимому связанные с радиевым институтом в Лондоне. Количество урановой руды, здесь добываемое, больше, чем Иоахимстале, но сколько из нее добыто радия – неизвестно. Руды Корнваллиса

¹⁵ См.: Radioactive Wasser in Sachsen. I–IV. Fr. 1908–1912. I и II выпуски составлены C. Schiffner'ом, III, M. Wiedig и R. Fridrich, IV – M. Witdig'ом.

¹⁶ A. Lacroix. Mineralogie de la France. IV. P. 1910. 542. L. de Launay. Cites miner. II. P. 1913, p. 85.

¹⁷ См. J. Landin. Arkiv f. Kemi. II. № 2. St. 1905. H. Sjogren. ib. II. № 4–5. St. 1905. О радиоактивности минеральных источников и их осадков в Швеции см. H. Sjogren och Sahlbom. Arkiv f. Kemi. III. № 2. St. 1908.

¹⁸ J. Caralp. Bulletin de la Soc. Geolog. Fr. (4). VIII. P. 1908, p. 480. Другие указания у S. Calderon. Los mineral, de Espana. II. M. 1910, p. 196.

¹⁹ О геологических условиях месторождения см. Segaud et Humery. Annales des Mines. (H). III. 1913. p. 111.

относительно более бедны радием, чем руды Иоахимсталя. Главным рудником является South Terras (Uranium Mine), но известны другие (например New Crow Hill Mine)²⁰. Для того, чтобы иметь понятие о малой изученности этих месторождений достаточно сказать, что главная руда – «урановая смоляная руда» – никогда не была минералогически изучена и даже химически анализирована²¹. Урановые руды были открыты в South Terras Mine в 1870-х годах, но и раньше они попадались в небольшом количестве в различных Корнваллийских рудниках и кое-где разрабатывались. В South Terras в верхних слоях встречались фосфаты (отенит, торбернит), а в более глубоких горизонтах стала встречаться урановая смоляная руда. Содержащие уран жилы тесно связаны с сильно дислоцированной областью гранитных пород.

Таким образом, результаты, полученные для Западной Европы, не очень значительны. Правда, не следует преувеличивать значение этого вывода в области урановых и ториевых минералов, вообще мало изученной, и надо особенно осторожно пользоваться отрицательными результатами в таких областях знания, которые построены на наблюдении. Очень возможно, что какие-нибудь новые открытия в минералогии урановых и ториевых тел или в области явлений радиоактивности резко изменят наши представления о значении месторождений тех или иных «редких» минералов Западной Европы²². Но, пока, мы должны строить наши суждения на этих мало утешительных результатах.

Точно также немного положительных данных принесли и исследования *Азии* и *Африки*. Но здесь огромные области не изучены и неожиданности могут быть гораздо более резки, чем в области старинной высокой культуры Европейского Запада.

В *Азии* сейчас нигде не идет серьезная добыча радиевых руд.

Одно время подавали надежду месторождения тория на *Цейлоне*, но детальное исследование привело к малоутешительным выводам, что видно уже из резкого уменьшения добычи этого минерала. В то время как в первый год (1905) его добывали 17 900 фунтов – в 1907 году его добыча упала уже до 1000 фунтов²³, а сейчас месторождение практически почти исчерпано. Подобно Норвегии Цейлон богат месторождениями минералов, содержащих уран или торий, минералогически довольно хорошо изучен – но нигде не встречены скопления этих тел, которые могли бы послужить радиоактивными рудами.

Точно также как и в *Индии* – урановые минералы встречены в количествах, которые никак не могут считаться имеющими практическое значение²⁴.

²⁰ См. *W. Ussher, G. Barrowa. D. McAlister. The geology of the country ar. Bodmin a. St. Austell. L. 1909, p. 157. (Mem. Geol. Survey). J. Collins. Observations on the West of England min. region. Plym. 1912, p. 241, 342. P. Krusch. 1. c. 1912, p. 484. F. Hess. 1. c. 1913, p. 63.*

²¹ *F. Hess. 1. 1913, p. 66.*

²² Любопытный пример представляет тот же Иоахимов. Еще недавно, казалось, что вековая роль его, как рудного центра, кончена. (Ср., например, рассуждения Зандбергера – *F. Sandberger. Studien ub. Erzgange. II. Wiesb. 1885, p. 288*). Монография Бабанека, посвященная ему в издании Австрийского Министерства Земледелия, как бы окончательно сводила результаты вековой работы, заканчивала его историю. Открытие радия вновь оживило умирающий рудный центр.

²³ *W.R. Dunstan a G.S. Blake. Proceedings of R. Soc. A. LXXVI. L. 1905, p. 254 en. D.B. Sterret. Mineral resources of Un. States. 1907. II. W. 1908, p. 792.*

²⁴ См. *G. Tipper. Records of geol. Survey of India. XLI. C. 1912.*

Гораздо большее значение имеют ториевые руды²⁵ – монациты из Травангора, – появившиеся на мировом рынке²⁶.

Несколько большие надежды чем для Азии, дали исследования в *Африке*.

Очень возможно, что практическое значение могут иметь месторождения урановых тел на *Мадагаскаре*, где есть попытки (около Антсирабэ) разработки радиоактивных урановых минералов и где найдены в последнее время разнообразные радиоактивные тела²⁷. Недавно некоторые их количества появились на рынке.

Кое-где, и на Африканском континенте напр, в *Немецкой Восточной Африке* (в Улугуру) были найдены урановые руды, благонадежность которых очень сомнительна²⁸.

В последнее время на себя обратили внимание указания на нахождение радиоактивных руд в *Южной Австралии*. Однако трудно сейчас разобраться, насколько достоверны сведения о значительности залежей урановых руд, здесь находящихся. Они не изучены и не было пока их серьезных разработок. По-видимому, мы имеем дело с верхними частями пегматитовых жил. Практическое их значение пока сомнительно²⁹.

Гораздо большее значение имеют урановые руды в *Северной Америке*. Отсюда вместе с Европейскими рудниками получают главные препараты радия. В *Северо-Американских Соединенных Штатах* давно широко развит интерес к минералогии и издавна были указаны многочисленные месторождения урановых и ториевых минералов. Во многих местах были попытки разработки настурановых и близких тел – в Техасе, в Мериленде, в Колорадо, в Массачусетсе. Но только в графстве Джильпин (Gilpin C.) в Колорадо, эти разработки имеют более длительное значение для добычи радия. И здесь, как в Иоахимове, нет очень богатых отложений³⁰. Здесь уранинит вместе с пиритом и в меньших количествах с золотом, галенитом, сфалеритом, антимонитом, наблюдается в гранитных аплитовых жилах, которые прорывают гнейсы и сланцы.

В общем, месторождения этого типа большого значения не имеют. Гораздо большее значение, имеют отложения ванадиевых руд, богатых уранилом – карнотита и тюямунита – в графствах Монтроз, Долорес, Сан Мигуэль, Мэза, Рио Бланко и др. в *Колорадо* и в графствах Гранд, Эмери и т.д. в *Юте*. Сейчас известны многочисленные месторождения этих руд и во многих местах (глав-

²⁵ H. Hayden. Records of geol. survey of India. XLIII. C. 1913, p. 91.

²⁶ Есть указания на урановые минералы в *Индокитае, Тонкине*. Однако количества их не определены. См. A. Lacroix. Bulletin de la Soc. Fr. Min. XXXI. P. 1908, p. 259. G. Dupouy. Minerals et mineraus du Tonkin. P. 1909, p. 113.

²⁷ A. Lacroix. Bulletin de la Soc. Fr. de Miner. XXXI. P. 1908, p. 312. XXXIII. 1910. 321. XXXV. P. 1912, p. 88, 180, 231, 233. L. Duparc, R. Sabot et M. Wunder. ib. XXXVI. P. 1913, p. 5; XXVII. P. 1914, p. 19 сл. F. Lacroix. Mineralogie de la Fr. V. P. 1914, p. 70 сл.

²⁸ См. анализ смоляной руды из Немецкой Восточной Африки у B. Kectman. Ucb. d. Auffindung d. Ioniums. B. 1909, p. 11. О ней см. W. Marckwald. Cenralblatt f. Miner. St. 1906, p. 761. *Ego же*. Landw. Jahrbucher. XXXVIII. Ergb. V. B. 1909, p. 423. Эти руды относятся к кристаллическим уранинитам. Они до сих пор мало изучены.

²⁹ См. P. Krusch. 1. c. 1913, p. 489. F. Hess. 1. c. 1913, p. 66. R. Moore. a. K. Kithil, 1. c. 1913, p. 50. E. Simpson. Bulletin of W. Austral. Geol. Survey. № 48. P. 1912, p. 9 сл.

³⁰ F. Rickard. Mining a. Scient. Press. 1913, p. 851. Cp. F. Hess. 1. c. 1913, p. 53 сл. R. Moore a. K. Kithil, 1. c. 1913, p. 43 сл.

ным образом в Парадоксе) они добывались в значительных количествах. Минералогический характер этих руд не выяснен, запасы их точно не известны, радиоактивность довольно бедна, добыча радия связана со значительными химическими трудностями³¹. Однако, пока, они не только являются единственными значительными запасами радия в Северной Америке, но и выступили на первое место в мировой добыче. Сейчас под влиянием возбуждения общественного внимания к вывозу этих руд из Америки в Англию и Германию³², они спешно исследуются американским правительством.

Для ториевых руд – монацитовых песков – россыпей, богатых монацитом мы имеем указания на широкое их распространение в некоторых южных и западных штатах Северной Америки³³. Разработки здесь прекращены из-за экономической невыгодности дела, но едва ли встретились бы технические затруднения добыть большие количества монацитов.

Для Южной Америки нам мало известны урановые руды. Так, например, в Перу не известно ни одного месторождения урановых тел³⁴.

Указания для Колумбии неясны³⁵. Но руды на торий в форме морских и речных монацитовых россыпей широко распространены в штатах Минас-Жераэ, Эспирито-Сайта и Багия в Бразилии, которая сейчас является главной поставщицей солей тория³⁶.

Итак, в общем результаты мировых поисков не были очень удачны. Мы имеем лишь Иоакимсталь, рудники Корнваллиса и Джильнина, руды Колорадо и Юте – источники радия не очень мощные по крайней мере поскольку они сейчас изучены. Гораздо удачнее были находки руд на торий. Однако и здесь в значительных количествах открыты только бедные ториевые руды (обычно содержащие даже при концентрации меньше 7% ThO₂), заключающие на грамм тория миллиардные доли мезотория и радиотория.

Отсутствие больших запасов богатых радиоактивных руд сказывается на огромной цене радиевых препаратов, которая не падает, и на ничтожных количествах радиоактивных солей, находящихся в руках исследователей. Едва ли во всем мире в течение 17 лет добыто много граммов радиевых солей, которые к тому же распределены в руках сотен учреждений и исследователей³⁷.

³¹ Сводку известного см. *F. Hess* 1. с. 1913, p. 14 сл. *R. Moore* а. *K. Kithil*. A prelim. report on uran., radium a. vanad. W. 1913, p. 9 сл. (Изд. Bureau of Mines). О добыче радиевых препаратов из карнотита см. *A.H. Phillips*. Proceeding of the Amer. Philos. Soc. XLIII. Ph. 1904, p. 157 сл.

³² См. *L. Parsons* в предисловии к книге *R. Moore* а. *K. Kithil*. 1913. Ср. ib. p. 41-42. *Ego же*. Journal of industr. a. engin. chem. V. 1913. № 5. Ср. *И. Каблуков*. Русская Мысль. М. 1914.

³³ См. *G. Merrill*. The non metall. minerals. 2 ed. N.Y. 1910, p. 303. *D. Sterrett*. Bulletin of U.S.G.Surv. № 340. W. 1908, p. 272 сл. *Ego же*. Mineral Resources of United States. 1907. II. W. 1908, p. 787 сл.

³⁴ *E. Weckwarth*. Los metales raros y su exist. en los miner. del Peru. L. 1908, p. 108 (Boletin del Cuerpo de Ingen. de Min. № 63).

³⁵ В провинции Памилоне, в Сантандере указан настуран. См. *R.L. Codazzi*. Mineralizadores y miner. metal. de Colombia. Bog. 1905, p. 21.

³⁶ См. *J. Mingaye*. Records of Geol. Survey of N.S. Wales. VII. S. 1903. 223. *E. Hussak* u. *J. Reitlinger*. Zeitschrift f. Kr. XXXVII. L. 1903. 550. *A. Lisboa*. Annaes ds Escola de Min. № 6. Ouro Preto. 1903, p. 107. *F. Freise*. Zeitschrift I. pr. Geol. XVII. B. 1909. 514.

³⁷ Количество всех более или менее чистых солей радия, находившихся в руках исследователей не превышало в 1910 году *двадцати граммов*. См. *A.T. Cameron*. Radiochemistry. L. 1910, p. 44. Де Лоне (*L. de Launay*. Giles miner. II. P. 1913, p. 86) считает, что добыто не больше 50 граммов радиевых солей. В год можно добыть до 10 гр. бром. мезотория (*R. Bohm*. Die Verwendung d. sell. Erd. L. 1913, p. 92).

Высокая цена на радий способствует ослаблению его производства, раз только не откроется значительного его источника, независимого от рынка. Ибо весьма возможно, что цена на радиевые тела поддерживается высокой искусственно, благодаря задержке добычи его руд – обычное явление в истории рудного дела второй половины XIX, начала XX столетий. А между тем трудно исчислить те затруднения, какие испытывает научная работа над явлениями радиоактивности благодаря высокой цене на радиевые препараты и малому их количеству, доступному исследователям.

При этих условиях поиски радиевых руд на огромной территории Российской Империи, составляющей 1/6 часть суши, являются в высшей степени желательными. И в то же время крайне важно, чтобы поиски эти были организованы государственной властью, не преследующей цели личных материальных выгод.

3. ЗАПАСЫ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Нельзя не отметить, с другой стороны, что ничтожность количества сильно радиоактивных элементов – радия, актиния, иония, нитона – находящихся в руках человека, требует объяснения не только в виду важного значения этих тел в практической жизни или научном творчестве. Невольно возникают вопросы более отвлеченного значения, ибо, если бы наличность ничтожных количеств радия и его аналогов вообще в земной коре, а не только известных человеку, подтвердилась и при дальнейшем изучении, мы имели бы здесь дело с совершенно новым и необычным свойством химических элементов, новым явлением природы.

Хотя законы парагенезиса химических элементов в земной коре нам известны лишь в общих чертах, мы все же знаем, что количества их в земной коре исчисляются, с нашей житейской точки зрения, колоссальными цифрами. Запасы их, выраженные в масштабе наших расчетов огромны – даже для наиболее редких в земной коре химических элементов.

История изучения редких элементов неуклонно всегда указывала нам на ошибочность наших представлений о невозможности получить их из-за отсутствия в земной коре в нужных количествах. Как только начинался спрос – всегда находились нужные количества данного тела; правда иногда проходили многие десятки лет, пока удавалось найти его настоящие источники. Так было с иттро-церовой группой элементов, с танталом, с торием. По-видимому, сейчас мы переживаем этот процесс для скандия, индия, галлия и германия. Как только разъяснялась, хотя бы в самых общих чертах, история данного элемента в земной коре – его находили в нужном для человека количестве.

Мы знаем, что количественные соотношения между разными химическими элементами земной коры выражаются колебаниями, достигающими миллионных чисел³⁸. Количество кислорода или кремния, находящееся в земной коре, превышает в несколько миллионов раз количество наиболее редких элементов, как, например, германия, неона, осмия, рутения и т.д.

³⁸ См. числа и литературу у В. Вернадского. Опыт описат[ельной] минер[алогии]. I. СПб., 1908–1913, с. 121, 740.

Но, беря эти минимальные по распространенности элементы, мы легко можем добыть их при этих усилиях, какие мы делаем для добычи радия, в количествах, выражаемых в сотнях или десятках тонн. И несомненно не представило бы сейчас никакого физического затруднения получить любые, нужные для научных работ, количества этих тел. Совершенно иначе обстоит дело с радием и его аналогами. Причиной этого может быть или 1) их исключительно малые количества, имеющиеся в земной коре, или 2) их совершенно исключительная в ней рассеянность.

Если бы действительно запасы радия были бы столь малы в *земной коре*, что не могло бы дать нам тонны этого тела, то количество его должно было бы быть меньше количества других редчайших элементов в миллионы раз и мы *должны были бы наблюдать огромный перерыв* в распространенности в земной коре сильно радиоактивных элементов по сравнению со всеми другими химическими элементами.

Несомненно, теоретически нельзя считать это невозможным; есть некоторые сведения, которые как будто позволяют допускать отличие сильно радиоактивных элементов от других простых тел химии. Так например, пытаются объяснить ничтожность запасов радия относительной кратковременностью его существования; видят доказательство малого его количества в земной коре в относительно низкой ее температуре.

Но, несомненно, кратковременность бытия радия не может объяснить его редкости, так как вполне мыслимы кратковременные элементы и очень распространенные, если только обычны их исходные элементы. И как раз все указывает на то, что исходный для радия уран отнюдь не принадлежит к редчайшим элементам земной коры. Уже теперь его количество принимается в пределах 0,001–0,0001% по весу земной коры, но эти числа должны быть повышены не только до 0,01, но надо думать, должны приблизиться к 0,1% (см. ниже). В таком случае принимая существование постоянного отношения Ra:U, количество радия не будет выходить за границы редчайших элементов³⁹.

³⁹ Отношения между Ra:U колебались по разным определениям. Более новые определения Рутерфорда и Болтвуда дали насыщенных радием соединений урана числа вдвое меньшие прежних, именно $3,4 \cdot 10^{-7}$ граммов радия на грамм урана или 1 грамм радия приблизительно на 3000 килограммов урана (*E. Rutherford a. B. Boltwood. Americ. Journ. of Sc. (4) XXII. N.H. 1906, p. 3. B. Boltwood. ib. XXV. 1908, p. 296*). Принимая, что весь радий на земле происходит только из урана, что является весьма сомнительным вследствие открытия иония, мы получим для радия числа, почти не выходящие из пределов взаимных отношений других элементов. Если уран попадет в VI декаду (*В. Вернадский. Опыт опис. минер. I. СПб. 1908, стр. 125*), то отношение между VI декадой в максимуме (0,01%) и X декадой в минимуме (0,0000001%) будет выражаться $1:10^{-5}$, причем минимальная граница для X декады нам точно неизвестна; очень возможно, что сюда соединены элементы и менее распространенные, чем в проценте 10^{-8} . Очевидно, разница с найденным отношением Ra:U не так уж велика. Принимая же за уран в V декаде, что представляется более правильным, эти отношения будут очень близки к 10^{-6} против $3,4 \cdot 10^{-7}$. Но как известно отношения Ra:U колеблются и для огромного большинства урановых минералов мы получаем числа Ra:U значительно меньшие, колеблющиеся по определениям Гледич между $1,82 \cdot 10^{-7}$ (торбернит из Саксонии) и $3,74 \cdot 10^{-7}$ (уранинит из Корнваллиса). Любопытно, что для некоторых минералов получаются даже числа большие, чем среднее число $3,4 \cdot 10^{-7}$. Причина наблюдаемых отклонений далеко не ясна и может заключаться или 1) в выветривании–уносе водой образовавшегося радия или 2) в молодом возрасте соединений урана. Однако и тот и другой случай не должен менять *для всей земной коры* отношения Ra:U, так как и унесенный Ra остается

Отношение это будет в максимальном пределе 10:1, тогда наблюдаемое отношение радия к урану (в насыщенных радием минералах) равно $3,4 \cdot 10^{-7} : 1$.

Любопытно, что этим выводам не противоречат и числа, действительно наблюдаемые для радия в земной коре. Как известно, в среднем, на грамм породы земной поверхности приходится около $2,5 \cdot 10^{-12}$ граммов радия⁴⁰ в наиболее распространенных массивных породах⁴¹. Очевидно, это число минимальное, так как при его выводе оставлены в стороне все наиболее богатые радием части земной коры.

А между тем, полученное наблюдением число его представляется многим исследователям чрезвычайно большим, ибо если сравнить с наблюдаемой температурой земной коры ту температуру, которая должна была бы произойти излучением тепла от такого количества радия, распределенного на всю земную массу, получатся несравнимые с действительностью числа. Земные глубины должны были бы иметь этим путем температуру в 14000^{о42}, превышающую все, что можно допустить, исходя из наблюдений. Поэтому обычно предполагают уменьшение радия в более глубоких слоях земной коры и считают, что получаемые наблюдением на земной поверхности его количества книзу уменьшаются. Однако этот вывод основан на предположении, что тепло, выделяемое Ra, U, Th и другими радиоактивными элементами, теряется только путем лучеиспускания и теплопроводности и не идет на производство механической и химической работы в земной коре. Очевидно, такое предположение неверно. К тому же, и другие соображения указывают, что это предположение об уменьшении количества радия с глубиной не выводит нас из затруднения. Так напр. вероятно, термическое действие радия меньше, может быть вдвое, действия тория⁴³, для которого однако нельзя предположить уменьшения его количества в более глубоких слоях земной коры. Наконец, и количество гелия, выделяемое в земную атмосферу из земной коры, противоречит уменьшению радия (следовательно и урана) в земных глубинах, если только гелий генетически не связан, главным образом, с торием, а не с радием⁴⁴. Правда, возможно, что гелий генетически связан и с другими радиоактивными элементами⁴⁵. Однако, с какими бы элементами ни был он связан,

в ней, а ненасыщенный радием уран молодого минерала дал раньше, сохранившийся в другом месте радий. См. о новых определениях отношений U:Ra у *Gleditsch*. *Le Radium*. VIII. P. 1911, p. 260. *F. Soddy* а. *R. Pirrett* // *Philos. Magazine*. (6) XX. L. 1910. 346; XXI. L. 1911. 653 сл. *W. Marckwald* а. *S. Russell*. *Jahrbuch d. Radioact.* VIII. L. 1912, S. 457. *B. Heimann* а. *Marckwald* ib. X. 1913, p. 299 сл. ($3,328 \cdot 10^{-7}$). *Rutherford*. *Radioact. Substances a. their radiations*. L. 1913, p. 463. Здесь указаны и более ранние статьи по этому вопросу. См. также *F. Soddy*. *Revue Scient.* P. 1913. II. 303.

⁴⁰ Это число среднее. Количество средние для пород одного типа меняются очень сильно, например, для изверженных пород среднее доходит до $4,0 \cdot 10^{-12}$, для основных $1,3 \cdot 10^{-12}$ и т.д. Ср. *E. Buchner*. *Jahrbuch d. Rad.* X.L. 1913. S. 526–527.

⁴¹ См. наиболее вероятные числа у *W. Holmes*. *The age of the Earth*. L. 1913, p. 131.

⁴² *T. Laby* // *Le Radium*. IX. P. 1912, p. 23.

⁴³ *G. Blaue* // *Rendiconti d. Acad. d. Lincei*. (5) XVIII, I. R. 1900, p. 310.

⁴⁴ Связь гелия с тором, а не радием (ураном) энергетически поддерживается Стреттом, *R.J. Strutt*. *Proceedings of R. Soc. Ser. A*. LXXX. L. 1908, p. 56. Противоположное мнение см. *B. Boltwood* // *Amer. Journal of Sc.* XXII, N. II. 1907, p. 77. *Ego же* // *Philos. Magazine* (6). IX. L. 1905, p. 611.

⁴⁵ См. о гелии в земной коре: *B. Вернадский*. Опыт описательной минералогии. I. СПб., 1913, стр. 678 сл. *C. Moureu*. *Revue Scient.* P. 1914. I. p. 36 сл.

его образование сопровождается выделением энергии и температура земной коры должна повышаться при его образовании. Эти соображения заставляют относиться очень осторожно к предположению о сосредоточении радия только на самой поверхности земной коры в отличие от других составляющих его элементов. И, очевидно, нельзя основывать на этой гипотезе представление о сильном различии между количеством сильно радиоактивных элементов в земной коре по сравнению с другими химическими элементами. Наоборот, все указывает нам на то, что сильно радиоактивные элементы в количественном отношении приближаются к другим *редким* элементам, входящим в состав земной коры. Если это подтвердится, то причина трудности их добычи окажется связанной с *характером* их нахождения – с отсутствием их скоплений в земной коре, а не с их недостаточным количеством. На это указывают и некоторые теоретические положения.

Однако в этой новой и трудной области науки нельзя основываться только на теоретических положениях: необходимо идти путем точных наблюдений и проверить получаемый вывод путем исследований. Только этим путем можно получить выводы, на которых можно что-нибудь строить.

Поэтому всякое новое исследование нахождения в земной коре сильно радиоактивных элементов, к каким бы практическим результатам оно не привело, должно иметь научное значение. Очевидно, изучение их распространенности в России – в виду ее размеров, тем более научно важно.

Такое исследование, с одной стороны, может идти путем измерения радиоактивности продуктов земной коры, с другой путем изучения распространенности в земной коре генетически связанных с сильно радиоактивными элементами соединений урана и тория. Ибо наибольшие количества радия и его аналогов, как мы знаем сосредоточены как раз в соединениях этих элементов. Поэтому их изучение должно выступить на первый план при всяком исследовании распространения в земной коре радия и его аналогов.

К сожалению, минералы этих элементов изучены очень недостаточно и даже химическая формула большинства из них, в том числе самых важных, неизвестна с точностью. Минералогия соединений тора и урана является одной из наименее обработанных, наиболее запущенных областей нашей науки. На нее долгое время не обращали внимания, да и число работников в ней очень недостаточно. Поэтому, мы здесь во многих случаях двигаемся ощупью.

При работе в этой мало исследованной области необходимо по возможности упростить задачу. Это можно научно сделать исходя из некоторых общих положений, которые ограничивают всякую работу в описательной минералогии и которых особенно необходимо держаться при изучении малоисследованных ее областей.

При всякой обработке наблюдательного материала в минералогии мы не должны забывать: что 1) *мы не знаем пока ни одного химического процесса, изучаемого в минералогии, который выходил бы за пределы земной коры, и требовал бы для своего объяснения привлечения химических свойств неизвестной нам внутренности земного шара*⁴⁶ и что 2) *нет ни одного минерало-*

⁴⁶ Это положение вероятно потребует поправки по отношению к газообразным компонентам земных химических реакций. Ср. В. Вернадский // Известия Академии наук. СПб., 1912, с. 157. *Его же*. Опыт описат[ельной] минералогии. I. СПб., 1913, с. 657.

гического процесса, который выходил бы за пределы геологических периодов и касался бы периодов космических, в которых земной шар имел физико-географические условия, не сравнимые с современными. Все, что мы знаем об истории минералов указывает на условия геологического характера, схожие с современными. Это касается как минералов, находящихся в слоях мезозойских и палеозойских, так и минералов докембрийских периодов. Наконец, несомненно, что 3) *возраст минералов не может быть геологически определен с точностью, сравнимой с определением возраста слоев, в которых они находятся, что, в частности, минералы массивных пород отнюдь не могут a priori считаться более древними, чем минералы жил или осадочных и метаморфических образований.*

Таким образом, область наших знаний в минералогии 1) точно ограничена географически *земной корой*, а не отвечает земному шару, 2) ограничена геологическими состояниями земной коры, близкими к современным условиям нашей планеты и 3) не может быть разделена на единообразные морфологически, хронологические участки.

Поэтому при изучении соединений урана и тора в земной коре необходимо оставить в стороне многочисленные спекуляции, связанные с разного типа эволюционными космогоническими схемами, например, предположения об увеличении количества урана в глубоких частях земного ядра. Еще Э. де Бомон в 1840 годах⁴⁷ высказывал схожие взгляды и видел некоторое их подтверждение в высоком атомном весе урана, заставлявшем его собираться к центру Земли при формировании ее из гипотетической туманности. Еще в XX столетии аналогичные идеи о распространенности урановых тел высказывались де Лонэ⁴⁸, недавно развиты Джоли⁴⁹ и Гамбергом⁵⁰. Все такие спекуляции лучше оставить в стороне, так как они строятся на фундаменте, который им явно не отвечает.

4. УРАН В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Переходя к изучению соединений урана в земной коре, бросается в глаза, что урановые минералы представляют отдел минералогии, очень богатый представителями. Нам известно около 67 минералов урана⁵¹, что, очевидно, является вовсе не малым в общей сумме 2000 (или немногим больше) известных минеральных видов и разновидностей, т.е. среди них минералы урана составляют не менее 2,5%. Минералы урана по количеству видов превышают группу карбонатов и далеко оставляют за собой минералы таких элементов, как олово, цинк, серебро, золото, кобальт, никель и т.п. В этих урановых минералах процент UO_2 колеблется от 6–8 до 70–75. Уже это одно явление

⁴⁷ E. de Beaumont // Bulletin de la Soc. Geol. de France (2). IV. P. 1847, p. 1291.

⁴⁸ L. de Launay. La science geologique. P. 1905, p. 641, 644, 648.

⁴⁹ J. Joly. Radioactivity a. geology. L. 1909, p. 164 сл. И раньше. Ego же. Report of Brit. Association. Dublin, 1908. Ego же. Ion. L. 1. 1908.

⁵⁰ Cp. A. Hamberg. Geol. For. i St. Forhandlingar. St. 1914. 75 сл.

⁵¹ Несомненно, в эти числа входят некоторые малоизученные тела, дальнейшее развитие которых вычеркнет их из списка минералов. Но в этом списке имеется еще больше таких тел, которые при дальнейшем исследовании будут разделены на несколько минералов, которые пока соединены вместе, например, карнотит, настуран и т.д. в общем цифра 6 минимальная, а не максимальная.

достаточно указывает на то, что уран, в земных условиях, 1) не является очень редким элементом и 2) способен к весьма энергичным и разнообразным химическим реакциям.

Но урановые минералы не охватывают всего урана земной коры. Наряду с нахождением в виде особых минералов, уран входит в виде примесей в целый ряд других тел, при распадении которых может собираться в форме урановых минералов. Как мы увидим, эти примеси, заключающие уран, иногда могут быть сведены к его соединениям; тогда они являются или механическими, микроскопически мелкими, включениями урановых минералов или растворами урановых соединений. Но есть случаи, когда уран рассеян в других телах в особом состоянии, не дает уловимых соединений.

Количество урана в земной коре исчислено лишь очень приблизительно. Еще недавно можно было считать, что оно колеблется в пределах от 0,001 до 0,0001% земной коры, т.е. что уран попадает в VII декаду⁵². Считалось, что уран более распространен, чем висмут, ртуть, серебро, золото, цезий и стоит приблизительно на одном уровне с мышьяком, медью, сурьмой. Даже эти сопоставления ясно показывают, что нельзя говорить о ничтожных его количествах в земной коре.

Но больше того, эти числа для урана должны быть признаны преуменьшенными. Едва ли можно сомневаться, что количество урана в земной коре значительно больше. В основу этих чисел положены данные и соображения Фохта⁵³. Фохт считает урановые соединения характерными для гранитных образований (на что уже указывал Эли де Бомон⁵⁴) для пегматитовых жил оловянного камня. Только эти находения урана приняты им в соображение. По мнению Фохта, урановые соединения являются обычно спутниками W-Ta-Nb минералов, причем надо думать, что количество урана в земной коре меньше количества вольфрама, так как, несмотря на высокую цену урановых препаратов, не удается поднять добычу их до уровня добычи вольфрама. Всю годовую добычу урановых руд Фохт вычисляет максимум в 75 тонн, а вольфрамовых в 250 тонн. Из скопления урана в обогащенных его соединениями участках земной коры, в его рудах, Фохт заключает и о количестве всего урана в земной коре в рассеянном виде.

В настоящее время эти числа и соображения Фохта требуют значительных поправок. Жизнь разрушила все соотношения между ураном и вольфрамом, им выведенные⁵⁵. Вместе с тем изучение радиоактивности горных пород указало на широкое распространение радия и, в связи с этим, урана в самых разнообразных породах. И если нахождение рассеянных соединений урана в осадочных горных породах не может иметь значения для повышения его процентного содержания в земной коре – то совершенно иное имеет место по отношению к породам кислым (за исключением гранита), особенно как

⁵² В. Вернадский. Опыт опис[ательной] минер[алогии]. I. СПб., 1908, с. 125.

⁵³ J.B. Vogt. Zeitschrift f. prakt Geol. В. 1908, р. 238, 326 и т.д.

⁵⁴ E. de Beaumont // Bulletin de la Soc. Geol. Fr. IV. P. 1846–1847, р. 1291, 1333.

⁵⁵ Эти цифры требуют и помимо того поправки и явно не отвечают современным знаниям. Так например, по Гессу (F. Hess. I. с. 1913, р. 34) в 1912 г. добыто 9115 тонн концентрированной вольфрамовой руды. В 1911 году одной карнититовой (урановой) руды вывезено из Соединенных Штатов Америки 1100 тонн (F. Hess. I. 1913, р. 47).

основным и средним⁵⁶, присутствие урана в которых совершенно не принято во внимание Фохтом. В то же самое время и парагенезис едва ли правильно установлен Фохтом. Помимо своего нахождения совместно с соединениями W, Sn, Ta, Nb, связь с которыми положена в основу исчислений Фохта – уран принадлежит, подобно тору, скандию и т.д., к спутникам “редких земель” и очень возможно, что в сложных иттро- и церофосфатах и иттро- и церосиликатах его больше, чем в чистых урановых минералах. Связь тора в земной коре с иттро-церовыми телами, количество которых оказывается все большим по мере улучшения наших методов исследования, принята во внимание Фохтом⁵⁷, но эта связь не указана нами для урана.

Все это заставляет предполагать, что уран более распространен в земной коре, чем обычно считается и что он попадет не только в VI декаду, но и в V декаду, так как его количество не ниже количества тория. А при этих условиях количество его в земной коре окажется больше количества свинца, цинка, йода, аргона. Можно думать, что количество урана в максимальном пределе равно не 0,0001%, а 0,01% массы земной коры.

Обращаясь к формам нахождения урана в земной коре, мы должны на первое место поставить первичные его находения. Мы будем называть *первичными находениями* урана те формы его минералов, содержащих уран, для которых мы не можем найти других минералов, из которых они произошли. Очевидно, по времени первичные находения будут являться образованиями самого разнообразного возраста: они могут образовываться в наше время или принадлежать к самым отдаленным, доступным нашему изучению, эпохам геологической истории. Больше того, весь вековой опыт минералогии заставляет думать, что все известные нам процессы их образования идут как теперь, так совершались и во все геологические периоды.

Все перечисленные урановые минералы принадлежат к кислородным соединениям, к единственной группе минеральных образований, в которых до сих пор встречен в земной коре уран. Даже там, где уран находится в тесной

⁵⁶ Об этом см. *J. Joly. Radioactivity a. geology. L. 1909, p. 37* сл. *Cp. A.S. Eve a. D. Macintosh. Philos. Magaz. CLI. L. 1907, p. 235. R.J. Strutt. Proceedings of R. Soc. LXXX. L. 1908, p. 578. Farr a. Florence, ib. XIX. L. 1909, p. 812. A. Fletcher. Philos. Magazine. XX. L. 1910, p. 36* сл. *XXI. L. 1911. 102. R.J. Strutt. Proceedings of R. Soc. Ser. A. LXXXIV. L. 1910, p. 378* (базальты. Числа меньшие, чем раньше полученные). *E. Buchner. Verslag. v. de gew. Vergad. d. wis-en-nat. Afdel. v. K. Ak. v. Wentensh. XIX. Amst. 1910–1911, p. 210. 939. XX. A. 1912. 1015. P. Viereck. Ueb. d. Radioactivitat einig. Gesteinsarten. Halle. 1910. F. Soddy. Proceedings of R. Soc. LXXXIV. L. 1910. 377. A. Gockel. Jahrbuch d. Radioactivit. VII. L. 1910. 487. J. Joly. Philos. Magazine (6). XXIII. L. 1912, p. 201. XXIV. L. 1912, p. 694. E. Buchner. Jahrbuch d. Radioact. X. L. 1913, p. 516* сл. *G. Meyer. Berichte d. naturf. Ges. Freiburg i. B. XX. Naumb. 1913, p. 1* сл. Необходимо, однако, обратить внимание на возможную ошибку этих определений. Гоккель указывает, что радий часто смешивается с радиоторием и что, т.о., мы получаем отсюда неверное представление о распространении урана. Однако метод работы Гоккеля показывает серьезные возражения и его выводы едва ли правильны (См. *E. Buchner. I. c. 1913, 516–517*). В общем в *основных* породах радия (гехр. урана) мало. Однако, это количество не может быть упускаемо нами из виду, так как оно, по-видимому, пропорционально количеству кремнезема (*J. Joly. I. c. 1912, p. 700*). К тому же, возможно, что здесь мы имеем большие колебания, чем мы это думали раньше, так напр., для железа из Овифака (ультраосновной породы) получены большие числа, выходящие далеко за пределы колебаний радиоактивности основных пород (см. *E. Buchner, I. c. 1913, p. 530*).

⁵⁷ См.: *J. Vogt. I. c. 1898. 234.*

смеси с сернистыми соединениями, например, в конкреционных жилах Рудных Гор, Корнваллиса или Джильнина в Колорадо, он встречается в форме кислородных тел – урановой смоляной руды⁵⁸.

Но, к сожалению, дальнейшие наши познания о химической структуре кислородных соединений урана чрезвычайно незначительны. И ниже приводимая классификация их имеет чисто формальный характер.

Мы не знаем точно характера кислородных соединений урана. По-видимому, в природе уран в кислородных соединениях является шести- и четырехатомным, т.е. при анализах может быть сведен к окислам UO_3 и UO_2 . Соединения четырехатомного урана преобладают среди природных тел. Однако это предположение очень мало приближает нас к пониманию химической структуры урановых минералов. Все указывает сейчас, что UO_2 может играть химически совершенно различную роль в соединениях урана. С одной стороны, эта закись урана может быть основанием, сложным радикалом, уранилом, обладающим свойствами двухатомных элементов. Но в то же самое время не исключена возможность и того, что UO_2 в сложных соединениях является ангидридом и уран будет являться в них аналогом Si, Ti, Zr и т.д. Вполне возможно, что для урановых смоляных руд, где одновременно находятся UO_3 и UO_2 , возможно предположить два типа соединений с UO_2 , между которыми мы сейчас не можем разобраться: 1) уранаты уранила – $p(UO_2)$, $q(UO_3)$ и 2) комплексные ангидриды $U^IV p U^IV q O_{2p+3q}$. Еще сложнее явления в телах, где преобладает не уран, а другие элементы.

При этих условиях – до выяснения химии урана – приходится строить классификацию природных соединений урана формальным образом, не предвешая роли закиси урана, распределяя природные урановые соединения по кислотам (простым и сложным) и выделив лишь такие тела в уранаты, для которых немислимо принимать весь уран за уранил или закись урана. При этой классификации необходимо иметь в виду, что для большинства урановых минералов мы не можем дать формулу, которая бы противоречила закону Дальтона. Уже это указывает на хаос, царящий в химии этих тел.

Первичные минералы урана могут быть отнесены к нескольким различным, между собой не связанным, таким формальным группам⁵⁹: 1) уранатам, 2) фосфатам, 3) ванадатам, 4) силикатам, 5) танталатам (ниобатам), 6) иттро(церо)-танталатам (ниобатам), 7) иттро(церо)-титано-танталатам (ниобатам), 8) иттро(церо)-титанатам, 9) титано-ниобатам (танталатам), 10) феррититано-ниобатам (танталатам), 11) иттро(церо)-тантало(ниобо)-силикатам, 12) иттро-цирконатам и 13) цирконотитанатам.

Из этих минералов три последовательные группы тел заключают тела очень редкие, малоизученные (делоренцит, давидит, наэгит, некоторые циркелиты),

⁵⁸ Есть некоторые указания на возможность нахождения в земной коре других соединений урана, может быть *фтористых* или *оксифтористых*. Так совершенно неизвестно в каком виде находится уран (2,03% UO_2) в *плавиковом шпате* из Ивигтута в Гренландии. Ланге думает, что уран не находится здесь в виде фтористого урана, т.к. не удается получить соответствующий спектр поглощения. См. *H. Lange. Studien ub. d. Zusammens. d. Heliumbalt. Mineralien. Halle. 1910, p. 23.* Нет ли здесь соединений UO_2 с фтористыми редкими землями?

⁵⁹ Я привожу литературу только для тел, не указанных в сводках Гвитце, Дана и Шиллинга (*J. Schilling. Das Verkommen d. sell. Erden in Mineral. 1903*) или более новые данные, полученные после этих сводок.

которые могут быть поэтому оставлены пока без внимания⁶⁰. Однако они открыты недавно и представляют любопытный переход к нахождению небольших количеств урана в аналогичных минералах комплексов $pR_2O_2 \cdot qR_2O_3$. Все эти тела наблюдались в кислых магмах и их пегматитовых образованиях.

Того же генезиса, принятого уже во внимание Фохтом при исчислении процента урана в земной коре будут и представители танталатов (ниобатов) (гатчетолит), и комплексных кислот – иттро-(церио)-танталовой(ниобовой) (самарскит, палит, фитингофит, плюмбониобит⁶¹, титано-иттро(церио)-танталовой(ниобовой) (поликраз, эвксенит, блеомоградит), иттро(церио)-танталовой(ниобовой) (поликраз, эвксенит, блеомоградит), иттро(церио)-танталовой(ниобовой) (поликраз, эвксенит, блеомоградит), ферри-титано-ниобовой(танталовой) (амиангабент⁶³). Едва ли эти тела могут играть важную и заметную роль в истории радия, так как они сами не очень распространены в земной коре. По-видимому, то же самое приходится сказать и по отношению к малоизученным первичным силикатам, содержащим уран (ураноторит⁶⁴, нильбарит⁶⁵, маккинтошиту).

Гораздо большее значение имеют первые три группы, которые служили и служат урановыми рудами, и вновь открытая – девятая группа.

В первой группе – *уранатах* – как первичные минералы наблюдались: бреггерит, клеветит, уранниобит, инвенит, α - и β -торианиты⁶⁶, настурит. Химический их характер совершенно не ясен и все формулы, которые пишутся, возбуждают величайшие сомнения. Не ясно даже к какому классу химических тел мы должны относить господствующее соединение (растворителя изоморфной смеси?) этих минералов. Неясна роль урана и роль тора. Мы не знаем, имеем ли мы в них соли урановых кислот, комплексные ангидриды окисей урана или урановые соли урановой кислоты или изоморфную смесь окисей урана и тора. Едва ли можно сомневаться, что часть элементов находится в этих минералах в ином отношении к основному ядру соединения, чем другие, (образуя продукты присоединения?). Но строение этого основного ядра

⁶⁰ Существование давиты некоторыми отрицается. См. *T. Croock a. G. Blake. Miner. Magazine. XV. L. 1910, p. 281* сл. О трех или четырех разных циркелитах см. *Blake a. G.H. Smith. Miner. Mag. XVI. L. 1913, p. 312*.

⁶¹ О нем см. *O. Hauser u. L. Finckh. Berichte d. deutsch. chem. Ges. XLII. B. 1909. 2270. O. Hauser. ib. XLIII. B. 1910. S. 417*.

⁶² О нем см. *S. Borgstrom. Geol. Foren. i. Stockh. Forhandlingar. XXXII. St. 1910, p. 1541* сл.

⁶³ О нем см. *A. Lacroix. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. CLIV. P. 1912, p. 1040* сл. *Ego же. Bulletin de la Soc. Miner. de Fr. XXXV. P. 1912, p. 87* сл.

⁶⁴ Некоторые Норвежские оранжиты по новым определениям Болтвуда содержат 10,34% урана (*Boltwood. Philos. Magazine (6). IX. L. 1905, p. 608*). Я соединяю пока эти тела с ураноторитом, хотя очень возможно, что прозрачный оранжит всегда содержит уран и должен быть отделен от ураноторита. Ср., впрочем, *V. Goldschmidt. Zeitschrift f. Kryst. XLIV. L. 1908, p. 559*.

⁶⁵ О нем *Simson. Chem. News. CII. L. 1910, p. 283*.

⁶⁶ О двух разновидностях торианита – α и γ – указано мною в первых изданиях этой записки (с. 21 2-го изд. и с. 22 1-го изд.). То же можно вывести из работы *M. Kobayashi. Science Reports of the Tohoku Univ. I. Sendai. 1908, p. 201*. Ср. анализы *W. Jakob i S. Tolloczko. Rozprawy wyd. math.-przyr. Akad. Urniejetn. (3). XI. Kr. 1911, p. 475* сл. Разность α – более бедная ураном (13% U_3O_8), а β – более богатая. Неясно имеем ли мы дело (в растворителе) с двумя изоморфными смесями или двумя определенными соединениями, ибо отношения между UO_2 и ThO_2 очень близки к 1:6 и 1:2 (*M. Kobayashi. I. с. 206*).

может толковаться очень различным образом. Очевидно, такое печальное состояние наших знаний по отношению к этим главным вместилищам радиоактивных элементов, заставляет очень осторожно относиться ко всяким химическим толкованиям наблюдаемых в земной коре в этой области явлений.

С морфологической точки зрения можно разбить все минералы этого класса очень резко на две вполне отличных группы: 1) кристаллические тела (бреггерит, клеветит, нивенит, уранниобит, α - и β -торианиты) и 2) аморфные (коллоидальные) тела – различные настураны. Эти две группы тел отличаются не только по своим морфологическим признакам, но и по своему генезису. Кристаллические уранаты известны нам только в магматических образованиях, по-видимому, главным образом в пегматитовых жилах, а настураны являются жильными минералами⁶⁷.

В жилах можно отметить частью конкрекционные отложения вне смеси с другими тяжелыми металлами (например, в Иоахимове), частью коллоидальные, порошковатые или плотные выделения урановой смоляной руды (может быть, особого настурана?) в теснейшей смеси с халькопиритом, пиритом, галенитом и другими сернистыми телами, являвшиеся иногда рудой на серебро (Фрейберг в Саксонии) или золото (Джилльнин в Колорадо). Нигде в наилучше изученных областях – в Рудных Горах Чехии и Саксонии – нет генетической связи урановых жил с близ находящимися оловянными рудами. Уран связан или с кобальтосеребряной формацией (Иоахимов) или с доломитовой, богатой благородным галенитом. Точно также и в Колорадо гранит, с которым связаны урановые жилы, не дает оловянных тел (дает в других местах вольфрамовые). В Корнвалиссе уран связан с Co–Ni, но не с оловом. Числа Фохта, связывавшего уран с оловом, требуют поэтому поправки. Все жилы, заключающие уран, связаны с гранитными массивами, находятся в области сильно деформированных. В Иоахимстале урановая смоляная руда находится в кальцитовой или доломитовой жиле и образование ее явно связано с хлористыми и фтористыми соединениями; однако мы не имеем здесь дело, главным образом, с частями урановых жил, сильно измененных позднейшими процессами и поэтому все заключения об источнике урановых минералов должны приниматься с большой осторожностью⁶⁸.

Аналогично первому типу кристаллических уранатов находятся в природе и вновь открытые минералы *девятой группы* – *группы бетафита*. Относящиеся сюда тела (блумстрандин, бетафит, самирезит, новый еще не описанный мной менделеевит) встречаются в связи с гранитными массивами в пегма-

⁶⁷ Это различие двух типов уранинитов – кристаллических и настуранов – проникло и в науку о радио активности. Болтвуд (*B. Boltwood. Amer. Journal of Sc. (4). XX. Ms 11. 1905, p. 254–255*) и Рутерфорд (см. *E. Rutherford. Die Radioactivitat. ub. v. Aschkinass. B. 1907, p. 568*) различают первичные ураниниты, богатые радием и вторичные, более бедные. К первичным относятся как раз кристаллические ураниниты, а к вторичным – натечные массы настуранов. Но, поскольку дело идет о минералогических данных, нельзя считать минералы пегматитовых жил более древними, чем минералы обычных жил водного происхождения. Если бы дальнейшие работы подтвердили большее богатство радием кристаллических природных уранатов, чем настуранов, причину этого надо было бы искать не в возрасте, а в чем-то другом. Настуран из Иоахимова, по работам Гледич, очень мало отличается по количеству радия от тела, насыщенного радием согласно законам радиоактивного равновесия.

⁶⁸ См. *L. de Launay. Gites mineraux et metallif. II. 1. 1913, p. 79* сл.

титовых жилах. Так встречаются минералы этой группы иногда в довольно большом количестве на Мадагаскаре⁶⁹ и в Прибайкалье.

Аналогичны и первичные находения *урановых слюдок* – двойных фосфатов уранила с кальцием, медью или барием (отенита, торбернита, ураноцирцита) – $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Эти богатые водой соединения выделяются в первых формах в верхних частях штокверков, пегматитовых жил, иногда в жилах. Месторождения этого типа изучены плохо. В небольшом количестве они встречаются очень часто. Однако кое-где они собираются в более значительных местах, служа в таком случае рудой на уран (и радий). Везде, по-видимому, книзу они переходят в другие урановые минералы (главным образом уранаты). Урановые слюдки иногда являются продуктами выветривания (например, на Мадагаскаре), явно вторичными, но не менее часто бывают продуктами метаморфизма, образуясь в последних стадиях пегматитовых жил или являясь результатом изменения ранее образовавшихся соединений при заканчивании жизни пегматитовой жилы, таковы, напр., месторождения в Гуардии в Португалии. В более глубоких горизонтах пегматитовых жил здесь начинает встречаться вместо фосфатов уранила другой ближе не определенный минерал⁷⁰. В Корнваллисе фосфаты уранила также кое-где явились рудой на уран (например, в *Soth Terra Mine*). Здесь первичным минералом являлась урановая смоляная руда⁷¹. Возможны, однако, и урановые фосфаты вполне первичного характера⁷².

Наряду с выделениями фосфатов должны быть поставлены еще менее изученные, но практически более важные месторождения аналогичных *ванадатов* и может быть *арсенатов* уранила. По отношению к ним мы находимся еще в худшем положении, чем по отношению к первичным фосфатам уранила. Мы даже не знаем химического состава большинства из них. Среди этих тел могут быть выделены по крайней мере два, а может быть три минерала *карнотит* (по-видимому, аморфный⁷³ $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *тюямунит*⁷⁴ $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, *кальциевый карнотит* (Ca , $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁵). В очень многих местах мы имеем смесь этих минералов, хотя условия их нахождения, каждого в отдельности, не выяснены. Есть карнотиты, содержащие Cu , As (например, «карнотиты» из Юты).

⁶⁹ См. работы Лакруа и Дюпарка. Любопытно, что в бетафите весь уран (26–27%) относится к UO_3 , а не к UO_2 (См. *A. Lacroix // Bulletin de la Miner.* XXXV. P. 1912, p. 234).

⁷⁰ *Segaud et Humery. I.e.* 1913, p. 116. Авторы отмечают только, что это не урановая смоляная руда.

⁷¹ *J. Collins. Observations on the West of England mining rigion.* Plym. 1912, p. 241.

⁷² Таковы могут быть фосфаты уранила в фосфоритовых жилах гранитов, например, в *Albala* и др. в Касерес в Испании. См. *E.H. Pacheco // Boletin de la R. Soc. Esp. de Hist Nat.* VIII. M. 1908, p. 210.

⁷³ Анализы Гиллебранда не подтверждают данных Фриделя и Кюманжа или Яннаша, придавших карнотиту формулу $\text{K}_2\text{O V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Он всегда находил в них Ba , Ca . Его анализы показывают, что мы имеем в карнотите смесь минералов. Есть потеря при анализе, химически непонятная. См. *W. Hillebrand // Bulletin of U. St. Geol. Surv.* № 265. W. 1905, p. 26. Ср. возражения *T. Crook* а *G.S. Blake* (*Miner. Magazine.* XV. L. 1910, p. 273 сл.), пришедших к результатам, схожим с данными Фриделя и Кюманжа.

⁷⁴ См. *К. Ненадкевич // Известия Императорской Академии наук.* СПб. 1912, с. 945–946. *W. Hillebrand // Americ. Journ. of Sc.* (4) XXXV. N. H. 1913, p. 440.

⁷⁵ Ср. *E. Wherry // American Journal of Sc.* XXXIII. N. H. 1912. 574.

По-видимому, эти ванадаты не охватывают всех возможных случаев ванадиевых минералов, содержащих уран, так например, в Фергане тюяунит является вторичным продуктом по отношению к первичному ванадату, заключающему Cu, Ca, Ba, Sr, Tl, As, Bi...⁷⁶. Урановые ванадаты наблюдаются в значительных количествах в осадочных отложениях, в палеозойских известняках и песчаниках разного происхождения и возраста, по-видимому, всегда в сильно взломанных участках земной коры. Важно отметить, что характер наблюдаемых соединений, комплекс одновременно встречающихся минералов, мало зависит от окружающих пород; он в общем поразительно схож в песчаниках Северной Америки или известняках Ферганы.

Это ясно указывает нам, кажется мне, на то, что мы имеем здесь дело с процессом, связанным с более глубокими причинами, чем те, которые открываются нам на земной поверхности, ибо химические процессы, приведшие к образованию урановых минералов оказываются независимыми от состава окружающих пород.

Наиболее изученным, но и то слабо, являются американские месторождения⁷⁷.

Всюду здесь ванадаты уранила сопровождаются другими ванадиевыми соединениями, иногда, по-видимому, замещаются роскоэлитом, иногда торбернитом, нигде не являясь главной составной частью пород. Они находятся в юрских песчаниках главным образом в виде цемента, но возраст их не определяется возрастом осадочных отложений; они могут быть и моложе песчаников, так как нахождение их связано с тектоническими взломами-трещинами. Всюду здесь мы наблюдаем широкое развитие вторичных процессов, указывающее на происходившую перекристаллизацию соединений ванадия и урана их водных растворов. Эти выделения урано-ванадиевых тел являются столь же загадочными по генезису, как выделения соединений меди и серебра в областях пермских и триасовых песчаников или нахождение хромовых минералов в осадочных отложениях. Как известно, даже по отношению к медистым рудам, изучение которых продолжается более ста лет, могут считаться научно возможными диаметрально противоположные взгляды на их происхождение. Морфологически чрезвычайно характерно, что части, обогащенные V и U, образуют «карманы» (pockets), заполнения пещер и т.п. в общей массе песчаников. В очень многих местах можно заметить, что эти пещерообразные выположения имеют характер тех каналов, по каким подымались растворы снизу (так называемые bug holes)⁷⁸. Едва ли можно считать

⁷⁶ То же самое, кажется мне наблюдается и для многих Американских месторождений. Ср. описание у *Moore a., Kithil*, I. с. 1912, p. 12, 14 и др.

⁷⁷ Об этим месторождениях см. *W. Hillebrand a. F. Ransome*. *Americ. Journal of Sc.* (1). X. N. H. 1900, p. 120. (Колорадо). *J.M. Boutwell*. *Contributions to econ. geol.* 1904. W. 1905, p. 203 сл. (Юта). *H.S. Gate*. *Contributions to econ. geol.* 1906. I, 1907, p. 115. ib. I. W. 1908. p. 257 (Колорадо) *K. Henning*. *Globus*. XCIII. Br. 1908, p. 155. * *H. Fleck*, a. *S. French*. *Quart. Journal of Colorado School of Mines*. 1909, p. 35. *F. Hess*. *Contributions to econ. geology*. 1911. I. W. 1913, p. 142, 161 (*Bulletin of U. S. G. urv.* № 530). *W. Hillebrand, F. Wright a. H. Merwin*. *Journal of Washing. Acad. of Sc.* III. W. 1913, P. 158. *W. Hillebrand a. H. Merwin*. *Amer. Journal of Sc.* (4). XXXV. № 11. 1913, p. 441. *F. Hess*. *Miner. Resources of the Unit. St. f.* 1912. W. 1913. Отт., p. 43 сл. *K. Moore*, a. *K. Kirhel*. A prelim. report on uranium, radium a. vanadium. W. 1913. (*Bulletin of Bureau of Mines*. № 70), p. 9 сл.

⁷⁸ См. *R. Moore a. K. Kithil*, I. с. 1913, p. 30–31.

случайностью, что области ванадиевых тел здесь соприкасаются с областями хромовых тел (фуксита?), аналогичным образом цементирующих те же песчаники.

Совершенно также загадочно – с точки зрения своего генезиса и другое очень схожее с данными месторождение ванадатов уранила – отложения их в Фергане, в Предалайских горах⁷⁹. Здесь в палеозойских (должно быть нижнедевонских) известняках, сильно дислоцированных, находятся выделения богатых ураном ванадиевых соединений Са и Си, в числе которых заметную роль играет тьюмунит. По-видимому, мы имеем здесь заполнение водными растворами пещер в известняках, очень аналогичных *bug holes* песчаников американских рудокопов.

Ясно и несомненно, что эти месторождения не являются случайностью, ибо, как указывалось уже, аналогичные отложения открыты и в других местах земной коры, в Андалузии или Пенсильвании⁸⁰. Вместе с тем во многих других местностях при аналогичных условиях наблюдаются хромовые соединения (аналогично Северо-Американским, в Предуралье или Палестине) или ванадиевые (фольбортиты в Предуралье). Очевидно существуют какие-то, нам не известные причины, вызывающие концентрацию соединений Сг, V и может быть U в осадочных отложениях, связанных с изломанностью земной коры⁸¹.

Наконец, недавно открытые месторождения карнотита в Австралии, которые находятся в верхних частях пегматитовых жил, богатых титанистым известняком и магнетитом, аналогично раньше указанным месторождениям урановых фосфатов⁸². Здесь карнотиты явно представляют продукты вторичные – связанные с выветриванием первичных минералов.

Итак, среди всех первичных минералов урана, как мы видим, нет тел чисто магматического происхождения. Несомненно выделения в штокверках, в пегматитовых жилах, в конкреционных жилах и даже из водных, более холодных растворов в связи с тектоническими трещинами, по нашим современным понятиям, так или иначе генетически связаны с процессами, идущими в магмах. Но во всех этих случаях все находящиеся в этих условиях минералы являются результатом вторичных реакций магматических масс, связаны с выделением из них растворов, паров, так или иначе более подвижных частей, удаленных раньше превращения магмы в горную породу. В общем составе происшедших из магмы пород, первичные урановые минералы обычно играют ничтожную роль; они выделились вне самой породы. Из всех вышеперечисленных минералов только гатчетолит, уранторит, самарскит, торианит известны в составе массивных пород; но и здесь их нахождение может быть связано с определенными, совершенно особыми условиями, в особых участках породы, так например, торианит наблюдается в пегматите, связанном с

⁷⁹ См. *И. Антонов*. Горн. Журнал. Спб. 1908. IV, с. 255 сл. Дальнейшую литературу, с. 66–67.

⁸⁰ См. *Е. Wherry*. *Americ. Journal of Sc.* (4) XXXIII. № 11. 1912, p. 577 сл.

⁸¹ Такой характер осадочных отложений, богатых Сг или V, заставляет сделать попытку изучить их на уран (и радий). Ввиду этого песчаники Пермской, Уфимской, и Оренбургской губерний, содержащие хром и ванадий, включены в план нашей работы. См. *Известия Академии наук*. 1913 и ниже.

⁸² Южно-Австралийский см. *T. Crook* a *G.S. Blake*. *Miner. Magazine*. XV.L. 1910, p. 282. *F. Hess*. 1, с. 1913, p. 67.

шпинелево-слюдистой породой⁸³ и т.д. и может быть при ближайшем исследовании окажется, что все эти минералы приурочены к особым минеральным телам⁸⁴ внутри породы.

Таким образом, пока наблюдения указывают нам, что урановые минералы заметным образом не входят в состав массивных пород. Несомненно, возможно, что дальнейшие исследования изменят в этом отношении наши представления. Так, уже давно Зандбергер наблюдал микроскопические включения урановых минералов, которые он относил к урановой смоляной руде, в гнейсах и гранитах Рудных Гор около Иоахимова; он наблюдал их иногда внутри пластинок слюды⁸⁵. Эти наблюдения были подтверждены другими исследователями, но, к сожалению, минералогический характер этих включений научно не установлен и найдены они в породах, при условиях, не исключающих возможности возражений против их первичного характера⁸⁶.

А между тем изучение явлений радиоактивности резко и ясно указало на постоянное нахождение каких-то форм урана в массивных породах, как плутонических, так и вулканических; указало на существование в них остаточного урана и после окончания жильных и пневматических процессов. Эти исследования показали, что все массивные породы – кислые, средние и основные – радиоактивны, содержат радий и соответственно уран. Так, по Стретту, некоторые граниты содержат $870 \cdot 10^{-6}$ окиси урана на грамм породы, диориты $200 \cdot 10^{-6}$, базальты – $190 \cdot 10^{-6}$ и т.д. Другие определения дают меньшие цифры. Правда, числа Стретта вызывают возражения, так как допустимо, что важной причиной радиоактивности пород является не уран, а торий (радиоторий). Но эти возражения едва ли отвечают действительности⁸⁷. Притом, уран удалось найти в породах не только электрическим путем, но и химически, например, в трахитовых туфах около Антикали в Кампании⁸⁸ или гранитах Монтекресто⁸⁹. К тому же не только массивные породы, но и все продукты вулканов особенно туфы, сильно радиоактивны⁹⁰. Отсюда следует, что или массивные породы должны содержать в своем составе какие-нибудь из вышеуказанных первичных минералов урана, до сих пор ускользающие от нашего наблюдения или что уран находится в них в других формах, отличных от этих минералов – в формах ли растворенной или меха-

⁸³ См. сводку у *Sterrett*. *Miner. resources of Un. St.* 1907. H.W., p. 792.

⁸⁴ О термине «минеральное тело» см. *В. Вернадский*. *Минералогия*. I. 3 изд. М., 1910, стр. 23 сл.

⁸⁵ *F. Sandberger*. *Studien ub. Ergange*. II. Weish. 1885, p. 178, 208, 227.

⁸⁶ Зандбергер считал их первичными минералами, первыми выделениями в магме, аналогично рутилу, циркону и т.д. Бек (*R. Beck*. *Lehre v.d. Erzlagertst.* 3-te Aufl. I.B. 1909, p. 441) не сомневается в их позднейшем происхождении инфильтрацией урановых растворов, так как порода взята вблизи жил, содержащих уран. Этому взгляду Бека противоречит, однако, указанное Зандбергером нахождение аналогичных микролитов в слюде.

⁸⁷ *A. Gockel*. *Jahrbuc d. Radioact.* VII. L. 1910, 503 сл. Наблюдения Вейссенбергера, обратно, указывают на преобладание именно радия, а не радиотория. *Weissenberger*. *Oesterr. Chem. Zig*. XV. 1912. 143.

⁸⁸ *R. Nasini e M. Levi*. *Gazzetta chim. ital.* XXXVIII. R. 1908, p. 198 (ан. Ф. Аджено).

⁸⁹ *R. Nasini e F. Ageno*. *Atti. d. Ac. d. Line.* (5). XXI. R. 1912, p. 689.

⁹⁰ *R. Nasini e M. Levi*. *Rendiconti d. Accad. d. Linei*. XV. 2. R. 1906, p. 301 сл. *O. Scarpa*. *ib.* XVI. I. R. 1907, p. 50.

нической подмеси его соединений с каким-нибудь другим минералом или в виде микрокосмической смеси.

Некоторым указанием для выяснения этого вопроса может служить изучение минералов, заключающих, как примесь, небольшие количества урана. Почти все эти минералы являются для урана первичными. Так в небольшом количестве уран наблюдался в следующих группах минералов: в силикатах (торит-оранжит до 1,6% U_2O_3 – может быть находится всегда, церит следы?, кариоцерит – следы?, иттриалит 1,6% U_3O_8), алюмосиликатах (циннвальдит, железистый циннвальдит, протолиитонит-следы?)⁹¹, цирконосиликатах (мелакон до 0,3% U_3O_8 ⁹², церосиликатах⁹³ (ортит – следы)⁹⁴, танталатах (ниобатах) (фергюсониты – почти всегда? – до 6,2% UO_2 ⁹⁵, кохелиты до 0,4%, синолит – 3,5%, микролит – 1,6, колумбит – до 0,5, торит – до 1,6%), иттро(церио)-танталатах (ниобатах) (иттротанталит до 1,5, гьельмит до 5%), титано-иттро(церио)-танталатах (пироклор до 0,8)⁹⁶, прайорит – 0,6%, эшинит – до 4,5⁹⁷, цирконотитанатах (α - и β -циркелиты до 4,7%)⁹⁸, иттро(церио)-фосфатах (ксенотим до 3,5, монацит до 0,5)⁹⁹, иттро(церио)-танталатах (иттрокразит до 0,2% UO_2). Как мы видим, этот список невелик; но среди него

⁹¹ Наблюдения Зандбергера (см. *Sandberger*. N. Jahrbuch f. Min. St. 1881. I. 257. *Ego же*. Studien ub. Ergange 1882, p. 24. II. 1885, p. 71). Может быть, уран происходит от микролитов урановой смоляной руды, найденных позже Зандбергером в слюдах? Находки Зандбергером тяжелых металлов в слюдах подверглись позже серьезной критике и нахождение тяжелых металлов в слюдах объяснялось включениями сульфидов. См. литературу и возражения у *A. Stelzner*. Die Lateralsecretionstheorie u. ihre Bedeutung f. d. Prizibramer Ganggebiet. Fr. 1889 (*Berg u. Huttenm.* Jahrbuch. XXXVII). Нельзя, однако, не отметить, что спектроскопические исследования слюд областей, где нет сернистых тел (например, пегматитовых жил), ставят вновь вопрос под сомнение. По-видимому, Ag, Pb и Cu находятся в таких слюдах нередко.

⁹² *Kitchin a. Winterson* // Journal of the chem. Soc. LXXXIX. L. 1906, p. 1572. В малаконе из Ильменских гор Бородовский нашел 3,28% U_3O_8 . (См. *В. Бородовский*. Радиоактивные минералы Ильменских месторождений. СПб. 1913, с. 11. Из «Временника Палаты мер и весов»). Не вполне ясно, верно ли определение минерала, как малакон.

⁹³ В близком к ортиту цероалюмосиликате из Цейлона Черник нашел 4,81% U_3O_8 (*Г. Черник*. Известия Академии наук. СПб. 1913, с. 165).

⁹⁴ *B. Boltwood*. Philos. Magazine (6) IX. 1905, p. 608 – около 0,007% в ортите из Северной Каролины.

⁹⁵ См. *A. Lacroix*. Bulletin de la Soc. Min. Fr. XXXI. P. 1908, p. 2–3. Отт.

⁹⁶ См. *В. Бородовский*, I. с. 1913, p. 11.

⁹⁷ Эшиниты обычно считались не содержащими урана. Однако по определению Болтвуда, эшинит из Норвегии содержит 4,52% урана – см. *В. Boltwood* // Philos. Magazine (6). IX. L. 1905, p. 608. 1905, p. 608. Одновременно Стретт нашел уран в Миасском эшините. Анализ эшинита из Урала, сделанный Черником не дал урана (см. *Г. Черник* // Известия Императорской академии наук. СПб. 1912, с. 954). Определения Бородовского (*В. Бородовский*. I. с. 1913. II) дали до 0,34% U_3O_8 в ильменских эшинитах. См. ниже.

⁹⁸ См. примеч. 1.

⁹⁹ Нахождение урана в монацитах возбудило сомнения. Очевидно, в анализах монацитовых песков уран мог объясняться наблюдавшейся в них примесью минералов, содержащих уран (см. *Truchot*. Les terres rares. P. 1989, p. 21). Однако анализы Болтвуда (*В. Boltwood* // Philos. Magazine (6). IX. L. 1905, p. 608–610) доказали нахождение 0,3–0,43% урана в чистых монацитах из Бразилии, Коннектикута, Норвегии и Северной Каролины. Эти наблюдения подтверждены Фентоном (см. *R. Strutt* // Proceedings of R. Soc. LXXVI. L. 1905, p. 93). В монаците Ильменских гор *Бородовский* (1, с. 1913) нашел 1,41% U_2O_8 . Еще раньше Зербан (*F. Zerbhan*. Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXXVI. V. 1903, S. 3911) нашел в монацитах Багии и Южной Каролины 0,038–0,4% окиси урана, но его методы анализа были очень неточны.

встречаются минералы кислых массивных пород – гранитов (гнейсов) и сиенитов – циннвальдиты, ксенотимы, монациты, ториты – содержание в которых урана в связи с допустимым нахождением в массивных породах кристаллических уранатов дает нам указание на возможную первичную форму выделения остаточного урана при окончательном застывании магм. Однако характер распространенности и этих минералов – поскольку он нам теперь известен – не дает возможности объяснить только ими рассеяние урана в самых разнообразных породах, какое указывается изучением радиоактивности пород, которые являются радиоактивными и содержат уран. Приходится допустить существование для урана в породах другой формы нахождения, его рассеяния в микроскопических смесях. Прежде, однако, чем перейти к ним, остановимся на *вторичных природных соединениях* урана.

Чрезвычайно характерна для природных урановых соединений их легкая изменчивость. Соединения, очень богатые ураном, например уранаты (за исключением торинита), не находятся в россыпях, хотя, как тела тяжелые, могли бы там скопляться. В графстве Джильнин в Колорадо, где золото связано с урановыми рудами, напрасно искали его в россыпях вблизи урановых рудников. Едва ли можно объяснить это иначе, как легкой изменчивостью урановых соединений в течение геологического времени¹⁰⁰.

Эта легкая изменчивость, очевидно, указывает нам с одной стороны, на то, что урановые тела образуются при условиях, отличных от тел, какие господствуют на земной поверхности и с другой стороны, на то, что уран на земной поверхности обладает иными функциями, чем в той среде, где образуются его первичные минералы. По-видимому, во всех вторичных продуктах он входит в соединение хотя отчасти в форме основания – уранила – UO_2 .

В коре выветривания, вблизи выходов урановых руд, чрезвычайно характерна резкая подвижность урана, легко дающего из водных растворов разнообразные соединения; мы имеем среди них уранаты (богатые уранилом уранаты уранила, кальция и аммония), аморфные кремневые тела (гуммит, иттрогуммит, торгуммит, элиасит, питтинит), висмутовые тела (ураносферит), сульфаты (циппеит, ураконит, фоглианит, уранопилит, меджидиит, иоганнит, уранохальцит), фосфаты (торбернит, отенит, фричеит), арсениды (ураноспилит, цейнерит, трегерит, вальпургин, арсенуран), карбонаты (рутерфордин, либигит, ураноталлит, фоглит, шреккенгерит¹⁰¹, рандит), силикаты (уранотил, уранофан, маккинтошит). Богатство и разнообразие некоторых групп, как, например, сульфатов и карбонатов, указывает на существование в области выхода урановых руд своеобразных систем равновесия типа $H_2O-SO_3-UO_2-CaO-BaO-Cu_2O$ или соответственного ряда с CO_2 , дающих в зависимости от условий среды те или иные минералы.

Среди этих вторичных минералов урана, можно различить две группы: первые изменения начинающего процесса, большей частью коллоидные твердые тела (кремневые, арсенуран, силикаты) и кристаллические соли окончательных процессов выветривания. Тела первого рода связаны с выделением урана в виде нерастворимого соединения, на месте химической реакции;

¹⁰⁰ См. *F. Hess*. I.e. 1913, p. 55.

¹⁰¹ Шреккенгерит может быть идентичен с фоглитом или либигитом. См. *A. Ritzel*. Handbuch d. Miner., herausg. von C. Doelter. I. 1911, p. 545 сл.

тела второго рода выделены из водного раствора урановых соединений¹⁰². Однако очень характерно, что все вторичные соединения не могут вызвать концентрацию урана на земной поверхности. Они всегда находятся *вблизи* первичных отложений урана, являются результатом только первоначального изменения. И хотя кристаллические вторичные урановые минералы являются с земной точки зрения *легко растворимыми продуктами*, уносимыми текущими водами, мы не знаем, куда они уносятся, не знаем тех соединений, в которые переходит из них уран.

Он не известен в почвах, не найден в организмах, не замечен в метасоматических и других образованиях, связанных с вадозными водами. В воде океанов присутствие его доказано только электрическим путем. Точно так же его присутствие доказано только электрическим путем в морских осадках. Изредка, впрочем, и здесь прямые химические опыты дают указания на уран¹⁰³. Почти нет его определений в осадочных породах¹⁰⁴. Отрицательны были попытки найти его в осадках источников¹⁰⁵. Всюду здесь мы имеем скорее указания на рассеяние урана в земной коре, чем на его концентрацию. Может быть такой концентрацией является его выделение в песчаниках и известняках в связи с циркуляцией вод – хотя такое объяснение вызывает большие сомнения и выделяемые ванадаты и фосфаты связаны, по-видимому, как мы видели, с более глубинными процессами, с тектоническими трещинами.

Мы знаем сейчас только один процесс *концентрации* рассеянного урана, выведенного из своих первичных соединений на земной поверхности. Концентрация эта производится *углистыми телами*, главным образом остатками организмов. Впервые на этот процесс обратил внимание Норденшильд; он указал на битуминозный продукт кембрийских кварцевых сланцев (так называемый кольм) Вестроготи и Нерикэ, как на источник урана. Здесь находится до 3% окиси урана в золе угля¹⁰⁶. Исследование других углистых веществ из других мест Швеции подтвердило нахождение в них урана¹⁰⁷. Позже Обальский указал 2,56% окиси урана в золе (7,25% угля) битуминозного угля около залива Меррея в Канаде. В связи с карнотитом находится нередко углистое вещество и в Америке. Отенит концентрируется в торфяниках Мадагаскара (около Антсирабэ)¹⁰⁸.

¹⁰² О выветривании урановых тел см. *Foullon*. Jahrbuch d. geol. Reichsanst. XXXII. W. 1883, p. 1. сл.. *W. Marckwald*. Landw. Jahrbucher. XXXVIII. Erg. V. B. 1909, p. 423.

¹⁰³ *J. Joly*. Radioactivity a. geologie. L. 1909, p. 55.

¹⁰⁴ Для песчаников, связанных с месторождениями карнотита в Placerville в Колорадо, см. *W. Hillebrand*. Bulletin of U. St. Geol. Survey. № 265, W. 1905, p. 20. Другие данные песчаников Колорадо см. *R. Moore a K. Kithil* A prelim. report on Uranium, Radium a. Vanadium. W. 1913, p. 31. Для сланцев Пеннсилвании, связанных с месторождениями карнотита (0,002% UO_3) см. *E. Wherry*. Americ. Journal of Sc. (4) XXXIII. № 11. 1912, p. 579.

¹⁰⁵ См. *J. Stërba*. Jahrbuch d. Radioact. VIII. L. 1911, p. 33 (тут приведена и литература).

¹⁰⁶ *A. Nordenskiöld*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. CXX. P. 1895, p. 859. *Его же*. Quart. Journ. of geol. Soc. LV1. L. 1900, p. 527, *Winkler*. Oefversigt af Vet. Akad. Forhandl. St. 1901, p. 509 сл. Стрэтт (*Strutt*. Proceedings of R. Soc. LXXVI. L. 1905, p. 93) дает для кольма 0,38% окиси урана. Ср. *Landin*. Arkiv. f. Kemi. II. № 2. St. 1905. II. *Sjogren*. ib II. № 4. St. 1905 (лит.). Из анализов Ландина Круш вычисляет для кольма 0,4% U_2O_8 . См. *P. Krusch*. Zeitschrift f. prakt. Geologie. XIX. S. 1901, p. 88.

¹⁰⁷ *A. Nordenskiöld*. Oefversigt af Sv. Ak. Forhandl. S. 1901, p. 505.

¹⁰⁸ *A. Lacroix*. Mineral, de la France. V. P. 1913, p. 8–9. *D. Levat*. Richesses miner. de Madagascar. P. 1912, p. 204 сл.

Эта концентрация урана углистыми веществами заслуживает самого серьезного внимания, так как указывает нам на своеобразную роль органического вещества на земной поверхности¹⁰⁹. Причины явления могут быть выяснены лишь опытным путем.

Но, по-видимому, эта концентрация урана на земной поверхности оказывается ничтожной по сравнению с его рассеянием и не дает нигде богатых скоплений соединений урана. Кроме урановых фосфатов в Мадагаскаре характер химических соединений урана в углистых веществах нам неясен.

Гораздо более важную роль играют в коре выветривания процессы *рассеяния урана*. Следы урана находятся всюду на земной поверхности. Исследование радиоактивности открывает почти в каждом случае, который подвергается исследованию. Получается впечатление, как будто уран может быть открыт всюду в земной коре, если только будут достаточно уточнены методы нашего исследования¹¹⁰.

Правда, уран открыт только электрическими методами, но едва ли можно считать их менее точными, чем обычные химические приемы его определения.

Этими методами Стретт¹¹¹, например, находит на 100 граммов вещества следующие количества окиси урана:

Свинцовый блеск, Nenthead, Кумберланд	9,0–10 ⁻⁶	грамм
Цинковая обманка, Minerva Mine, Denbigh	70,0 · 10 ⁻⁶	»
Касситерит, С-г Ауствель	390,0 · 10 ⁻⁶	»

Окись урана найдена этим путем в антимонитах, борнитах, сфалеритах, графите, баритах, кальцитах, целестинах и т.д. В каком состоянии находится здесь уран? Чем обуславливается его нахождение.

Можно высказать две гипотезы: или уран механически включен в эти тела в виде пылеобразно захваченных своих соединений, или, аналогично другим элементам, он находится в них в виде особых твердых растворов, названных мной микроскопическими смесями¹¹².

В первом случае, пылеобразные частицы, столь мелкие, что позволяют открывать любой элемент в любом теле на земной поверхности, придают средам, их заключающим, свойства твердых растворов и едва ли во многих случаях будут чем отличаться от микроскопических смесей¹¹³. А в этом последнем случае мы имеем дело с тончайшим рассеянием элементов, не подчиняющимся законом изоморфных рядов и чрезвычайно схожими с явлениями диффузии. Очень возможно, что такой тонко рассеянный уран находится в микроскопических смесях в состоянии аналогичным ионам растворов.

¹⁰⁹ Ср. замечания Гиллебранда у *H. Gale*. I. с. 116. *В. Вернадский*. О радиоактивных рудах земной коры. М., 1912, с. 13. Прямые определения Ra и Th в углях (до $8,8 \cdot 10^{-12}$ Ra на грамм и до $3 \cdot 10^{-5}$ Th) см. *C. Maurel et A. Lepape*. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. CLIII. P. 1914, p. 604. *S. J. Lloyd a. J. Cunningham* // *Americ. Chem. Journal*. L. Bait. 1913, p. 47 сл. (Алабама).

¹¹⁰ Ср. Любопытные наблюдения Стретта (*R. Strutt*. Proceedings of R. Soc. LXXVIII. L. 1906, p. 151 сл. LXXX. L. 1908, p. 580 сл.).

¹¹¹ *R. Sturt*. I. с. 1908, p. 583 сл. Ср. наблюдения над минералами еще у *G. Meyer*. Berichte d. naturf. Ges. in Freiburg i. B. XX. Naumb. 1913, p. 2.

¹¹² См. *В. Вернадский*. Парагенезис химических элементов в земной коре. М., 1910 (Дневник XIII Съезда ест., с. 81). *Его же* // Известия Акад. Наук. 11. 1914, с. 997 сл.

¹¹³ Нельзя, однако, не заметить, что редкость урановых минералов в россыпях говорит против их рассеяния в виде пыли.

Микроскопические смеси изучены еще менее смесей изоморфных. Но нельзя думать, что элементы собирались этим путем одинаково во всех веществах; по-видимому, есть какие-то закономерности их нахождения. В частности, по отношению к урану, характерно, что в массивных породах уран рассеян в соединениях содержащих Zr, Ti, P, [Ce–Y] – в ортите, апатите, цирконе, эвдиалите, титаните, биотите¹¹⁴. Этот комплекс элементов не подходит под изоморфные ряды, известные для урана. Нельзя не отметить его сходства с элементами, парагенетически характерными для тория¹¹⁵.

Как бы ни объяснили в конце концов эти явления, все же останется неизменным факт особого рассеяния урановых соединений в коре выветривания и отсутствия в ней каких бы то ни было минеральных форм, в которых бы вновь собирался уран в заметном количестве. Минералы урана осадочного происхождения, не связанные непосредственно с выветриванием его первичных тел, нам не известны; может быть их нет вовсе и уран способен давать в земной коре соединения лишь в процессах, связанных с магмами.

Как видим, вполне выяснить историю урана в земной коре мы не можем. Но все же из этих обрывков нашего знания ясно то далеко не безразличное участие, какое уран играет в истории химических процессов земли. И если мы примем сверх того во внимание, что атомы урана, где бы они не находились, являются источниками энергии, производящей разнообразные изменения в земной коре, то для нас выступит еще резче значение изучения минералогии урана. В работах Джоли¹¹⁶, Стретта¹¹⁷, Соколова¹¹⁸, Лиса¹¹⁹, Чемберлина¹²⁰, Холмса¹²¹, Гамберга¹²², и других, не раз выяснялось геологическое значение распределения в земной коре урана и элементов его разложения, главным образом радия. Но особый характер урановых соединений – а следовательно, и значение изменения их концентраций в земной коре – должен отражаться не только на процессах геологических. Он должен проявляться и в данных минералогии.

До сих пор нам известен только один источник энергии, вызывавший процессы образования минералов; это была энергия Солнца. В радиоактивных элементах мы встречаемся впервые с другим, независимым от Солнца, источником энергии, а следовательно, и с новым двигателем процессов образования минералов. Поэтому изучение распространения радиоактивных минералов, главным образом соединений урана и тория, концентрации и изменения их в земной коре является задачей огромного научного интереса и насущного

¹¹⁴ R.J. Strutt. Proceedings of the R. Soc. LXXVIII. L. 1906, p. 152. M. Bamberger. Sitzungberichte d. Wien. Akad. CXVII. 2^a. W. 1908, p. 1064. G. Gallo. Rendicondi d. Acad. d. Lincei. XVII. 2. R. 1908, p. 204. J.B. Waters. Phil. Magaz. XVIII. L. 1909, p. 678. XIX. L. 1910, p. 903. A. Gockel. Jahrbuch f. Rad. VII. L. 1910, p. 526. A. Flecker. Phil. Mag. (6). XXI. L. 1911, p. 105. 770.

¹¹⁵ Может быть, это связано с тем, что радиоактивность, приписываемая урану в действительности зависит от радиотория. Гоккель считает особенно ортит и циркон связанными с радиоторием, а не с радием.

¹¹⁶ J. Joly. Radioactivity a. geology. L. 1909, p. 101. *Ego же*. Ph. Magazine. XXII. L. 1911. 370 сл.

¹¹⁷ R.J. Strutt. Proceedings of R. Soc. LXXVII, L. 1906, p. 472; LXXX, L. 1908.

¹¹⁸ А.Н. Соколов. Дневник XIII Съезда русск. естествоиспытателей и врачей. М., 1910.

¹¹⁹ Ch. Less. Proceedings of R. Soc. (A). LXXXIII. L. 1910, p. 339.

¹²⁰ T. Chamberlin. Journal of geol. XIX. Ch. 1911, p. 678 сл.

¹²¹ A. Holmes. The Age of the Earth. L. 1913.

¹²² A. Hamberg. Geol. For. i Stockh. Forhandlingar. St. 1914, p. 69 сл.

значения. Работы физиков определили давно сколько граммкалорий дает в год грамм радия, тория или урана. Для радия это число равно около 113 граммкалорий в час на грамм¹²³. Это число огромно по сравнению с числом для тория или урана¹²⁴. Однако в земной коре количество, почти одинаковое, урана и тория огромно по сравнению с радием. Как мы видели, ничто не говорит против того, чтобы Ra был помещен в X-ю декаду элементов по распространенности; уран же и тор каждый могут быть помещены по весу в V декаду, т.е. уран и тор каждый составляет около 0,01% по весу земной коры (максимум), тогда как радий составляет всего 0,0000001% (может быть, минимум). Если принять во внимание коэффициент распространенности, в земной коре граммов урана по сравнению с граммами радия, то окажется, что количество тепловой энергии, даваемой земной коре радием, будет лишь в $2\frac{1}{3}$ раз больше количества той энергии, которую дает Земле находящийся в ней уран, несмотря на то, что грамм радия дает в 2 357 717 раз больше граммкалорий, чем грамм урана. Очевидно, следовательно, скопления урана должны оказывать огромное влияние на химические процессы Земли. Каждый урановый минерал является нагревателем, температура его выше температуры окружающего пространства¹²⁵ и испускаемое им тепло расходуется на земные процессы. Общее же количество тепловой энергии, которое в год земная кора получает одновременно от урана и тора больше или почти равно той тепловой энергии, которую дает радий, причем тепловая энергия тория количественно приближается к тепловой энергии радия.

Мы знаем, какие явления могут быть приписаны энергии радия. С ней связывают геологические процессы огромной важности, как, например, образование гор, движение континентов и т.д. Все, что в геологии относилось еще недавно к внутренней теплоте Земли, оставшейся от космических периодов ее истории, – сейчас может быть объясняемо энергией радиоактивных тел.

Неудивительно поэтому, что на каждом шагу мы видим разнообразные проявления свойств урановых минералов как носителей энергии.

Это видно, например, при выветривании первичных минералов урана. Было уже указано, что продукты выветривания первичных урановых минералов принадлежит к сложным системам равновесия (с H_2O , SO_3 , CO_2 , CaO , Cu_2O). Такие системы в земной коре образуются только тогда, когда внешняя энергия системы, на счет которой идет химический процесс, может резко меняться (таковы, например, магматические застывания, системы солей на земной поверхности, связанные с испарением водных растворов). В случае урановых соединений никаких внешних изменений энергии не заметно. Приходится искать причину образования сложной химической системы в изме-

¹²³ Лучшие измерения (1904–1912) колеблются между 105–132 граммкалориями. См. *A. Holmes. The age of the earth.* L. 1913, p. 101.

¹²⁴ Определения здесь не очень ясны. Лучшие определения дают указания, что тонна урана дает в час (в радиоактивном равновесии) 77 калорий, а тонна тора 29 калорий (*A. Holmes. I. c.* 1913. 116).

¹²⁵ Для урановой смоляной руды см. измерения у *H. Poole. Philos. Magazine.* (6). XIX. L. 1910, p. 326. *Его же, ib.* XXI. L. 1911, p. 61. В час на грамм выделяется $6,95 \cdot 10^{-5}$ калорий. Любопытно, что в ториевых минералах выделение тепла не соответствует количеству тора – так, например, оранжит из Арендала выделяет тепла во много раз более, чем это следует из содержания тора. Вопрос не ясен. См. *H. Poole, ib.* XXIII. L. 1912, p. 183.

нении внутренней энергии урановых минералов, связанном с атомами радия и урана, с их распадом.

Другим примером может служить история месторождений карнотита и тюмунита. Это первичные ванадаты уранила, ибо для них неизвестны исходные ванадиевые соединения. Для ванадия мы не знаем в природе только один тип первичных соединений – это реальные продукты V_2O_3 , главным образом ванадиосиликаты. Только в коре выветривания, под влиянием кислорода воздуха, соединения V_2O_3 переходят в ванадаты, в соединения V_2O_5 , которые, таким образом, всегда вторичны. Единственным исключением из этого правила являются ванадаты уранила. Природные ванадаты уранила, как мы видели, наблюдаются при условиях, при которых для ванадия они являются первичными. И едва можно сейчас видеть иную причину резкого окисления V_2O_3 в этих месторождениях, как в дезагрегации атомов урана и в атомной энергии его и радия. Тем более, что ванадаты этого типа образуются и в резко восстановительной среде (в связи с органическими веществами).

Нельзя не отметить еще одного явления в парагенезисе некоторых – а может быть и всех – урановых минералов, поражающего всякого минералога. В этих месторождениях мы имеем чрезвычайно запутанную и сложную смесь соединений, среди которых очень трудно выделять отдельные минералы. Иногда это выделение кажется невозможным, как например, для месторождений карнотита, где многолетние работы американских минералогов пока не привели к ясным результатам. То же самое наблюдается для залежей тюмунита и других ванадатов Ферганы. Подобного рода явления наблюдаются в природе исключительно там, где резко и постоянно меняется энергия, на счет которой идет химический процесс – например, в среде богатой организмы (в почвах и глинах), в последних стадиях магматического процесса и т.д. То же самое наблюдается и всюду в месторождениях соединений урана. Такое изменение энергии в месторождениях урановых минералов может быть связано лишь с распределением урана, с его перемещением при химических процессах, с тем, что он сам по себе является носителем энергии. Другой причины мы сейчас не видим.

Вероятно, с тем же самым явлением – может быть, в частности, с нагреванием – связана любопытная морфологическая особенность нахождения урановых (и ториевых) минералов в природе, давно, вероятно, замеченная минералогами, но которая не обратила на себя должного внимания. Гидден, описывая пегматиты в Barringer Hill, в графстве Лано в Техасе, указал, что вокруг значительных включений радиоактивных минералов в пегматитах наблюдаются большие лучи, как бы трещины. Он дал превосходные фотографии таких больших радиаций, не давая им объяснений, но связывая их с радиоактивностью¹²⁶. Это явление, указанное Гидденом, оказывается гораздо более обычным, чем он думал. В малом виде оно бросается в глаза всякому исследователю и не раз должно быть было указываемо, так например, оно отмечено, для эшинитов Ильменских гор еще в 1882 году Мельниковым¹²⁷. Сколько мне ни приходилось видеть включений радиоактивных минералов –

¹²⁶ Одновременно он указал на влияние этих тел на здоровье рабочих и исследователей, см. *W. Hidden // Amer. Journal of Sc. (4). XIX. N.H. 1905, p. 432.*

¹²⁷ *М. Мельников // Горный журнал. СПб. 1882. 1, с. 94.*

самарскитов, монацитов, эшинитов, малаконов, некоторых ортитов, эвксенитов, бреггеритов и т.д. – всюду можно заметить вокруг них неправильную реакцию – деформацию окружающей природы, какой бы состав ее ни был. Вокруг каждого такого минерала мы имеем трещины во включающем его теле (кварц, полевой шпат, слюда и проч.), другую окраску этого тела, отчасти связанную с химическим изменением радиоактивного вещества и т.д. Едва ли можно сомневаться, что причиной этого является истечение энергии – в геологическое время – из радиоактивного минерала, главным образом выделение им тепла. Вопрос этот заслуживает серьезного внимания, но здесь не может быть дальше описываем.

5. ТОРИЙ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Во многом отлична от урана земная история тория. Она менее изучена, как вообще менее известна нам история этого химического элемента, инертного и загадочного по своим реакциям. Все еще не исключена возможность, как упомянуто выше, что наш теперешний торий является смесью химических элементов и может быть этим объясняется неясность его химической реакции¹²⁸.

Количество тория в общей массе земной коры было исчислено Фохтом на основании близости тора к иттроцеровой группе химических элементов. Он считал, что урана на Земле меньше тора, но это его мнение основывалось на предполагаемых им условиях распространения урана. Но, как мы видели, уран несомненно более распространен, чем принималось раньше. По-видимому, тор и уран имеют очень близкую распространенность¹²⁹. К тому же сейчас выясняется, что исчисление тора на основании иттроцеровой группы дает минимальные цифры, ибо есть распространенные торовые тела, бедные иттроцеровой группой – уранаты (торианит и т.д.) силикаты (торит) и т.д. Очевидно, цифра тора тоже должна быть повышена и он должен быть передвинут по крайней мере на одну декаду от чисел Фохта, т.е. в V декаду.

Главная масса тория наблюдается в рассеянном состоянии. Количество торовых минералов невелико. *Все это первичные минералы тория.*

Среди этих тел резко выступают на первое место по сравнению с ураном силикаты, титанаты, цирконаты. Как известно, химическая природа ThO_2 до сих пор в точности не ясна. Долгое время ей по аналогии с SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 придавали характер ангидрида и считали, что ThO_2 дает с кислотными ангидридами комплексные окислы, а с основаниями соли – тораты. Но в конце концов работы Бломстранда заставили отказаться от такого объяснения, стоящего в резком противоречии с известными нам в лабораторной практике химическими свойствами окиси тория.

¹²⁸ См. С. Baskerville // Journal of the Amer. Chem. Soc. XXVI. East. 1904, p. 925 сл. (история вопроса). Alter v. Welsbach. Zeitschrift f. angew. Chemie, XIV. 1905, p. 655. Cp. J. Joly a. J. Cotter // Nature. XCII. L. 1914, p. 632. Возражения R. Meyer u. A. Gumperz. Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXXVIII. B. 1905, S. 817. G. Eberhard. ib. 826. О чрезвычайном химическом сходстве иония с торием см. B. Keetman. Ueb. d. Auffindung d. Joniums in Uranerzen. B. 1909, p. 21. Cp. R. J. Strutt // Proceedings of R. Soc. LXXVI. 1. 1905, p. 97.

¹²⁹ Любопытно, что изучение количества и характера эманаций в атмосфере указывает на количества Th и U равного порядка в поверхностных слоях земной коры. См. W. Wilson // Phil. Magazine (6). XVII. L. 1909, p. 324.

Но хотя прежнее объяснение было отброшено, отнесение окиси тория к основаниям несколько не разъясняет характера природных соединений тория: наоборот, оно ставит перед нами новые загадки. Такой загадкой является парагенезис тория в земной коре: он в огромном большинстве своих природных соединений является спутником Si, Tr, Ti, встречаясь в условиях, совершенно соответствующих изоморфизму торатов с цирконатами, силикатами, титанатами. Исключением на первый взгляд представляется его парагенезис с иттроцеровой группой элементов и иногда с ураном. Однако и здесь в природных реакциях элементы ряда Si, особенно Ti–Zn с ним схожи, ибо и они дают комплексные соединения с этими окислами¹³⁰.

Солеобразный характер природных ториевых соединений в высшей степени сомнителен и может быть этим объясняется невозможность дать для очень многих из них, при этом допущении, приемлемые формулы. А между тем мы получаем такие формулы, допуская для тора соединения, аналогичные Si–Ti–Zn, признавая кислотный характер его окиси. Может быть, выходом из этого противоречия являлась гипотеза об отличии химического характера ThO₂ при высокой температуре и высоком давлении, когда образуются торовые минералы, и при низких давлении и температуре, при каких идут реакции наших лабораторий. Очень может быть, что ThO₂ при высоком давлении и температуре является ангидридом, давая соединения, изоморфные соединения SiO₂, ThO₂, ZrO₂¹³¹ – а при низком давлении и низкой температуре она обладает свойствами основания.

Однако возможно и другое объяснение, настоятельно требующее разъяснения. Я указал уже для урана, что *все* его первичные тела, за исключением фосфатов и ванадатов, неизвестны химически даже в своей эмпирической формуле. То же самое и в не меньшей степени относится и к тору. И очень вероятно, что мы имеем объяснение этому в том, что старые понятия о солях, основаниях и ангидридах не имеют себе места по отношению к этим соединениям, а функции торовых (и урановых) природных соединений, иные. Решить вопрос может лишь опыт.

Как бы то ни было, в природе мы встречаем Th, с одной стороны, в связи с соединениями Zn–Si–Ti, с другой – с соединениями [Y]–[Ce] элементов и урана. Нам известно сейчас около 34 природных соединений тория, частью редких и малоизученных минералов¹³². Это будут силикаты (торит, оранжит, ураноторит, торгуммит, кальцитоторит, маккинтошит, шильбарит), церо¹³³-силикаты (эвкразит, фреялит, иттриалит, альвит), фосфатосиликаты (ауэрлит), очень сложные, содержащие В, Та, [Y], Р силикаты (степструпин, кариоцерит, меланоцерит), церо¹³³-цирконосилкаты (наэгит), цирконосилкаты (так называемые циртолиты¹³⁴,

¹³⁰ Уже указывалось, что для урана возможен изоморфизм с Si, в виде UO₂, аналогично SiO₂, ThO₂ и т.д. То же самое вполне допустимо для церия – в виде CeO₂.

¹³¹ Ср. В. Вернадский. Парагенезис химических элементов в земной коре. М., 1910. (Дневник XIII Съезда..., с. 84 сл.).

¹³² Это число больше, так как, может быть, и ксенотимы (подобно монацитам) почти всегда содержат тор.

¹³³ Соответственно иттро-.

¹³⁴ Циртолит из графства Дано в Техасе содержит, по Стретту, (*R.J. Strutt. Proceedings of R. Soc. Ser. A. LXXV. L. 1905, p. 95*), 5,50% ThO₂.

тахиафальтит), тантало¹³⁵-церо¹³³-силикаты (виикит, лоранскит¹³⁶), церо¹³³-титанаты (иттрокразит), цирконотитанаты (разные циркелиты), тантало¹³⁵-церо¹³³-титанаты (бломстрандин, эшинит), уранаты (настуран, бреггерит, кле-вейт, нивенит, α - β -торианиты), танталаты¹³⁷ (синилит¹³⁸), оксифтороцеривые¹³⁹ минералы (бастнезит, тизонит), фосфаты (монацит¹⁴⁰). Среди этих, большей частью редких, минералов, мы наблюдаем в подавляющем случае минералы пегматитовых жил. Лишь торит-оранжит, монацит, торианит входят в состав гранитных массивных пород, а немногие, не очень характерные аморфные ми-нералы – настураны, торогуммиты, кальциоториты – наблюдается в конкреци-онных жилах, причем для разностей, богатых тором, такое их нахождение не может считаться прочно установленным.

Гораздо большее количество тора сосредоточено в природе, однако, не в этих самостоятельных ториевых минералах. Главная его масса находится в виде какой-то примеси в других телах: среди них наблюдаются характер-ные первичные минералы массивных пород. Тор известен по крайней мере в 29 различных минералах. Среди этих минералов находятся такие сложнейшие комплексные тела, как тротомит (О– 9,6% ThO₂), затем мы имеем силикаты (гуммит–2–3%¹⁴¹, уранотил–3,5%), иттро¹⁴²-силикаты (гадолинит 0,4–0,6%, ор-тит – сл. – 3,5%, эрдманнит – до 10%, роуландит – 0,6%, гелландит – 0,6%), цирконосиликаты (малакон 2,1¹⁴³, циркон 0,3), титаносиликаты (эвколиттита-нит – 0,2), титано¹⁴⁴-иттро¹⁴²-силикаты (мозандрито 0,4, джон-струпин – 0,8%), бороиттро¹⁴²-силикаты (капеллининит – 0,8), фосфато-иттро¹⁴²-силикаты (эрицит – 3,3), цирконотитанаты (циркелит, богатый ураном – 0,2)¹⁴⁵, иттро¹⁴²-танталаты¹⁴⁶ (иттро-танталит – 0,4¹⁴², фергюсонит – 3,3 самарскит 1,7–6,1, по-ликраз-эвксениты 0,6–3,5, мариньякит 0,2, плюмбониобит – 0,1%)¹⁴⁷, танта-латы¹⁴⁶, (пирохлор – 0,4–4,5), иттро¹⁴⁹-тантало¹⁴⁸-титанаты (полимигнит 3,9), иттро¹⁴⁹-титанаты (чевкинит 0,8, цертитанит 0,7, коппит – сл.), иттро¹⁴⁹-цирко-наты (кохелит 1,2%), иттро¹⁴⁹-фосфаты (ксенотим сл. – 3,3), иттро¹⁴⁸-карбона-ты (анкилит 0,2, кордилит 0,3%), вольфраматы (вольфрамит – сл.)¹⁵⁰.

¹³⁵ Соответственно ниобо-.

¹³⁶ О составе их см. *S. Bargstrom // Geol. Fur. i Stockh. Forhandlingar. XXXIL. St. 1910, p. 1541.*

¹³⁷ Соответственно ниобаты.

¹³⁸ По *Стремму (Strutt. I. c. 1905, p. 95).*

¹³⁹ Соответственно иттро-.

¹⁴⁰ В монаците тор не связан с кремнием. См. *O. Kreess u. F. Metger // Journal of Americ. Chem. Soc. XXXI. 1909, p. 640.* Вероятно, все монациты содержат тор или их торовая разность должна быть отделена в особый минерал.

¹⁴¹ *B. Boltwood // Am. Journal of Sc. (4) XX, N.H. 1905, p. 264.*

¹⁴² Соответственно – церо-.

¹⁴³ *R.J. Strutt // Chem. News. XCI. L. 1905, p. 299.* В малаконе из Ильменских гор *Бородовский* нашел 16,29% ThO₂. (См. *В. Бородовский. I. c. 1913, стр. 11).* Это определение требует настоящей проверки, так как принадлежность анализируемого минерала к малакону вызывает сомнения.

¹⁴⁴ Соответственно – цирконо-.

¹⁴⁵ *G. Blake a. G. Sith // Miner. Magazine. XVI. L. 1913, p. 312–313.*

¹⁴⁶ Соответственно – ниобаты.

¹⁴⁷ *O. Hauser u. L. Ficnkh // Berichte d. deutsch. chem. Ges. XLII. B. 1909. 2270.*

¹⁴⁸ Соответственно ниобаты.

¹⁴⁹ Соответственно церо-.

¹⁵⁰ Следы его найдены в вольфрамите из Рудных гор. См. *R. Meyer // Zeitschrift f. anorgan. Chemie. LX. L. 1908, p. 151. R. Meyer u. H. Winter; ib. LXVII, 1910, p. 400.*

Огромное большинство этих тел связано с пегматитовыми жилами: однако среди них есть и обычные и распространенные минералы, входящие в состав кислых массивных пород, гранитовых, сиенитовых, фоянитовых и т.д. – ортиты, ксенотимы, титаниты, мозандриты, цирконы – ясно указывающие на выделение тира в магматитовых жил; в этих последних случаях мы имеем дело с минералами первых генераций застывающей магмы.

Из нахождения тория в кислых массивных породах было бы, однако, ошибочным делать заключение о нахождении его только в древних породах земной коры, как это иногда предполагается¹⁵¹: кислые породы, несущие эти минералы, разного возраста и, очевидно, процесс их образования идет и в наше время. Радиоактивны одинаково, как граниты древние, так и новые, например третичные¹⁵².

Еще недавно торий считался редчайшим телом. В 1870-х годах казалось невозможным получить несколько сот граммов окиси тория¹⁵³.

Мы переживали для тория то, что мы теперь видим для радия. Тор был открыт в 1829 г.: только через 47 [лет] были открыты первые более богатые залежи его соединений Норденшильдом. Еще в 1894 году кило нитрата тория стоило 2000 марок, в 1899 г. цена его пала до 30 марок, а сейчас держится около 19 марок¹⁵⁴. Россыпи ториевого минерала, монацита, занимают местами огромные площади. Так, площадь заявок на них в Северо-Американских Соединенных Штатах, в Северной и Южной Каролинах, охватывает 3500 квадр. миль¹⁵⁵. Еще больше россыпи Бразилии главным образом вдоль берегов Атлантического океана, откуда только в 1906–1907 годах добыто 4351 метр, тонны монацита¹⁵⁶. Ежегодная потребность в монацитовом песке превышает 3300 тонн¹⁵⁷. Монациты содержат разное количество тория: в исключительных россыпях процент окиси тория доходит до 6,6%¹⁵⁸.

Хотя, таким образом, торий является редким элементом и мы знаем его первичные соединения, дальнейшая история ториевых тел в земной коре для нас совершенно загадочна. Что делается дальше с ториевыми соединениями? Как они выветриваются на земной поверхности? До сих пор не найдено ни одного вторичного ториевого минерала. Отчего же, не давая никаких легко растворимых и переносимых водою соединений, торий находится всюду на земной поверхности?

Всюду в атмосфере наблюдаются ториевые эманации, излучающиеся из ториевых соединений. Эти эманации существуют только несколько минут, а между тем их существование в атмосфере может быть доказано всегда в любой момент¹⁵⁹.

¹⁵¹ См., например, *Etard. Traite de chemie*, publ. par H. Moissan. III. P. 1904, p. 862.

¹⁵² См., например, *J. Waters // Philos. Magazine*. XIX. L. 1910, p. 903.

¹⁵³ *A.E. Nordenskiold // Quart. Journal of geol. Soc.* LVI. L. 1900, p. 525.

¹⁵⁴ *R. Bohm. Die Verwendung d. sell. Erden*. L. 1913, p. 2–4.

¹⁵⁵ *D.B. Sterrett. Miner. resources of the Un. States*. II. W, 1908, p. 787 сл. (и литер.). Эти россыпи сейчас не работают, так как их вытеснили бразильские.

¹⁵⁶ *D.B. Sterrett*. i. c. 1908, p. 791.

¹⁵⁷ *R. Bohm*. I. c. 1913, p. 2–4.

¹⁵⁸ *H.B.C. Nitze // Chem. News*. LXXI. L. 1895, p. 181.

¹⁵⁹ Ср., например, сводку и наблюдения у *R. Kurz. Radium, Thorium u. Actinium in d. Atmosphaere*. Munchen, 1909 (*Abhandl. Bayer. Acad.* XXV). Ср. *B. Вернадский*. Опыт описательной минералогии. I. СПб., 1913, стр. 699.

Тор найден, соответственно с этим, всюду и в твердой оболочке нашей планеты. Правда, он доказан в ней до сих пор только электрическим путем¹⁶⁰ – но точность этих определений едва ли может возбуждать сомнения. Он найден во всех почти породах – массивных и осадочных¹⁶¹. В гранитах и сиенитах получены числа (2,1–8,3 · 10⁻⁵ граммов тора на грамм породы), превышающая во много раз находящийся в этих породах радий. Точно так же он всюду распространен в осадочных породах, причем его меньше в известняках¹⁶² и больше в глинистых отложениях¹⁶³. В почве он концентрируется в больших количествах сравнительно с окружающими породами¹⁶⁴. Он выпадает всюду, где сосредоточиваются продукты поверхностных реакций, собирается в разнообразных железных рудах, сидеритах, сферосидеритах, лимонитах, гематитах, где найдены количества его на 100 граммов породы, равные 1,7–39,5 · 10⁻⁴ граммов¹⁶⁵. Редки и случайны отложения, где тора не оказалось, напр., в некоторых осадках Йеллоустонских гейзеров¹⁶⁶. Наконец, соли тория находятся и в водах источников¹⁶⁷.

Как указывалось, тором, а не радием некоторые исследователи пытались объяснить всю или главную радиоактивность горных пород.

В поверхностной пленке земной коры тор может находиться в двояком виде: или в виде микроскопически мелких, неразрешенных, первичных минералов, механически захваченных поверхностными образованиями, или в виде особых твердых растворов (вероятно, микроскопических смесей) в разнообразных веществах земной поверхности. Нахождение его в железных рудах и особенно его в морской воде¹⁶⁸ заставляют отклоняться к этому последнему воззрению. Собираясь в этой или иной форме в поверхностной пленке земной коры, тор частью разлагается, переходит в торовые эманации. Что с ними дальше делается? Является ли разложение тора формой выветривания его соединений в земной коре? Отсутствуют ли для него здесь другие формы соединений?

На эти вопросы мы дать ответ не умеем. Как для урана, так и для тора, мы можем лишь констатировать огромные проблемы нашего знания и в то же время тесную связь изучения этих соединений с разнообразными общими вопросами химического и минералогического характера. Уже поэтому одному, всякое систематическое наследование торовых и урановых соединений земной

¹⁶⁰ Химические следы тора найдены в осадках источников Теплиц-Шенау – *J. Sterba* // *Jahrbuch d. Rad.* VIII. 1. 1911, p. 29 сл.

¹⁶¹ О рассеянии тора см. *G.A. Blanc* // *Philos. Magazine* (6). XVII. L. 1909, p. 146. *Ego же.* *Rendiconti d. Accad. d. Lincei* (5). XVIII. 1. R. 1909, p. 245. *J. Joly* // *Philos. Magazine* (6). XVII. 1., 1909, p. 764. XVIII. L. 1909, p. 140. XX. L. 1910, p. 125, 353. *A.L. Fletcher*, *ib.* XX. L. 1910, p. 36 сл. *A. Gockel.* *Jahrbuch d. Rad.* VII. L. 1910. 487 сл.

¹⁶² *J. Joly.* I. c. 1910, p. 127. *P. Viereck.* *Ueb. d. Radioactivitat ein. Gesteinsarte.* Halle. 1910, p. 37.

¹⁶³ При выветривании порфиров количество тора увеличивается пропорционально увеличению алюминия. *P. Viereck.* I. c. 1910, p. 35.

¹⁶⁴ *G.A. Blanc.* *Rendiconti d. Accad. d. Lincei* (5). XVII. R. 1908, p. 101. Обратное наблюдение Фирека, см. *P. Viereck.* I. 1910, p. 29.

¹⁶⁵ *R.J. Strut* // *Proceedings of R. Soc.* LXXXIII. A.L. 1909, p. 97.

¹⁶⁶ *H. Schlundt* и *R. Moore* // *Bulletin of U. St Geol. Survey.* N. 395. W. 1909, p. 21.

¹⁶⁷ *В. Вернадский*, I. c. 1. 1913, с. 696. *Л. Бертенсон.* Радиоактивность вод и грязей. СПб., 1914.

¹⁶⁸ *J. Joly.* I.c. XVII. 1909, p. 761.

коры, хотя бы оно привело к отрицательным результатам в смысле нахождения в пределах Российской Империи богатых месторождений радиоактивных тел – само по себе ценно, обещает дать научно интересные результаты.

6. РАДИЙ И ЕГО АНАЛОГИ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Если таковы наши знания для химически более изученных элементов, каковы уран и тор, то совершенно понятно, что наши знания об истории в земной коре более редких радиоактивных тел – актиния, эманации полония, иония, радия и т.д. – еще более ничтожны. Все же можно отметить некоторые характерные черты их истории: их необычайную распространенность, тончайшее *рассеяние* на земной поверхности, их неизменное нахождение в минералах, содержащих тор и уран, разложением которых они произошли.

Едва ли можно сомневаться, что чрезвычайное рассеяние сильно радиоактивных элементов, отсутствие в земной коре каких бы то ни было их соединений как раз и является объяснением трудности практического получения их в количествах, нужных человеку. Человек здесь вынужден выполнять работу, противоречащую природному процессу. А такая работа всегда стоит много энергии, следовательно, много денег.

Несомненно, такое тончайшее рассеяние богатых эманаций, сильно радиоактивных тел в земной коре, не является случайностью. Оно находится в теснейшей связи со всей историей Земли, и едва ли может быть какая бы то ни было надежда когда-нибудь найти на Земле россыпи соединений радия или значительные свободные выделения его солей или скопления нитона или актиния, подобно тому как это мы видим для других нерадиоактивных или слабо радиоактивных элементов. Это ясно из следующих соображений.

Для сильно радиоактивных тел, каковы радий, актиний, ионий, полоний, радиоторий, мезоторий, чрезвычайно характерно выделение газообразных продуктов, энергия которых растет по мере увеличения числа их атомов, находящихся вместе. Поэтому небольшой объем нитона, весящий около килограмма, или даже 1/4 его, будет обладать температурой, которая должна исчисляться тысячами градусов, не найдя сосуда, который бы мог удержать его, не расплавившись. Очевидно при таких условиях и в природе нигде не соберутся скопления эманации. Если бы они где-нибудь собрались, они немедленно вызвали бы химические изменения в окружающей среде, причем сами бы рассеялись. Всякое большое скопление сильно радиоактивных веществ, выделяющее эманации, всегда является источником свободной, способной производить работу, энергии. А потому в системе, находящейся или стремящейся к равновесию, должно произойти рассеяние сильно радиоактивного вещества, т.е. должно произойти использование свободной энергии до конца, так как это является следствием закона сохранения энергии. Такую систему по всей совокупности химических реакций представляет наша земная кора. В ней, как мы знаем, установилось известное равновесие и оно может сохраняться без резких нарушений только тогда, когда будет использоваться до конца находящаяся в земной коре свободная энергия. Формой использования свободной энергии сильно радиоактивных веществ и является их возможное рассеяние. Использование тем больше, чем тоньше рассеяно к земной коре это вещество, ибо энергия этого вещества является пропорциональной коли-

честву его атомов, находящихся вместе. Несомненно этот принцип отчасти приложим и к урану или тору, но в несравненно меньшем размере, чем для радия, актиния и их аналогов – в зависимости от того, что их свободная энергия гораздо больше энергии урана или тора. Поэтому на земной коре установится равновесие только тогда, когда сильно радиоактивные вещества будут сильно рассеяны, разбавлены инертной материей¹⁶⁹.

Можно сделать понятным этот результат и иным путем. Всякое скопление радиоактивных веществ является местом усиленного нагревания (могут достигаться температуры в тысячи градусов) и химических реакций. В результате такого нагревания и химических реакций всегда будет идти образование и передвижение газообразных продуктов, которые неизбежно разнесут в разные стороны собравшиеся было вместе радиоактивные вещества. Эти вещества в себе самих несут неизбежность взрыва, рассеяние, когда станут собираться вместе.

Земля наша стара. В ней установилось довольно устойчивое равновесие и это равновесие поддерживается рассеянием на ее поверхности вновь создавшейся радиоактивной материи.

Несомненно и этот процесс совершается во времени: очень возможно, что его ход для разных радиоактивных элементов в коре выветривания различен и что количество возможных – без резкого нарушения равновесия – скоплений радиоактивных веществ в земной коре различно для различных элементов. К сожалению, весь вопрос до сих пор для нас очень темен и прежде всего потому, что мы не знаем сейчас в какой форме наблюдаются тончайшие рассеяния сильно радиоактивных элементов.

Для некоторых из них (например, радий) мы знаем, что они способны давать химические соединения, а потом возможны рассеяния не самих элементов, а их соединений: другие (эманации) соединений не дают. Но безразлично те и другие элементы в природе могут наблюдаться в двух видах соединений: 1) в сильно разведенных твердых растворах их самих или их соединений, в так называемых изоморфных смесях и 2) в тонко раздробленном состоянии, в микрокосмических смесях¹⁷⁰, где не может быть и речи о существовании их соединений, как таковых. Вероятно, рождающиеся элементы дают нам в начале подобного рода микрокосмические смеси: так, например, находится радий, актиний, полоний и т.д. в урановой смоляной среде или в другом урановом минерале, мезоторий и радиоторий в торовых минералах и т.д. Максимально возможное количество радия и его аналогов здесь определяется пределом радиоактивного равновесия его древних минералов. Самые богатые руды на радий такого происхождения будут заключать в общих числах 1 грамм радия приблизительно на 3100 килограммов урана, находящегося в той же руде.

Но, очевидно, эти данные неприложимы к другому типу минералов, заключающих радий и его аналоги – тех, где их соединения примешаны в виде изоморфных смесей. Не могут ли здесь встретиться большие их скопления чем те, которые определяются законами радиоактивных равновесий.

¹⁶⁹ Ср. В. Вернадский // Известия Акад. наук. 1914, № 11, с. 996.

¹⁷⁰ См. В. Вернадский. Парагенезис химических элементов. М., 1910 (Дневник Съезда естествоиспытателей...). *Его же* // Известия Акад. наук. 1914, с. 997 сл.

Может быть, мы имеем некоторые указания пока только для радия. Эти указания связаны с существованием для него в коре выветривания легко растворимых продуктов, переносимых с места на место в водных растворах и отделяющихся этим путем от его исходных тел. Такие легко растворимые соединения радия в ничтожных количествах констатированы давно, например, во многих источниках, где приходится допустить в растворах существование радиевых солей¹⁷¹.

Эти растворимые радиевые соединения способны концентрироваться в природе, в верхней коре выветривания, в разнообразных минералах – в соединениях Fe, Ba, V, Pb и т.д. Поэтому они наблюдались в некоторых новейших осадочных минералах: так, например, некоторые бариты из Карлсбада действуют на фотографическую пластинку в условиях, которые могут объясняться только аморфной примесью к ним $RaSO_4$ ¹⁷². То же самое выясняется по наблюдениям К.А. Ненадкевича в резкой форме для некоторых баритов Тюя-Муюна в Фергане. Аналогичные явления приходится допустить для объяснения радиоактивных свойств своеобразного вада Гаштейнского источника, так называемого рейссахерита: он тоже вероятно захватывает при своем осаждении радиевые соли (вместе с бариевыми)¹⁷³. В осадках терм Гокуто, на Тайване нет урана, но есть радий, полоний, ионий; здесь наблюдаются отложения $(Ba, Pb)SO_4$, особого минерала гокутолита, содержащего Ra_3SO_4 ¹⁷⁴. Наконец, этим путем объясняется радиоактивность пироморфита в верхней шапке жил галенита в окрестностях Issy l'Eveque (между Отеном и Bourbon Lancy) во Франции, так как в этом пироморфите не оказалось урана: ни в галените, ни в кварце, ни в полевом шпате, находящихся вместе с этим пироморфитом, нет радия: очевидно радий перенесен поверхностными водами, выделявшими фосфорную кислоту. Источником его являлся гранит, заключающий урановые соединения (например, вблизи Отена)¹⁷⁵. Аналогичные явления наблюдались в Тюя-Муюне¹⁷⁶. И в других случаях мы имеем указания на выделение соединений радия вне их первоисточника – урановых минералов – напр., в источниках Йеллоутона¹⁷⁷. Здесь медленно мало-помалу, теряется радиевое соединение, распадаясь в эманации: свежие молодые осадки более им богаты, чем другие туфы¹⁷⁸.

¹⁷¹ См. *W. Petraschek*. Verhandlungen d. geolog. Reichsanstalt. W. 1908, p. 366. *П. Мезерницкий*. Русский врач. СПб., 1908, с. 17. *C. Schiffner* Zeitschrift f. angew. Chemie. XXII. L. 1909, p. 2275. См. литературу и сводку у *В. Вернадского*. Опыт описательной минералогии. I. СПб., 1913, с. 695 сл. *Л. Бертенсон*. Радиоактивность вод и грязей. СПб., 1914. Наибольшее количество (0,000001 mgr. Ra на литр.) указано, кажется, в источниках Sooden Wegга см. *H. Schmidt*. Zeitschrift f. Balncol. II. 1910. N. 22.

¹⁷² *J. Knett* // Sitzungsberichte d. Wien. Acad. CXIII. II. a. W. 1904, p. 754.

¹⁷³ *H. Mache*. Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wiss. CXIII. II a. W. 1904, p. 1352. Ср. также для железистых осадков Висбаденских источников. *К.в. Lux*. Beitrage z. Kentn. d. radioact. Bestandt naturl. Wass. Erl. 1910, p. 23.

¹⁷⁴ *M. Hayakawa* u *T. Nakano*. Zeitschrift f. anorg. Ch. LXXVI-II. L.u.H. 1912. 183.

¹⁷⁵ *J. Danne* // Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. CXL. P. 1905, p. 241. *N. Mac Coy* u. *W. Ross* // Journal of American Chemic. Soc. XXIX. East. 1907, p. 1702. *E. Rutherford*. Radioactive substances. L. 1913, p. 463. *L. de Launay*. Gites miner, et metallif. II. P. 1913, p. 87.

¹⁷⁶ См. ниже.

¹⁷⁷ *H. Schlundt* a *R. Moore* // Bulletin of U.St. Geol. Survey. N 395. W. 1909, p. 33.

¹⁷⁸ О нахождении радия без урана в осадках в связи с барием указывал уже Энглер. См. *C. Engler*. Verhandlungen d. naturw. Ver. in Karlsruhe. XIX. K. 1906. 81, 87.

Радиоторий находится в осадках источников, может быть, еще более часто, чем радий¹⁷⁹.

Нельзя, наконец, оставлять без внимания и то, что выщелачивание – унос водородом радиевых соединений – может быть объясняет те колебания в отношении Ra:U, какие мы так часто наблюдаем. Но здесь мы еще находимся в области гипотетического объяснения, которые, если оно подтвердится, заставит нас признать процесс уноса радия и радиотория водой за общий процесс в земной коре.

Количество радия, этим путем концентрируемого, невелико, но относительное богатство такой поверхностной руды может быть очень значительное, но, по-видимому, все же не более значительное, чем насыщенные радием минералы урана. Так для пироморфита из Исси Левек в тонне пироморфита содержался 1 сантиграмм радия¹⁸⁰.

Пока все наблюдения незначительны, но они имеют огромное значение, ибо указывают нам на возможность нахождения радиевых тел в осадочных породах, в далеке и в стороне от уран-торовых минералов¹⁸¹. Они дают одно из звеньев какого-то процесса, какой-то цепи, конец которой для нас сейчас скрыт в тумане. Его надо искать. Поэтому, изучение радиоактивности новейших генераций бариевых минералов, туфов, отложений источников, железных шапок и верхних продуктов металлических жил, расположенных в областях, заключающих урановые соединения, на территории России имеет большой научный интерес и должно быть систематически проведено при выявлении радиоактивных свойств ее поверхности.

7. СОСТОЯНИЕ ЗНАНИЙ О РАДИОАКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ РОССИИ

Обращаясь к месторождениям урановых и ториевых минералов в России и, в связи с этим, к возможным областям нахождения в ней залежей радиоактивных руд, мы вступаем в не менее темную и малоизученную область, чем это было до сих пор.

Хотя научное минералогическое исследование России было начато со времен Ломоносова, с середины XVIII века, и Россия к началу XIX столетия могла считаться одной из наилучше изученных в этом отношении стран тогдашнего культурного мира – в настоящее время это далеко не так. Энергетическая деятельность Академии наук в XVIII веке, в связи с рассеянными всюду любителями природы, позволили естествоиспытателям, работавшим в России в XVIII столетии, собрать огромный минералогический материал, и этот материал был сведен в конце XVIII и в начале XIX столетия в цельную картину академиками Георги и Севергиным. В это время мы знали о минералогии России, включая ее Азиатские и Американские владения, гораздо больше, чем о минералогии тогдашних Соединенных Штатов, некоторых государств Германии или Италии, Португалии, Норвегии и т.д., огромных об-

¹⁷⁹ См. *G. Blanc // Physik. Zeitschrift VII. B. 1906, p. 620. J. Elsler u H. Geitel // ib. p. 445; J. Sterba. Jahrbuch d. radioact. VIII L. 1911, p. 33.*

¹⁸⁰ *L. de Launay. I.c. II. 1913. 87.*

¹⁸¹ Как известно, твердые налеты Ra (индуктивная радиоактивность) легко растворимы в H₂O и кислотах. См. *M. Curie. Traite de radioact. I.P. 1910, p. 350.*

ластей заморских колоний Европейского Запада – не говоря уже о государствах Азии или областях Африки. Работа минералогического исследования России – правда с меньшим темпом – продолжалась в первой половине XIX столетия, но ко второй половине века работа в этой области ослабла. Лишь к началу XX века видим мы вновь пробуждение научного и практического интереса к этой области знания. Но к этому времени оказалось, что с минералогической точки зрения Россия исследована гораздо менее, не только всех государств Европейского Запада, но и англосаксонских государств заморских стран – Северо-Американских Соединенных Штатов, Канады, Австралийских и Южно-Африканских колоний, даже Индии и Японии.

Темп работы русских натуралистов оказался не сравним с ходом минералогического исследования указанных стран. Для того, чтобы довести дело до равного с ними уровня, приходится теперь усилить нашу деятельность. Причиной такого замедленного движения являлось не только отсутствие интереса к этой области знания среди русских натуралистов и любителей естествознания, не только подбор представителей этих дисциплин в высшей школе; главной причиной являлось отсутствие отпускаемых на эти работы денежных средств и ослабление деятельности государственных горных инженеров во второй половине XIX века. Благодаря этим особенностям теперь, когда радиоактивные явления ставят перед нами новые задачи отыскания залежей минералов урана и тория, мы стоим перед необходимостью быстрого исполнения такой подготовительной работы, которая была совершенно исподволь произведена в других культурных государствах.

Может быть, в связи с этим стоит и чрезвычайно слабое исследование явлений радиоактивности на территории Российской Империи. Здесь кое-что – очень немного – сделано для исследования радиоактивных вод, источников и их отложений¹⁸²,

¹⁸² Ср. сводку и литературу у *В. Вернадского*. Опыт описательной минералогии. I. СПб., 1913, с. 703. *Л. Бертенсон*. Радиоактивность в лечебных водах и грязях. СПб., 1914, с. 117 сл. См.: *А. Соколов*. Записки русск. бальнеолог. общ. VI. № 6. Пятиг. 1904. *П. Боргман* // Журнал Русск. Физ.-хим. общ. XXXVI. 1904. 195 сл. (также Nature. LCC. L. 1904, p. 80). *А. Соколов* // ib XXXVII. СПб., 1905, с. 101 сл. *И. Боргман*. ib. 67. *И. Разе* и *С. Залесский* // Русский врач. VI. СПб., 1907, с. 1441. (Борж., Кавк.). *П. Мезерницкий* // Русский врач. VII. СПб. 1908, с. 17 (Боржом – содержит не только эманации, но и радий), с. 1720 (Друскеники). *R. Swinne*. Chemiker Zeitung. 1910. N. 134. *И. Багашев* // Вестник бальнеолог. Харьк., 1910, стр. 469. *Э. Карстенс* // Хим. исслед. Кавк. минер. вод, Пятиг. 1910, 16, с. 88–93. *И. Боргман*. Дн. XII Съезда ест. М., 1910. 257 (грязи). *С. Залесский* // Там же. с. 258 (Боржом). *П. Драверт*. Экспедиция в Сунтарский сол. район. Як. 1908, с. 22 (Кемпендйский источн.; радиограмма могла получиться от иных причин). *С. Конверский* // Врач. газ. XVI. СПб., 1909, с. 654 (Друскеники). *В. Титов* // Дневник XII Съезда русск. ест. М., 1910, с. 368 (Сибирь). *И. Багашев* // Сибирск. Врачебн. газ. 1911. N. 22–23 (Забайк.). *Его же* // Труды Физико-Медицинского общ. М., 1911. (id.). *Е. Бурксер*. Записки Одесск. Отд. Имп. Русск. тех. общ. Труды хим. и радиол. лаб. № 1. 1911, с. 4, № 2. Одесса. 1911, с. 44. *П. Мезерницкий* // Журнал Русск. Физ.-хим. общ. XLIII. СПб., 1911. Физ. ч., с. 246. *А. Герасимов*. Материалы для геолог. позн. Росс. Имп. III. М., 1911. с. 16, 88. *Е. Бурксер* // Труды рад. лаб. Одесск. тех. общ. О., 1912, № 4, с. 56. № 5 110 сл., 124. *Аверкиев*. Горный журнал. СПб. 1912. 11. н. 105 (Закавк.). *Э. Карстенс* // Записки Русск. Бальнеол. общ. XIV. № 2. 1913 (Пятиг.). *В. Титов* // Известия Томского Технол. инст. Т. 1913. № 2 (Алтай). *В. Катильский*. Геолог. исследования золот. обл. Сибири. Ленский зол. район. VIII. СПб. 1912. 54 сл. (Забайкальск. обл.). *P. Mesermützi* Zeitschrift für Balneol.. VI. В. 1913–1914, p. 588 (Друскен., Борж., Кавк.). *P. Свиннэ* // Журнал русск. Физ.-хим. общ. СПб. 1913 (Евр. Россия). *И. Багашев*. Сборник в честь 25-летия научн. деят. В.И. Вернадского. М., 1914, с. 29 сл. (Забайк.).

воздуха¹⁸³, грязей¹⁸⁴, почвы¹⁸⁵, горных пород¹⁸⁶, газов¹⁸⁷, русских минералов¹⁸⁸. Все это ничтожные данные, совершенно теряющиеся на огромной территории нашей страны. С точки зрения радиоактивных явлений, Россия является почти совершенно неизученной и имена русских ученых очень мало представлены в огромной литературе по радиоактивности, созданной научным трудом международной научной армии.

А между тем уже эти немногие данные указывают нам на то, что исследования России должны дать много нового и в этой области. Так, например, среди наиболее богатых радиоактивных источников указывались источники на территории России – правда только на основании первоначальных предварительных определений. Если бы одни из таких наблюдений (В.К. Котульского) подтвердились, мы имели бы в Ангарском источник, наиболее радиоактивный в мире (более 5000 ед. Махе), больший, чем Брамбах в Саксонии. Но все эти отдельные наблюдения еще не проверены.

Ту же самую случайную и крайне неполную картину представляют наши знания о нахождении в пределах нашей родины первоисточников радиоактивных тел – минералов, заключающих уран и торий.

Здесь прежде всего бросается в глаза отсутствие указаний на тор и уран во всех химических анализах горных пород Российской Империи. Конечно, это отсутствие кажущееся и обуславливается лишь печальным состоянием наших знаний в этой области. Как бы то ни было, у нас нет ни одного качественного или количественного определения этих элементов в породах, строящих сушу в пределах России. Несомненно одной из первых задач исследования радиоактивности русских минералов является изучение содержания урана и тория в горных породах и минералах России.

Хотя по отношению к нахождению тора и урана в *минералах* наши знания несколько больше, чем по отношению к их нахождению в горных породах, – все же и они крайне недостаточны.

¹⁸³ Э. Лейст. Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscou. 1903; 1906, p. 191; 1907. p. 493. А. Соколов // I. с. В. Каткульский // I. с. 1912. Э. Карстенс. I. с. 1913.

¹⁸⁴ А. Соколов // I. с. 1904. П. Боргман // I. с. В. Гермилан // Врач. газета. XVI. СПб. 1909, с. 642 (Евпат). XIX. СПб. 1912, с. 954 (Крым). П. Драверт // I. с. 1910. П. Соколов // Журнал Русск. Физ.-хим. общ. XLIII. СПб. 1911, с. 439 (Астрах. губ.). Е. Бурксер // Труды хим. и радиол. лаб. Одесса. № 20. 1911, с. 40 сл. Его же // I. с. 1912, с. 121. Л. Уеков // Там же. 1911. N. 2. с. 21 сл., В. Гемилан. О составе и свойств. целебн. средств Крымск. лим. Евп., 1911.

¹⁸⁵ А. Соколов. 1-е. Э. Карстенс. I. с. 1913, с. 13.

¹⁸⁶ А. Gockel // Jahrbuch d. Radioact. VII. L. 1910, p. 507. Е. Бурксер. 1. с. 1912, с. 88, 121. Э. Карстенс. I. с. 1913, с. 13 сл.

¹⁸⁷ Э. Карстенс. I. с. 1913, p. 11 (Кавк.).

¹⁸⁸ Афанасьев // Журнал Физико-Химич. общ. XXXII. 2. СПб. 1900, с. 104 (радиограммы: пирохлор из Ильм. гор, самарскит оттуда же, виикит из Финляндии, эшинит из Ильм. гор, монацит из Ильм. гор, лоранскит из Финляндии, торбернит из Н. Тагила?). Н. Sjogren. Arkiv f. kemi etc. II. N 4. St. 1905, p. 3 (иксионалит). И. Антипов // Горный журнал. СПб. 1908, IV (ферганит). П. Орлов. Проток. Зас. Общ. ест. Томск. 1909 (пирохлор, самарскит). Bordas. Comptes Rendus de l'Acad. de Paris. CXLVI. 1908, p. 897 (пирохлор Ильм.). R.J. Stratt. Proceedings of R. Soc. LXXVII. L. 1905, p. 95 (эшинит), LXXVIII. L. 1908, p. 152 (циркон). В. Миронов. Труды Студенч. ест. кружка Петерб. Унив. 1910. 289 (ферганит). Е. Bekier i L. Bruner. Kosmos. XXXVI. Lw. 1911, p. 747 (галенит из Келец). Я. Самойлов. Отчет по геолог. исслед. фосфор. зал. III. М. 1911. 620 (фосфориты-отриц.). В. Гемилан // Врачебная газета. XIX. СПб. 1912. 954 (кил.). В. Бородовский. Радиоактивные минералы Ильменских местор. СПб. 1913. Временник Палаты мер и весов (малакон, эшинит, самарскит и т.д.).

8. ОБЗОР МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ РОССИИ

Мне известны следующие указания на нахождение урановых и ториевых минералов или минералов, содержащих уран и торий, в пределах Российской Империи:

1. В Финляндии мы имеем указания на нахождение радиоактивных минералов, не имеющие практического значения. В Выборгской губернии, в Сердобольском уезде, на о. Loonsaari, около Huntilla и в округе Импилак, в Раавола, находится в пегматитовых жилах монацит, содержащий торий, причем количество ThO_2 колеблется между 5,65–9,60%¹⁸⁹. Монацит известен и в россыпях по реке Ивало в Улеборгской губернии, но на тор он не испробован¹⁹⁰. Другие указания на монацит в Финляндии сомнительны¹⁹¹.

2. В Выборгской губернии, в Сердобольском уезде, найдены около Ладожского озера, в округе Имилак, в немагматовых жилах минерал, довольно богатый тором и ураном – виикит и еще менее изученный лоранскит¹⁹².

3. В той же губернии наблюдаются и другие радиоактивные минералы – эвксенит и довольно богатый тором (1,10–1,30% ThO_2) ортит¹⁹³. В общем, судя по тому, что нам известно для других областей Фенноскандии, нет особой надежды на нахождение в Финляндии значительных радиевых руд. Но, конечно, вопрос этот требует расследования.

4. В Олонецкой губернии единственным признаком урановых минералов в северных областях Российской Империи являются неясные указания на нахождение «урановой медной слюдки» – торбернита – на Волк-острове, в Олонецкой губернии. Она известна здесь как новообразование на кристаллах кварца и является огромной минералогической редкостью. Даже ее существование не может считаться доказанным¹⁹⁴.

¹⁸⁹ W. Ramsay u. Zilliacus. Oefversigt af Finska Vetensk. Soc. Forhandl. XL. II. 1897, p. 58.

¹⁹⁰ F. Wiik. Bidrag t. Kan. af Finl. Nat. och. Folk. XLVI. H. 1888, p. 20. Firecks. Bulletin de la Comm. Geol. de la Finlande. XVII. II. 1. 1906, p. 19. Открыт Норденшильдом.

¹⁹¹ Так, например, его нет в Таммела, вопреки некоторым указаниям. См. E. Makinen. Die Granitpegmatite von Tammela. H. 1913, p. 101. (Bull. Com. Geol. Finl.).

¹⁹² Минералы эти до сих пор недостаточно изучены. По Борстрему надо различать более богатые ураном виикит и более бедный им, но богатый $[\text{Y}_2\text{O}_3]$, лоранскит. Сперва Николаев не нашел в лоранските Th и U, хотя минерал давал радиограммы (Афанасьев. Журнал Русск. Физ.-хим. общ. XXXII. 2. СПб. 1900, с. 106. По словам Мельникова, лоранскит часто сростается с виикитом. О лоранските см. М. Мельников. Лоранскит. СПб., 1896. П. Николаев. Записки СПб. Минер. общ. XXXV. 1897. Прот., с. 11. Анализ и данные о вииките см. W. Crookes. Proceedings of R. Soc. LXXX. L. 1908, p. 516 сл. R. Meyer u. R. Winter. Zeitschrift f. anorgan. Chemie. LVII. B. 1910, p. 403. Eberhard. Sitzungsberichte Berlin. Akad. 1910. 413. S. Borgstrom. Geol. Foren. i. Strockholm Forhandlingar. XXXII. St. 1910, p. 1531. H. Winter. Ueber Vorkommen u. Reindarst. d. Scandiums. B. 1911, p. 13.

¹⁹³ R. Meyer. Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. d. Wissensch. B. 1911, p. 380.

¹⁹⁴ О нахождении торбернита см. G. Rose. Reise n.d. Ural. I. B. 1837. 47 (Колл. Фуллона). Э. Эйхвальд. Ориктонозия, преимущ. в отношении к России. СПб. 1844, с. 179. G. Leonhard. Handwörterbuch d. topogr. Mineralogie. Heid. 1848, p. 519, N.v. Kokscharow. Materialien z. Miner. Ruslands. V. Spb. 1866. 36. A. Nordenskold. Beskrifning ofv. de i Finland funna Miner. 2. Uppl. H. 1863, p. 156. Миронов (Труды Студенч. науч. кружка Физ.-Мат. фак. II. СПб. 1910. 81–82) указывает на возможность смешения с гематитом. Этому противоречит указание Норденшильда, нашедшего в этих слюдках медь, и квадратная форма пластинок, указываемая Кокшаровым. Указания Норденшильда определяют минерал как торбернит. Образцы должны храниться в Музее Горного института. Желательно их исследование.

5. Гораздо более ясные указания имеются на нахождение урановых, особенно торовых, минералов на Урале. Здесь урановые и торовые соединения связаны с гранитным массивом восточного склона, должно быть палеозойского возраста. Характер этого нахождения выясняется сейчас работами А.Е. Ферсмана, изучающего радиоактивные месторождения Урала, по поручению Академии наук. Уран и тор находятся здесь в различных минералах, начиная с севера по крайней мере от Верхотурья и кончая южными отрогами Урала за Ильменскими горами, Беркутовыми горами. Они сосредоточены в многочисленных пегматитовых, частью аплитовых жилах; характер их разнообразен. Практического большого значения они, по-видимому, не имеют, но некоторые количества радия и мезотория они несомненно могут дать.

Главный и наиболее важный центр из нахождения сосредоточен в *Ильменских горах*. До сих пор в Ильменских горах наблюдались следующие радиоактивные минералы. Для тора наиболее важен *монацит*, впервые здесь открытый в 1829 г. Менге и Брейтгауптом и когда-то считавшийся наиболее обычным в Ильменских горах¹⁹⁵. Как раз в Ильменских монацитах найден был впервые в этой группе тор Керстеном¹⁹⁶; по его определению в нем 17,95% ThO₂. Германн¹⁹⁷, сперва отрицавший в нем тор, нашел позже 32,45% ThO₂. Это максимальные количества торовой окиси, известные для монацитов. Более новые анализы Бломстранда подтвердили наблюдения Керстена: большое число Германна, вероятно, объясняется недостатками методов анализа. Из анализов Бломстранда следует существование двух разновидностей монацита в Ильменских горах – более богатых тором (16,6–17,8%) и более им бедных (5,5–5,6% ThO₂)¹⁹⁸. Монациты обычно в коренных месторождениях, в пегматитовых жилах, не являются минералом, имеющим практическое значение; главные их залежи сосредоточены в россыпях; но россыпи их неизвестны для Ильменских гор и мы не в состоянии пока исчислить имеющиеся здесь их запасы¹⁹⁹. Более редок, чем монацит, *монациттоид*²⁰⁰, может быть являющийся нечистым монацитом²⁰¹. В другом Ильменском минерале – *пирохлор*²⁰² – тор

¹⁹⁵ R. Hermann // Journal f. pr. Ch. XCIII. L. 1864, p. 111.

¹⁹⁶ C. Kersten // Annalen d. Physik. XLVII. L. 1839, p. 387.

¹⁹⁷ R. Hermann // I.e. 1864, p. 112.

¹⁹⁸ C. Blomstrand. Om monaziten fr. Ural Lunds Univers. Arskrift. XXV. L. 1889.

¹⁹⁹ По *Бородовскому* (I.с. 1913, с. 11) монациты Ильменских гор содержат 1,41% U₃O₈ и 23,70% ThO₂. Об их нахождении см. А. Breilhaupt // Schweiggers Journal f. Chemie. LV. 1829, p. 301. Горный журнал. СПб., 1834. 1. 176. А. Kupffer. Voyage dans l'Oural. P. 1839. N. Kokscharow // Materialien z. Miner. Russl. IV. Spb. 1862, p. 12. П. Еремеев. Записки СПб. Минер. общ. XII. 1877, с. 288. М. Мельников // Горный журнал. СПб. 1882, 1, с. 70 сл. А. Arzruni. Guide du XII Congres Intern. SPb. 1897. А. Karpinsky // ib. N 5. 1897. Д. Белянкин // Известия СПб. Политехн. инст. XII. СПб. 1909. с. 151.

²⁰⁰ О нем R. Hermann. Journal f. prakt. Ch. XL. L. 1847, p. 28. Н. Кошкаров. I. с. М. Мельников. I. с. 1881. Blomstrand. I.e. 1889, p. 9.

²⁰¹ Попытки объяснить тор в монацитах включениями торита едва ли верны, Уральские монациты по Бломстранду содержат много SiO₂. Ср. с. О прорастании монациттоида самарскитом и колумбитом см. N.v. Kokscharow. I.с. 1862, p. 14, 33.

²⁰² О нахождении пирохлора в Ильменских горах см. Щеглов. Указатель откp. № 1. СПб. 1829. 757. Горный журнал. 1834. 1. 23. с. 175. Мельников. I. с. 1881. Arzruni. I. с. 1897. Белянкин. I. с. 1909. с. 148.

был найден в 1833 г. Велером²⁰³ (до 5%). Позднейшие анализы дали большие цифры (до 7,8% ThO₂)²⁰⁴. Уральский пирохлор, по-видимому, отличается от Норвежского небольшим содержанием урана (0,8–2,63)²⁰⁵.

Но вскоре и в Ильменских горах был открыт минерал, богатый ураном – *самарскит*. Уран в нем был найден Г. Розе в 1839 году²⁰⁶. История открытия этого минерала довольно темная. По-видимому, самарскит был описан под разными названиями: уранотантала (Розе, 1839), иттроильменита (Германн, 1844)²⁰⁷ и иттро-танталита (он же)²⁰⁸. Трудности химического анализа этого тела долго не позволяли получать точных цифр; это видно, например, потому, что % UO₃ колебался в двух анализах одного и того же минерала, сделанных Германном, между 1,8 и 5,6%²⁰⁹. Гораздо более точные цифры были получены Н. Перецом в лаборатории Генриха Розе: его анализы показали большее содержание UO₂ (14,2–16,8%)²¹⁰. Эти отличия объяснялись Германном существованием среди самарскитов особого минерала (иттроильменита), содержащего предполагаемый им новый химический элемент – ильмений. Большое количество урана было позже подтверждено и Германном, нашедшим в конце концов в самарските 16,6% закиси урана²¹¹. Однако все эти анализы пропускали *тора*, который был впервые найден Г. Розе и его учениками Финккенором и Стефансом²¹² и подтвержден вскоре анализом Германна²¹³. Количество тора доходит до 6,1% ThO₂. Однако есть разности, где тора гораздо меньше²¹⁴ и некоторые довольно новые аналитики его не находили²¹⁵. Химический характер самарскита еще более усложняется тем, что в Ильменских горах наблюдаются нередко *оннеродиты* – своеобразные сростки самарскита с каким-то другим минералом, принимаемым обычно за колумбит²¹⁶. Разное количество вросших пластинок минерала, не содержащего U и Th, очевидно отражается на процентном составе и на радиоактивности отдельных образцов самарскита. Самарскит, по-видимому, является главным урановым

²⁰³ F. Wohler // Annalen d. Physik. XXVII. L. 1833, p. 80. Тор отрицался Германом (R. Hermann. Journal f. prakt. Chemie. XXXI. L. 1844. 94), но вновь доказан Велером и Берцелиусом (F. Wohler // Annalen d. Chemie u. Pharm. LXI. Heid. 1847. 264).

²⁰⁴ R. Rammelsberg // Annalen d. Phys. CXLIV. L. 1871, p. 200.

²⁰⁵ В. Бородавский // I. с. 1913, с. 11. К. Хрущов. Записки СПб. Минерал. общ. XXXI. 1894, с. 416.

²⁰⁶ G. Rose // Annalen d. Physik. XLVIII. L. 1839, p. 555 (уранотантал). Минерал найден Евреиновым.

²⁰⁷ R. Hermann // Journal f. prakt. Ch. XXXVIII. L. 1846. p. 119.

²⁰⁸ R. Hermann // Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscou. M. 1844, p. 873 (иттротанталит).

²⁰⁹ Эти колебания могли происходить от других причин – ср. ниже *оннеродит*.

²¹⁰ H. Rose // Annalen d. Physik. LXXI. L. 1847, p. 157.

²¹¹ R. Hermann // Journal f. prakt. Ch. L. L. 1850, p. 176. В. Бородавский (I. с. 1913. 11) нашел в Ильменском 18,1% U₃O₈.

²¹² H. Rose // Annalen d. Physik. CXVIII. L. 1863, p. 505.

²¹³ R. Hermann // Journal f. prakt. Ch. XCV. L. 1865, p. 111.

²¹⁴ К. Хрущов // Записки СПб. Минерал. общ. XXI. 1894, с. 412.

²¹⁵ C. Rammelsberg // Monatsberichte d. reus. Akad. d. Wiss. B. 1877, p. 668.

²¹⁶ См. Германн // Горный журнал. СПб. 1847, II, с. 104. N.v Kokscharow // I. с. IV. SPb., 1862. p. 189. Может быть, указание на 0,5% окиси урана в Ильменском колумбите относится к оннеродиту. См. об уране в колумбитах у R. Hermann // Journal f. prakt. Ch. L. 1850, p. 171. H. Rose // Annalen d. Phys. LXXI. L. 1847, p. 168.

минералом Урала, но запасы неизвестны²¹⁷. Совсем минералогической редкостью является чевкинит, который по анализу Германа²¹⁸ содержит 20,9% ThO₂ и 2,02% UO₂. Его месторождение в Ильменских горах потеряно и он смешивается с уралотитом. Очень возможно, что чевкинит окажется одним из сфенов (эвколит-титанитом).

Более обычен другой богатый тором минерал – эшинит, открытый в 1825 г. Берцелиусом. Однако только в 1865 г. Германн²¹⁹ нашел в нем тор и по анализам его, подтвержденным Мариньяком и Раммельсбергом, в Ильменском эшините заключается 13,9–23,0% ThO₂. Еще позже только в 1905 г., Стреттом найден в эшините Урала – уран (2,5% U₃O₈)²²¹. Эшинит, по-видимому, наблюдается в немагматитовых породах Ильменских гор в количествах больших, чем самарскит²²².

В 1910 году описан в пегматите Ильменских гор – *бломстрандин* (4,28–7,93% ThO₂ и 3,2–4,01% UO₃)²²³. Слабо радиоактивны Ильменские *цирконы*, может быть, в связи с содержанием в них тория²²⁴. Неясен характер ильменских *малаконов*, несомненно сильно радиоактивных, анализ которых дал Бородавскому числа, не отвечающие составу малаконов²²⁵.

Несмотря на большое количество работ и это, наиболее богатое торовыми и урановыми минералами, Уральское месторождение – окрестности Миасского Завода, где они были открыты в 1820-х годах, должно считаться мало изученным; мы не можем дать для него точных указаний ни о генезисе минералов, ни о их запасах, ни даже об их свойствах и взаимоотношении. В последние годы (с 1911) здесь производится исследование радиевой экспедицией Академии наук и в дальнейших выпусках этого издания появятся отчеты этих работ. Выясняется чрезвычайно интересная связь урано-торовых минералов

²¹⁷ О его нахождении в Ильменских горах см. *Мельников* // *I. C. Arzruni*. I.e. 1897.

²¹⁸ *R. Hermann* // *Journal f. prakt. Ch.* XC VII. L. 1866. 345. Розе не нашел Th и U, см. *H. Rose*. *Annalen d. Physik*. XLVIII. 1839. 551. LXII. L. 1844. 593. Найден Лисенко.

²¹⁹ *R. Hermann* // *Journal f. prakt. Ch.* XCV. 1865. 128.

²²⁰ *R. Hermann* // *Journal f. prakt. Ch.* XC VII. L. 1866. 344. *J.C. Gallissard de Marignac*. *Oeuvres completes*. II. (s.a. 1867), p. 378. *C. Rammelsberg*. *Monatsberichte d. Preus. Akad. d. Wiss.* B. 1877. 657. Эти определения возбуждают сомнения, так как одновременно с тором в способе анализа Раммельсберга должны были выпасть окиси иттровой группы. Было высказано предположение, что дальнейшие исследования сведут уральские эшиниты к бломстрандинам. См. *O. Hauser* и *H. Herzfeld*. *Centralblatt f. Miner. St.* 1910, p. 763–764. Этому противоречит, однако, анализ Черника (*Известия Академии наук*. 1912, с. 954). Анализы Бородавского (I. с. 1913. 11) дали для эшинитов очень мало тора 5,96–6,95%.

²²¹ *R. Strutt* // *Proceedings of R. Soc.* LXXXVI. L. 1905, p. 95. Черник (I.с.) не нашел урана. Проба *К.А. Ненадкевича* над эшинитом из новой добычи не показала урана. *Бородавский* (I. с. 1913. II) нашел 0,34–0,37% U₃O₈. Вопрос настоятельно требует разъяснения. По-видимому, есть две разности Уральских эшинитов.

²²² О его месторождениях см. *R. Hermann* // *Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscou*. I. 1829. 205. Горный журнал. СПб. 1834. 1. 175. *R. Hermann*. *Journal f.prakt. Chemie*. XXXVIII. L. 1846, p. 116. *Барбот де Марни*. Горный журнал. СПб. 1857. 11. 521. Мельников. I.с. 1881. *Arzruni*. I. с. 1897. *Белянкин*. I. с. 1909. *Мушкетов* (Зап. Минерал. общ. XIII. СПб. 1878, с. 50) указывает, что книзу эшинит замещен слюдой; это не всегда так (*Мельников*, I. с. 1882.1. 94. 117).

²²³ *O. Hauser* и *H. Henfeld*. I.e. 1910, p. 761. Ср. *Г. Черник* // *Известия Акад. наук*. 1912. 949.

²²⁴ Радиоактивность ильменских цирконов отрицалась *Дельтером* (*C. Doelter*. *Miner. u. Petrog. Mittheilungen*. XXIX. W. 1910. 258), но подтверждена работами *Пиутти* (*A. Piutti*. *Gazzetta chim. italiana* XL. I.R. 1910, p. 472–473) и *Бородавского* (I.с. 1913, с. 9).

²²⁵ *B. Бородавский*. I.с. 1913. II. Анализ его дает 3,28% U₃O₈ и 16,29% ThO₂.

с гранитами и генетически с ними связанными нефелиновыми сиенитами²²⁶, но мы не имеем пока никаких указаний, которые позволяли бы надеяться на нахождение значительных залежей урановых руд.

6. Тесно связаны с Ильменскими горами и другие области нахождения урано-торовых минералов – к сожалению, крайне мало изученные. Так, на юге, они указаны в бассейне Санарки, в южной части *Оренбургской губы*. Здесь в россыпях встречены *эшиниты*²²⁷ и *монациты*²²⁸. Коренные месторождения их неизвестны. Монацит очень мелкий и россыпи не представляются благонадежными.

7. Севернее Ильменских гор в россыпях *Кыштымского округа*, в бассейне Борзовки (Молчалин Лог) встречены *эшиниты* и другие ближе не определенные минералы редких земель²²⁹.

8. На *Адуе* еще севернее А.Е. Ферсманом²³⁰ открыты недавно в пегматитовых жилах включения *эвксенита* и *монацита*. Практического значения эти минералы иметь, вероятно, не могут. Эвксенит, судя по радиограммам, является наиболее радиоактивным минералом Урала, поныне известным.

9. В литературе были указания и на другие радиоактивные минералы в той же полосе гранита. Так, указаны В. Ярковым²³¹ в Нижне-Исетской даче *ортиты*, но радиоактивность их по пробе нашей лаборатории очень слаба. Еще севернее были неясные указания на *эшинит* для сиенитов горы Кумбы²³². По исследованиям А.Е. Ферсмана, мы имеем здесь дело с своеобразными месторождениями эпидота.

10. Кроме этих местностей у нас нет никаких ясных указаний на нахождение урановых и торовых минералов на Урале; мы имеем лишь неясные упоминания, например, старинные указания на урановую охру²³³ и некоторые другие такие же сведения²³⁴. Наконец, значительно радиоактивны уральские цирконы²³⁵ и их изучение должно быть поставлено в связь с изучением радиоактивности уральских минералов²³⁶.

11. Еще ничтожнее наши сведения для других местностей нашего государства. Для *Кавказа* имеются указания на нахождение минералов, содержащих уран и торий, но, к сожалению, здесь отсутствуют какие бы то ни было точные данные об условиях месторождений и проверка, сделанная нами в 1911–1912 годах, привела к отрицательным результатам.

²²⁶ О петрографии Ильменских гор в связи с этими месторождениями см. Д. Белянкин // Труды радиев. экспед. № 3. II. 1914.

²²⁷ N.v. Kokscharow // I.e. IV. 1862, p. 100, по указанию Ушакова.

²²⁸ N.v. Kokscharow // I.e. IV. Spb. 1862, p. 16. В. Ярков // Уральский техник. VII. Ек. 1913. № 7–8, с. 31. О них см. отчет В. Критского. (Труды радиевой экспедиции Академии наук, № 5. 1914).

²²⁹ А. Николаев // Труды Геол. Муз. Акад. наук. VI. СПб. 1912. 230.

²³⁰ См. А. Ферсман // Труды радиев. экспед. Имп. Акад. наук. № 2. СПб. 1914.

²³¹ В. Ярков // Уральский Техник. VII. Ек. 1913. № 10. с. 1.

²³² Картинский // Горный журнал. IV. СПб. 1840, с. 20–21.

²³³ В. Никитин // Труды Геол. Комитета. XXII. СПб. 1907. с. 234 (старинные указания для Первоблагородного рудника).

²³⁴ Ср., например, кое-какие указания у Попова. Хоз. описание Пермской губ. I. СПб. 1811, с. 26, 302, которые предположительно можно отнести к урановым телам.

²³⁵ R.J. Strutt // Proceedings of R. Soc. LXXVIII. L. 1906, p. 152.

²³⁶ Ортиты из Верхотурья бедны тором; по моему определению, 0,33% ThO₂. Скандий в них мной не был найден.

Здесь мы имеем главным образом сведения двоякого рода. Во-первых, есть старинные указания Гильденштедта для Закавказья, которые могли бы быть отнесены к *урановой смоляной руде*²³⁷. Надо, однако, отметить, что они относятся к тому времени, когда уран не был выделен и смешивался с железом. Под именем смоляной руды, или смоляной бленды, мог подразумеваться не только настуран, но и другие тела, как триплит, титанистый железняк, может быть, другие соединения железа. Проверка этого месторождения показала, что мы имеем здесь жилу железного блеска и никакого следа урановых руд²³⁸.

В более новое время мы имеем ряд анализов уран- и торсодержащих минералов с Кавказа, сделанных Г.П. Черником. К сожалению, все образцы, анализированные Г.П. Черником, или переданы ему другими лицами без точного или проверенного указания месторождения или взяты самим ученым во вторичных месторождениях (бассейны Чороха и Терека). Нельзя не отметить, что несмотря на большое сходство некоторых его минералов с ильменскими, мы встречаем среди образцов, изученных Черником, такие тела, как *гадолинит*²³⁹, который никогда не был найден на Урале²⁴⁰. При малой минералогической изученности Кавказа, очевидно, эти указания Черника не могли быть оставлены без внимания и должны были быть тщательно проверены. Поэтому всюду нами были организованы поиски вблизи указанных им мест. Черником анализированы, как переданные ему с Кавказа монацит (бедный $\text{ThO}_2 - 1,01\%$)²⁴¹, оранжит (содержащий 68,71% ThO_2 и 1,20% U_3O_8) (оба Батумской обл., где-то вблизи турецкой границы), фергюсонит (с 6,33% UO_2)²⁴², самарскит (Батумской обл. вблизи турецкой границы, в бассейне Чороха, с 8,33% U_2O_3 , 4,23 ThO_2)²⁴³, пирохлор (из валуна в ложе Чороха, с 8,33% UO_2 и следами Th)²⁴⁴, эвксенит (? с 10,96% U_2O_3)²⁴⁵. Вместе с тем Черником были описаны отсюда и другие минералы, являющиеся спутниками урановых и торовых минералов пегматитовых жил – цирконы, колумбиты и т.д. или ближе не определенные минералы, заключающие небольшое количество U–Th²⁴⁶. Проверка, сделанная Г.О. Касперовичем, указаний Г.П. Черника как в Батум-

²³⁷ J.A. *Guldenstadt* // *Reisen durch Russland*. I. Spb. 1787, S. 439. *Его же* // *Reise nach Georgien*. 1815. S. 205.

²³⁸ См. А. *Гинзберг* // Труды радиев. экспед. Имп. Акад. наук. № 4. СПб. 1914.

²³⁹ Г. *Черник* // Записки СПб. Минералогия, общ. XLIII, 1905, с. 504. *Его же*. Журнал Русск. Физ.-Хим. общ. XXXII. I. СПб. 1900, с. 252 (Батумской обл.).

²⁴⁰ Есть старинные указания на гадолинит из Урала, но они, очевидно, основаны на смешении с ортитом. О таких гадолинитах на Урале см. *Менге* // Горный Журнал. СПб. 1826, № 11, с. 18. *Erman* // *Reise*. I. В. 1838, p. 371.

²⁴¹ Г. *Черник* // Записки СПб. Минер. общ. XLI. 1904, с. 115 сл.

²⁴² Г. *Черник* // Ежегодник по минерал. и геол. России. V. Варшава. 1902, с. 221. (Около о. Цно, бассейн Терека в кварцевой прослойке с пиритом в гранитном валуне).

²⁴³ Г. *Черник* // Журнал Физ.-Хим. общ. XXXIV. СПб. 1902, с. 684. Совершенно другие числа дает Г.П. *Черник* в Записках Минер. общ. XLI. 1904, с. 147, которые, однако, относятся к аналогичному (?) минералу – 3,92% U_3O_8 и 0,32% ThO_2 .

²⁴⁴ Г. *Черник* // Ежегодник по минер. и геол. России. V. Варшава. 1902, с. 199 сл. Количество урана совершенно не отвечает уральским пирохлорам.

²⁴⁵ Г. *Черник* // I. с. 1902, с. 201.

²⁴⁶ Г. *Черник* // Журнал Русск. Физ.-Хим. общ. XXVIII. СПб. 1896, с. 345 («Титановокислый церитовый минерал», содержащий 0,73% ThO_2 и 0,03% UO_2 из бассейна Чороха Батумской обл.), – цертитанит.

ской области, так и в бассейне Терека привела к отрицательным результатам. Нигде не были найдены указываемые Черником минералы²⁴⁷ и данные им месторождения должны быть пока вычеркнуты из списков минералов, месторождение коих известно. Надо думать, что лица, передававшие ему образцы для анализов, отчасти ввели и его и себя в заблуждение.

Точно так же не могла быть найдена урановая *смоляная руда*, указанная около Казбека, в мест. Сачеры, в 65–70 верстах от Казбека и проанализированная (не вполне) Соколовым²⁴⁸. Г.О. Касперович не нашел даже указанного места, никому из жителей и начальства не известного. Но это указание осталось все-таки не вполне разъясненным.

Наконец, *урановая слюдка* была указана в коллекции барона Унгерн-Штернбена (хранящейся в Кавказском Музее в Тифлисе) в долине Баксана на ССВ склонах Донгус-Оруна²⁴⁹, но при ближайшем осмотре образца он оказался клинохлором, химически не давшим и следа урана.

12. Гораздо важнее указания для *Сибири*. В Сибири есть указания для *Восточной Сибири*²⁵⁰ на нахождение в россыпях *монацита*.

В *Енисейской губернии* в россыпях встречены урановые тела – по-видимому, *бломстрандины* (например, в прииске Нерабелова (Рождественском) по р. Аяхте, притоку *Большая Пута*²⁵¹).

13. В *Забайкальской области*, по Малой Быстрой, известен близкий к самарскиту – *фитингофит*²⁵². Из области Малой и Большой Быстрой, впадающих в Иркут Еремеевым давно описаны *ортиты*, собранные А. Чекановским²⁵³. К сожалению, их радиоактивные свойства неизвестны. Злобин²⁵⁴ давно указал на нахождение «*урановой слюдки*» в гранитах близ Слюдянки. Эти указания вызвали командировку Академией наук и Минералогическим обществом К.А. Ненадкевича в 1910 году. Ненадкевич привез слабо радиоактивные минералы из указанной области, в числе которых один оказался своеобразным церо(лантано)-силикатом, близким к *ортиту* (закрывающим около 0,3% ThO₂). Эта поездка Ненадкевича возбудила внимание местных жителей: начались усиленные поиски всяких горных минералов и заявки на «железо». Слухи об открытии здесь радиоактивных руд проникли в Иркутск: в образцах, туда доставленных, анализы дали указания на уран и по инициативе Вост.-Сиб. отдела Геогр. общ., поддержанной Академией наук, Горный Совет закрыл эту область для частного исследования и командировал для исследования заявок и поисков руды горного инженера К.О. Егорова, доставившего

²⁴⁷ См. А. Гинзберг // Труды Радиев. экспед. Акад. наук. № 4. П. 1914.

²⁴⁸ Н. Соколов // Журнал Русск. Физ.-Хим. общ. Часть хим. LIII. СПб. 1911, с. 439. *E. de Hautpick*. The Mining Journal. XCII. L. 1901, p. 186.

²⁴⁹ П. Лебедев. Коллекция Кавказского музея. III. Т. 1901, с. 191.

²⁵⁰ N.v. Kokscharow. I.c. VI. SPb. 1870, p. 387 – по указанию Ломоносова. Ср. П. Орлов // Труды Радиев. эксп. № 6.

²⁵¹ П. Орлов // Протоколы общ. ест. и врачей при Томск, унив. 1908–1910. Т. 1912. с. 88. В. Борейша. Горн. и золот. известия. XI. Т. 1914. с. 144. По определению П.П. Пилипенко. Ср. П. Орлов // Труды Радиев. эксп. академии наук. № 6. 11.1914.

²⁵² A. Datour // Bulletin de l'Acad. d. Sc. de SPb. XXIII. 1877. 463. N.v. Kokscharow. I.c. VIII. Spb. 1878, p. 146.

²⁵³ П. Еремеев // Научно-исторический сборник Горн. инст., СПб. 1873, с. 194. *Его же*. Записки Минер. общ. XXXV. СПб. 1897. Прот., с. 68.

²⁵⁴ Злобин // Горный журнал. СПб. 1832. IV, с. 196.

материал для исследования в Академию наук²⁵⁵. Аналогичные его образцам минералы были доставлены и непосредственно в Академию сотрудником Ненадкевича, местным жителем М.И. Якуниным²⁵⁶. В пегматитовых жилах пади Улонтуй оказались, кроме торовых минералов, действительно урановые, по-видимому разных типов, между прочим, принадлежащие к группе бетафита. Таков новый сильно радиоактивный минерал, бедный редкими элементами, богатый кальцием – *менделеевит*, который содержит до 23,5% U_3O_8 . Вся область Хамар-Дабана богата пегматитовыми жилами и заслуживает серьезного расследования. Указания на нахождение ортитов здесь распространены очень широко. Еремеев давно указывал на ортиты из пади Массохона, впадающей в Слюдянку, привезенные А. Чекановским²⁵⁷; аналогичные минералы были найдены в 1910 году А.П. Детищевым в пегматитовых жилах между станцией Култук и станцией Байкал вдоль Забайкальской жел. дороги (в конце 72 пикета перед Лиственичным разъездом, за станицей Шарыжалгай перед тоннелем № 32, в начале 248 пикета, в середине 330 пикета²⁵⁸). Об этом А.П. Детищевым было сделано сообщение в Вост.-Сибирск. отделе Географического общества в Иркутске в 1912 году. Ортиты были найдены и вместе с менделеевитом: они богаты тором (до 3%, по анализу К.А. Ненадкевича). Еще гораздо дальше, на Святом Носу на Байкале, среди пегматитовых жил оказались образцы минерала, близкого к ортиту, привезенные В.К. Котульским. По анализу К.А. Ненадкевича они заключают более 3% ThO_2 .

14. В другой части Забайкальской обл. открыты в последнее время *монацитовые россыпи*²⁵⁹, содержащие и урановый минерал, близкий к *эвксениту* (Новотроицкие прииски в бассейне Унды), практическое значение которых сейчас выясняется нашей экспедицией. Указания на монацит имеются и для других мест Забайкалья. Не менее интересны открытые С.Д. Кузнецовым россыпи по р. Бошогочи и Гугде, в бассейне Газимура *торианита*, заключающего до 74% ThO_2 и 14% U_2O_3 ²⁶⁰. Исследование этих месторождений еще не закончено, но очевидно на них необходимо обратить серьезное внимание. Ибо добыча радия из торианита не представляет особых трудностей, а обработка россыпей легче коренных месторождений.

15. Наконец для *Томской губ.*, для *Алтая* есть указания на радиоактивные минералы, ныне изучаемые проф. П.П. Орловым и пр. П.П. Пилипенко в Томске. Здесь в пегматитовых жилах Колыванского хребта наблюдаются радиоактивные ортиты, титаниты, монациты²⁶¹. В Академии наук хранятся образцы (кристаллы) *торбернита* с этикеткой «Чагирский рудн., *Бийский округ*»; это указание очень сомнительно и требует проверки.

²⁵⁵ К. Егоров // Известия Академии наук. СПб. 1914, с. 57 сл.

²⁵⁶ Отчет Геол.-Минер. Музея Академии наук за 1912 г. СПб. 1913, с. 27.

²⁵⁷ П. Еремеев // Записки Минер. общ. VII. СПб. 1872, с. 401.

²⁵⁸ Данные любезного сообщения мне А.П. Детищевым, так неожиданно и преждевременно погибшего в 1914 г. на научной работе.

²⁵⁹ По анализу Белоусова, в мелком шлихе монацита до 8,24% окиси тора. См. С.Д. Кузнецов. Известия Имп. Акад. наук. СПб. 1912, с. 364. В этих россыпях попадают два разных монацита, а также урановый минерал (около 11% U_3O_8 , без тора), близкий к эвксениту (по указанию С.Д. Кузнецова).

²⁶⁰ С. Кузнецов // Известия Акад. наук. СПб. 1912, с. 361.

²⁶¹ П. Орлов // 1 с. 1909. Протоколы Общ. ест. и врачей при Томск. Унив. 1908–1910. Т. 1912, с. 88. П. Пилипенко. О минералогии Алтая. Т, 1908, с. 14 сл.

Едва ли можно присоединять к ураново-ториевым минералам все месторождения ортита, известные для Сибири²⁶², но все же они дают нам указания на возможные места, где могут быть организованы поиски этих руд, так как есть ортиты очень богатые тором²⁶³.

16. Наконец, последние указания имеются для Средне-Азиатской России, для *Ферганской области*. Здесь в отрогах Алайского хребта, около перевала Тюя-Муюн, в палеозойских (нижнедевонских) известняках были найдены месторождения урановых руд. Впервые урановые руды были определены отсюда в лаборатории Геологического Комитета Б.Г. Карповым и И.А. Антиповым. Это главным образом своеобразные ванадаты и продукты их изменения. Первые указания на эти месторождения были даны в литературе проф. И.А. Антиповым, называвшим изучавшийся им урановый минерал различным образом – хальколитом, или фоглитом²⁶⁴, ферганитом²⁶⁵. Исследование Ферганского месторождения начато Академией наук и К.А. Ненадкевичем описан отсюда новый ванадат уранила – тюямунит – $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, однако, не он является главной рудой на уран (и радий), а другой, еще не описанный, более сложный ванадат уранила, кальция, меди, содержащий Ba, Sr, Tl, As, Bi, Pb. При изменении этого тела выделяется и тюямунит и должно быть, исследованный Антиповым, ферганит. Вместе с ванадатами уранила здесь встречаются и другие ванадиевые минералы. Месторождение это носит гнездовой характер и представляет заполненную водным осадком пещеру, может быть, связанную с карстовым выветриванием известняков. Оно имеет вид конкреционного осадка, отложившегося из источников. Любопытно, что в верхней части месторождения, переработанного водой, наблюдается вторичное отложение продуктов разрушения, не содержащее урана, но богатое радием²⁶⁶. К сожалению, месторождение это не изучено в глубину и неизвестны запасы руды, в нем находящиеся²⁶⁷. Радий отсюда добывается, и руды добыто несколько тысяч пудов. Здесь была начата по инициативе горного инженера Антуновича первая в России добыча радиевой руды. К сожалению, месторождение это все еще не разведано. А между тем нет никаких данных думать, чтобы это было единственное радиевое месторождение в Фергане. Вероятно обратное. Огромное сходство его с радиевыми месторождениями Америки, на которое уже указывалось,

²⁶² Мне известны, например, сверх указанных в тексте: П. Еремеев // Записки СПб. Минер. общ. XXXV. 1897. Прот. 68. Э. Анерт. Геол. иссл. золот. Сиб. Геолог. Карта Зейск, р. 111. 3. СПб. 1906. с. 74.

²⁶³ У Меррилла (*G.P. Merrill. Report of U.S. National Museum f. 1899. W. 1901, p. 385*) указан монацит, идущий по Лене. Это очевидное недоразумение. По частному указанию Меррилла он имел сведения об этих монацитах только из книги акад. Н. Кокишарова. *Maerialien zur Mineral. Russlands*, где, однако, таких указаний нет.

²⁶⁴ И. Антипов // Записки СПб. Минер. общ. XXXVIII. 1900. Прот. 40. Ср. В. Вернадский и Я. Самойлов // Ежегодник по минералогии и геологии России. VI. Варшава. 1904, с. 153.

²⁶⁵ И. Антипов // Горный журнал. СПб. 1903. IV, с. 256.

²⁶⁶ По указанию К.А. Ненадкевича.

²⁶⁷ К. Ненадкевич // Известия Имп. Акад. наук. СПб. 1909, с. 185. ср. В. Вернадский // Известия Имп. Акад. наук. СПб. 1910, с. 1147. В. Миронов // Труды Студенч. ест. кружка Петерб. унив. 1910. 286. В. Зильберминц // ib. 290. В. Вернадский. О радиевых рудах земной коры. М., 1912. К. Ненадкевич // Известия Академии наук. Спб. 1912. В. Вебер. Полезн. ископ. Туркестана. СПб. 1913, с. 115 сл.

заставляет ожидать и в Фергане нахождения целой области урановых руд. На существование здесь других аналогичных месторождений указывают и местные жители.

17. В газетной литературе промелькнули указания, очень неопределенные, со слов местного туркестанского горного деятеля и натуралиста П. Назарова, о нахождении *урановой смоляной руды* в Ферганской области и в Туркестане. Кроме такого неопределенного указания о них ничего неизвестно²⁶⁸.

9. ОБЩИЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ В РОССИИ

Таковы ничтожные разбросанные данные, какими мы располагаем по отношению к урано-торовым минералам в земной коре, в тот момент, когда исторический ход научного развития ставит перед нами задачу энергичного и полного выявления истории этих тел в земной коре в пределах нашей родины.

Нам приходится выработать план работы на основании недостаточных данных.

Задачей исследования должно стоять изучение радиоактивных веществ в пределах Российской Империи и нахождение их достаточных залежей или доказательство их отсутствия.

Эта работа неизбежно является двоякого характера: с одной стороны, она требует: 1) работы в поле для ознакомления с геологическими условиями нахождения данных тел и для сбора нужного для исследования материала и 2) работы в лаборатории.

При этом, ввиду особенностей стоящих перед нами вопросов, эта последняя работа должна иметь особый характер. Ее задачей должно быть изучение, качественное и количественное, распределения в земной коре в пределах Российской империи – *урана тория, радия, иония, нитона, ториевой к активной эманации, гелия*. Эти исследования требуют особых приемов работы и особых методов, обычно отсутствующих в минералогических лабораториях и кабинетах. Очевидно необходимо не только химическое исследование минералов и горных пород, главным образом с точки зрения истории урана и тора, необходимо детальное изучение их радиоактивных свойств.

С этой точки зрения важно не только электрическое изучение минералов и горных пород – но и изучение их радиограмм и эманации. Этот последний вопрос ставит перед нами систематическое изучение радиоактивности воздуха Российской империи и ее вод, в частности, минеральных источников.

В то же время – наряду с исследованием эманаций становится необходимым исследовать распределение в пределах России благородных газов, на первом месте тесно связанного с распределением радиоактивных веществ – *гелием*. Странным образом – и очевидно, вопреки действительности – гелий почти нигде не констатирован в пределах Российской империи²⁶⁹. Одновременно

²⁶⁸ См., например, *Н. Назаров* // Известия Туркест. отд. Геогр. общ. XIV. 1.Т. 1914, с. 244.

²⁶⁹ Гелий качественно указан *Г.П. Черником* в золе угля, который был взят им на одной из железнодорожных станций и происходил должно быть из Тквибульской копи. В этой золе Черник нашел большое количество Y–Се металлов. См. *Г. Черник* // Журнал Русск. Физ.-Хим. общ. XXIX. СПб. 1897, с. 298 сл. Проверка этих указаний, сделанная в Московском

с таким исследованием должны быть изучены и, если возможно, разведаны, более благонадежные месторождения радиоактивных минералов России и минералогически исследованы и проверены все указания на радиоактивные минералы в пределах Российской империи.

Работа, очевидно, должна затянуться на несколько лет и может вестись только при имении достаточного штата исследователей и правильно оборудованной, приспособленной к таким работам, минералогической лаборатории нового типа.

Задачи эти были поставлены в 1910 году, но только теперь почти через 4 года является возможность подойти вплотную к этой работе. Как видно из вышеизложенного, то, что сейчас сделано, не выходит из рамок начальной, предварительной работы.

В России часть первых работ по изучению радиоактивных минералов принадлежит проф. И.А. Антипову (1900–1903), обратившему внимание на Фергану, позже проф. П.П. Орлов в Томске начал исследование радиоактивных минералов Сибири (1909), а в 1909 году начались попытки Императорской Академии наук организовать это дело более широким образом. Академией выработан план работы и остановка была за отсутствием средств. План намеченной работы виден из прилагаемого Доклада Комиссии Академии наук от 2 ноября 1913 г.

Несомненно, этот план не охватывает всех возможностей. Как видно, оставлен без внимания Север России и Финляндия, где есть указания на нахождение радиоактивных минералов. При этом нельзя упускать из вида и другие местности, например, следует обратить внимание на осадки Выгозера, которые по анализу богаты свинцом.

Несомненно, при росте минералогического исследования нашей страны и дальнейшего развития в ней рудного дела, могут быть найдены и другие местности, заслуживающие внимания в интересующей нас области явлений.

Но пока это будет выяснено, надо идти к тому, что есть: раньше всего обратить внимание на Фергану, Урал, Прибайкалье, Нерчинский край.

Унив. студентами *А.В. Казаковым* и *В. Критским*, дала для Тквибульского угля отрицательный результат. Редкие земли в золе его не были найдены. Об отсутствии урана в антраците *Олонецкой губ.* (шунгите?) и саже при сжигании бакинской нефти см. *A. Nordenskiöld. Oefversigt af Sv. Ak. Forh. St. 1901, p. 511.* Позже *Стретт (R.J. Strutt // Proceedings of R.Soc. LXXVI. L. 1905, p. 98)* нашел 0,98 куб. см гелия на грамм эшинита из Ильменских гор, а *Пиутти (A. Piutti. I.e. 1910, p. 472–473)* качественно нашел его в Миасских цирконах.

О РАДИОАКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ В ЗЕМНОЙ КОРЕ*

Глава 1

РАССЕЯНИЕ СИЛЬНО РАДИОАКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

1. Группа сильно радиоактивных химических элементов – радия, мезотория, радиотория, актиния, полония, нитона**, эманации актиния и тория и т.д. – интересующие врача благодаря свойству своих излучений, широко распространена в земной коре, но нигде и никогда не собирается в ней в значительных, даже в заметных количествах¹.

В природе нам неизвестны не только химические соединения этих элементов, но даже такие их находения, где бы они составляли преобладающую по весу составную часть. Нет ни одного минерала, который бы явился соединением сильно радиоактивного химического элемента с другими химическими элементами.

Больше того, едва ли можно сомневаться, что такие соединения не могут существовать в земных условиях и никогда в земной коре – в доступных нашему изучению ее областях – не будут найдены.

Дело в том, что каждое химическое соединение сильно радиоактивного элемента и равным образом сам элемент в свободном состоянии является активным телом, источником разнообразной, выделяемой им энергии. Как известно, все имеющиеся до сих пор данные указывают нам на то, что энергия эта имеет своим источником распадение атома такого элемента. При этом распадении, по-видимому, идущем непрерывно и не меняющимся во времени, выделяются огромные количества *атомной энергии*. Она проявляется в разнообразных излучениях, исходящих от сильно радиоактивных тел в форме эфирных волн, вроде γ -лучей или световых («свечений»), в движении новых атомов других элементов или электрических зарядов (лучей α и β), выделения тепла (нагревание сильно радиоактивного тела выше средней температуры окружающего пространства) и т.д.

Может быть, наибольшее значение в схеме наших обычных знаний о геологических и минералогических явлениях имеют излучения тепла радиоактивных элементов. Мы знаем, что количество тепла, выделяемого одним граммом радия в радиоактивном равновесии в час, приблизительно равно 115 грамм-калорий (лучшие измерения колеблются в пределах 105–132,3 грамм-калории)².

* Впервые опубликовано в: Практическая медицина. 1915. № 10. С. 143–195.

** Радон.

¹ О возможном нахождении радия и нитона на Солнце и звездах см. *E. Rutherford. Rad. Substances. Cambr. 1913, p. 653. М. Жилова // Известия русск. astron. общ. Пг. 1914. № 2.*

² См. литературу и числа у *E. Rutherford. Radioactive substances a. their radiations. Cambr. 1913, p. 568* сл. Первые числа П. Кюри и Лаборда (1903) дали около 100 грамм-калорий. Новые, может быть точные, определения Мейера и Гесса (1912) дали 132,3 грамм-калорий. Ср. *W. Holmes. The age of the earth. L. 1913, p. 101. Л. Колловрат-Червинский у О. Хвольсона. Курс физики. IV. Пг. 1915, с. 970.*

Это выражается в том, что химически чистая радиевая соль, например, один грамм RaBr_2 имеет температуру на несколько градусов большую, чем температура атмосферы, в которой он находится³.

Очевидно, то же самое существует всегда и для природных соединений этих элементов. Несомненно превышения их температуры над температурой окружающего пространства ничтожны, так как количество радия в природных телах минимально (§ 7), однако, оно уловимо и могло быть констатировано для минералов, содержащих радий. Измерения Пуля⁴, сделанные для урановой смоляной руды, показали непосредственное повышение температуры для грамма минерала в условиях опыта, равное $0,007^\circ\text{C}$. Несмотря на кажущуюся ничтожность такого эффекта, взятые в целом радиевые атомы должны давать огромные количества тепла. Любопытно, что наблюдения Пуля, как для урановой смоляной руды, так и для ториевого минерала (оранжита) дали числа, заметно превышающие те, которые были выведены на основании опытов с чистыми солями. Так, Пуль наблюдал для грамма урановой смоляной руды выделение в час $8,15 \cdot 10^{-5}$ грамм-калорий, тогда как по количеству радия в минерале должно было бы выделяться всего $7,2 \cdot 10^{-5}$ грамм-калорий.

Такое превышение может зависеть от еще не уловленных ошибок опыта или от присутствия, кроме радия, других сильно радиоактивных элементов, термическая активность которых сильнее теплового излучения атомов радия.

Эти ничтожные тепловые излучения превращаются в грозные силы, когда скопляются многие атомы радиоактивного элемента в небольшом пространстве. Уже давно, в своих блестящих популярных лекциях Ф. Содди отметил, что полкилограмма радиевой эманации нитона в чистом виде должны обладать такой высокой температурой, которой не могло бы противостоять ни одно нам известное тело на Земле: оно испарилось бы или расплавилось.

Аналогичные выделения энергии происходят для сильно радиоактивных элементов на каждом шагу. Как чистые их препараты, так и природные их нахождения действуют на окружающую среду, изменяя ее свойства – ионизируют воздух, производят химические реакции (например вызывают образование озона в кислороде или перекиси водорода в воде), действуют на фотографическую пластинку в темноте и т.д. Все эти проявления их активности, как бы мы их не объясняли, теснейшим образом связаны с выделением энергии, ее превращением. Все они всегда могут быть сведены на определенную работу, производимую насчет энергии, выделяемой радиоактивным химическим элементом.

2. Чрезвычайно характерно и важно, что эта работа производится насчет *атомной энергии*, т.е. она пропорциональна количеству атомов радиоактивных элементов, находящихся в данном месте. Поэтому эффект ее будет тем больший, чем больше количество радиоактивного вещества сосредоточено в данном объеме какого-нибудь участка земной коры.

³ Очевидно, разница зависит от условий опыта. Гизель наблюдал разницу в 5°C . См. *E. Rutherford*. I. с. 1913, p. 569.

⁴ *H. Polle* // *Philos. Magazine* (6). XIX. 1910, p. 326. XXII, 1911, p. 61. XXIII, 1912, p. 183.

Мы знаем, что всякая работа в какой-нибудь системе производится на счет той части ее энергии, которая носит – в данных условиях – название *свободной энергии*. Поэтому мы можем выставить как общее положение, что в земной коре свободная энергия *сильно радиоактивных веществ пропорциональна количеству их атомов*. Она тем меньше, чем меньше таких атомов в данном участке земной коры, и тем больше, чем их больше. Поэтому всякое скопление, всякая концентрация сильно радиоактивных тел в данном участке земной коры сопровождается увеличением его свободной энергии, и всякое рассеяние, распыление радиоактивных веществ, уменьшение количества их атомов в данном участке земной коры связано с уменьшением его свободной энергии.

3. По отношению к химическим и физическим явлениям в земной коре давно уже замечены правильности, которые тесно, как мы теперь знаем, связаны с законами механики в широком смысле этого слова, но которые были найдены и замечены в этой области чисто эмпирически. Механическое их объяснение пришло позже. Было замечено, что все процессы, идущие на земной коре и в земной коре, стремятся к устойчивому равновесию, прекращаются с течением времени, если нет притока внешней энергии; если приток внешней энергии постоянно возобновляется, они имеют характер круговых процессов, т.е. таких процессов, в которых конечное состояние равно состоянию исходному.

Лучше всего можно уяснить себе это на двух-трех примерах. Мы знаем, что в общих чертах состав земной атмосферы вблизи земной поверхности не меняется. Отношение между количествами в ней кислорода и азота остается почти неизменным⁵. Колебания так незначительны, что потребовались особые исследования для того, чтобы доказать, что мы имеем здесь дело с механической смесью двух газов, а не с их химическим соединением. В общем, в среднем, атмосфера заключает по объему 21,0% кислорода и 79,0% азота. Колебания на открытом воздухе достигают всего 20,9–21,1 кислорода по объему. А между тем мы знаем, что на Земле идет бесконечное число процессов, выделяющих кислород (например, его выделяют ночью хлорофиллоносные растения, земные воды при испарении или нагревании и т.д.) или его поглощающих (дыхание животных, окисление ряда природных тел – сернистых, углеродистых и т.п.). Однако эти процессы уравнивают друг друга и достигнутое равновесие очень близко подходит к полному теоретическому равенству. То же самое явление ярко выражается и в большинстве других природных процессов – например, оно сказывается в почти полной тождественности химического состава воды океанов, например Тихого или Атлантического, несмотря на непрерывные различные химические изменения, в них идущие. Вся история природных химических реакций земной коры – история земных минералов (минералогия) или история отдельных химических элементов в земной коре (геохимия) – складывается из таких подвижных устойчивых равновесий, причем эти круговые процессы постоянно возобновляются только благодаря неуклонному притоку внешней энергии (в данном случае главным образом энергии Солнца в разных ее формах). Если бы не было внешнего притока энергии Солнца (и в несравнимо меньшей степени

⁵ См. В. Вернадский. Опыт описательной минералогии. I. Пг., 1914, с. 602 сл. 772, 780.

воздействия других небесных светил), все процессы на Земле давным-давно остановились бы⁶.

Во время всякого кругового процесса и при всяком устойчивом равновесии свободная энергия системы (в данном случае какого-нибудь участка земной коры) уменьшается, должна быть минимально возможной и, в пределе при достижении окончательного равновесия, будет равной нулю, т.е. будет вся истрачена. Это можно выразить еще проще: раз есть достаточно длительное время, вся работа, которая может быть исполнена существующими в системе силами, будет произведена и система остановится, перестанет изменяться.

4. В таком состоянии находится наша земная кора, т.е. вся доступная нашему изучению часть нашей планеты. В течение миллионов лет ее существования ее свободная энергия достигла минимума. Это справедливо одинаково по отношению ко всякому проявлению энергии. Все происходящие на земной поверхности процессы идут так, что используются до конца всякие формы свободной энергии, которые приходят в земную кору. То, что справедливо по отношению к энергии Солнца, очевидно справедливо и по отношению к новой открытой нами, независимой от Солнца, атомной энергии, будет справедливо и по отношению ко всякой другой форме энергии, которую мы сможем открыть в будущем. *Свободная атомная энергия в земной коре будет всегда наименьшей возможной, всегда стремиться к нулю. По отношению к радиоактивным веществам это будет значить, что они в земной коре будут всегда встречаться в распыленном, рассеянном состоянии, никогда не будут наблюдаться в сколько-нибудь значительных скоплениях в одном месте.*

И действительно, максимальные скопления радия и его аналогов достигают ничтожных долей процесса по весу. Мы можем быть уверены, что больших их концентраций и не встретим при дальнейшем изучении, если только не откроются совершенно новые явления, указаний на которые мы пока не имеем. *Чем больше атомная энергия элемента, т.е. чем сильнее его радиоактивность, тем больше его рассеянность.*

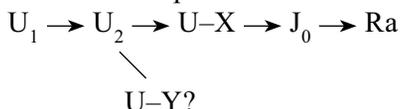
Тот процесс, который производит человек, выделяя весомые количества сильно радиоактивных элементов, есть процесс, прямо противоположный тому, который наблюдается в природе, и потому он требует для своего завершения, т.е. для сохранения сильно радиоактивного вещества в чистом виде в нашем обиходе, затраты новой, нередко большой энергии.

5. Заметное в короткое время распадение атомов сильно радиоактивных элементов, т.е. существование в них атомной энергии оказывается не только в такой особенности распространения этих элементов в земной коре, какой является их рассеянность, отсутствие для них специальных минералов. Оно сказывается и в том, что возможные обогащения ими участков земной коры тесно связаны с нахождением в них некоторых других химических элементов, «слабо радиоактивных», с которыми данные тела генетически связаны.

⁶ Возможно, но не доказано, что есть еще приток энергии (тепловой) из внутренних частей земного шара, оставшейся от древних космических периодов истории нашей Земли, когда Земля была раскалена или расплавлена, еще не окончательно израсходованной в прошедшие с тех пор миллионы лет. На поверхности Земли эта энергия – если она есть – проявляется очень мало. – П.Г. Мезерницкий. Применение лучистой энергии в медицине.

Для наиболее изученных из сильно радиоактивных тел мы знаем, что они образуются при применении атомов других химических элементов, причем ныне нам известные сильно радиоактивные химические элементы, единственно нас здесь интересующие – радий, мезоторий, радиоторий, нитон, эманации – образуются разложением атомов урана и тория, двух тяжелых химических элементов, соединения которых встречаются довольно часто и являются для нас *радиоактивными рудами*, т.е. рудами сильно радиоактивных химических элементов.

Цикл распада атома урана (или тория), связанный с выделением разных форм энергии и атомов новых элементов, в дальнейшем более или менее быстро разлагающихся, известен сейчас довольно хорошо, но я не буду здесь его касаться, так как он указан в каждой сводке учения о радиоактивности⁷. Нам важно только заметить, что в случае, если вновь зародившийся химический элемент находится на месте и не уходит из места своего зарождения, между его количеством и количеством исходного элемента устанавливается некоторое неизменное определенное соотношение, зависящее от продолжительности существования обоих элементов и от количества тех тел, которые образуются при распадении их атомов. Если бы все эти явления были нам вполне точно известны, мы могли бы вычислить совершенно точно то количество данного сильно радиоактивного тела, которое всегда будет находиться вместе с тем элементом, из которого оно произошло. В частности по отношению к радию генетическая его родословная в нескольких ее частях нам не известна с точностью. Она может быть выражена:



причем ни положение U–Y в системе, ни время существования иония и даже самое существование U₂ отнюдь не могут считаться точно установленными. К тому же и явления, связанные с дальнейшим разложением радия, не известны с той точностью, какая необходима для вычисления, исходя из теоретических положений, отношение U₁, Ra⁸. А между тем ясно, что при разной продолжительности существования различных тел, которые образуются распадением атомов урана, при определенном темпе всего процесса, должно в конце концов установиться предельное соотношение, которое будет определяться темпом распада урана, урана-X, иония, радия и т.д. Это соотношение, которое связано с радиоактивными процессами, называется *радиоактивным равновесием* и определяет те максимальные количества разных продуктов распада атомов урана, которые могут существовать совместно, раз только они остаются на месте своего образования, т.е. в молекулах урана. Ввиду отсутствия возможности вывести радиоактивное равновесие урана

⁷ См., например, *E. Rutherford*, I. с. 1913. P. 468, 518, 533, 552, 668. Л. Коловрат-Червинский у *О. Хвольсона*. Курс физики. Пг., 1915, с. 972 сл.

⁸ Или, вернее, U–X, так как разделение U на U₁ + U₂ не может быть здесь проведено. Нельзя забывать, что родословное дерево Ra не может считаться выясненным. В тексте приведена сводка *Рутерфорда* (1913), но уже для 1915 г., например, Л.С. Коловрат-Червинский (I. с. 973) дает иную в некоторых частностях, например по отношению к положению U–X. Приходится кроме того различать U–X₁ и U–X₂ и т.д.

путем полного учета всех происходящих продуктов, приходится пользоваться косвенным путем. Таким путем является изучение радиоактивного состава урана (т.е. природного урана, находящегося в радиоактивном равновесии), сделанного в минералах, достаточно старых⁹ и по отношению к которым возможно предположение, что образовавшиеся при атомном распадении урана продукты остались на месте¹⁰. Эти исследования были многократно произведены и наиболее надежные цифры могут быть сведены в следующую таблицу, данную Рутерфордом¹¹.

В килограмме урана в минерале, находящемся в радиоактивном равновесии, содержится:

	Миллиграммов		Миллиграммов
Урана 1	$1 \cdot 10^6$ (?)	Радия А	$3,1 \cdot 10^{-9}$
Урана 2	196	Радия В	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Урана Y	$8 \cdot 10^{-7}$	Радия С	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Урана X	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Радия С ₂	?
Иония	39?	Радия D	$8,6 \cdot 10^{-3}$
Радия	0,34	Радия Е	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Нитона (эманация радия)	$5,7 \cdot 10^{-6}$	Радия F	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Несомненно, сложность химического состава природного урана еще больше увеличится по мере того, как улучшатся наши знания о радиоактивных явлениях.

6. Оставляя в стороне все скоротечные и мало изученные продукты распада урана и останавливаясь только на одном радии, можно утверждать, что радий в радиоактивном равновесии является максимальной наблюдавшейся до сих пор его концентрацией в природных соединениях. В среднем максимальное его количество, могущее наблюдаться по отношению к урану, равно 0,000034%. Принимая такие минералы, которые наиболее богаты ураном, например, вероятно, один из самых богатых, уранониобат из Северной Каролины, содержащей по Гиллебранду¹²:

	I	II
UO ₂	50,83	44,11
UO ₃	39,31	46,86

Мы имеем для него 0,000026% радия, отнесенные по весу ко всему чистому минералу этой местности. Может быть, несколько большее количество радия будет заключаться в уранониобате из Корнваллиса, к сожалению, минералогически не изученном, где, по Гледич¹³, находится 0,37 миллиграмм радия на килограмм урана. Это количество очень мало повысит процентное содержание радия, которое никогда в земном продукте не превышает 0,00003%. Тело

⁹ Этот возраст должен быть не менее 10 000 000 лет, если продолжительность существования иония доходит до 1 000 000 и не менее 1 000 000 лет, если для иония взять цифру 100 000 лет. См. *E. Rutherford*. I. с. 1913, p. 462.

¹⁰ Надо сразу внести поправки для быстро уходящих продуктов распада радия.

¹¹ См. *E. Rutherford*. I. с. 1913, p. 468, 518.

¹² *W. Hillebrand* // *Of U.S. Geolog. Survey*. № 78. W. 1891, p. 65.

¹³ *Gleditsch*. *Le Radium*. VIII. P. 1911, p. 260.

с такой концентрацией радия и будет являться богатейшей возможной рудой на радий!

7. Аналогичные явления известны и для ториевой серии. Здесь тоже устанавливается радиоактивное равновесие, еще менее изученное, чем для радия и его спутников¹⁴. Для тория количество сильно радиоактивных тел почти в 1000 раз меньше того, которое наблюдается для урановой серии. В килограмме урана находится 0,34 миллиграмма радия, а в килограмме тория находится в радиоактивном равновесии только 0,00042 миллиграмма мезотория I, самого обильного радиоактивного элемента ториевой серии. Вся ториевая серия дает нам следующие числа на килограмм тория¹⁵:

	Миллиграммов		Миллиграммов
Торий	10^6	Торий А	$3,1 \cdot 10^{-13}$
Мезоторий I	0,00042	Торий В	$8,5 \cdot 10^{-8}$
Мезоторий II	$5,2 \cdot 10^{-8}$	Торий C ₁	$7,9 \cdot 10^{-9}$
Радиоторий	$0,00015 \cdot 10^{-8}$	Торий C ₂	?
Торий	$7,4 \cdot 10^{-7}$	Торий D	$8,3 \cdot 10^{-10}$
Ториевая эманация	$1,2 \cdot 10^{-10}$		

Само собою разумеется, при таком ничтожном содержании сильно радиоактивных тел ториевой серии процентное количество мезотория I – не говоря уже о других телах – в радиоактивном равновесии в минералах будет выражаться ничтожными долями процента по весу¹⁶. В самом богатом торием минерале – торрианите из Цейлона, в анализе, приведенном Дустаном и Джонсом¹⁷, содержится 78,98% ThO₂¹⁸. В нем в радиоактивном равновесии будет содержаться 0,000000029% мезотория I. Это будет максимальное насыщение природного минерала мезоторием. Для более активного элемента радиотория количество будет почти в 2,7 раза меньше.

8. Совершенно неясен вопрос, в каком виде находятся сильно радиоактивные элементы в таких своих концентрациях. Было высказано несколько различных об этом предположений: предполагали, что они находятся в форме окклюзий, механически захвачены тем минералом, в котором шло образование сильно радиоактивного элемента. Это мнение главным образом относится к газам, которые при этом образуются – эманациям или гелию¹⁹. С другой стороны, весьма возможно, что они находятся в однородном максимальном рассеянии, аналогичном сильно разведенным растворам (см. § 22). Во всяком случае мы имеем здесь дело с величайшим рассеянием сильно радио-

¹⁴ Кроме радия, иония и других тел, с ними генетически связанных, с ураном постоянно находится еще актиний и продукты его дезагрегации. Количество актиния, находящегося в радиоактивном равновесии урана, неизвестно. Оно очень мало.

¹⁵ См. *E. Rutherford*. I. с. 1913, p. 552.

¹⁶ Несколько иную генетическую схему (для тория D). См. *Л. Коловрат-Червинский*. I. с. 1915, с. 973.

¹⁷ См. *W. Dunstan* и *B. Jones*. Proceedings of R. Soc. L. XXVII, 1906. p. 549.

¹⁸ Другие анализы дают меньшие числа. Для данной разности (α-торрианита) 72, 24 до 78, 86. См. *S. Tolloczko*. Handbuch d. Mineralch., her. v. C. Doelter, III, В. 1913, p. 224. Это число должно повыситься, так как торрианит из Мадагаскара еще более богат торием, содержит до 93,02% ThO₂. См. *A. Lacroix* // Bulletin de la Soc. Min. XXXVII. P. 1914, p. 176.

¹⁹ См. об этом *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии. I. Пг., 1914, с. 679.

активного вещества, в котором его атомы отдельно находятся в посторонней, инертной среде, как и надо было ожидать, исходя из учения о равновесиях.

9. Трудно думать, чтобы в земной коре существовали процессы, которые бы вели к иной, большей, концентрации сильно радиоактивных веществ. С точки зрения явлений, указанных в §§ 2–4, большая концентрация радия и его аналогов в земной коре невозможна. Однако теория не указывает, чтобы этот предел возможной концентрации был неизбежно ниже предела радиоактивного равновесия.

И действительно, мы имеем в земной коре выветривания²⁰ наблюдения, которые указывают, что в ней существуют процессы, ведущие к некоторой концентрации сильно радиоактивных элементов. Однако, как увидим, эти концентрации не превышают тех, которые достигаются при радиоактивном равновесии (§ 13).

Такие концентрации радиоактивных элементов связаны с явлениями двоякого рода: во-первых, с процессами, наблюдаемыми в коллоидальных телах, и с явлениями адсорбции и, во-вторых, по крайней мере для радия, со способностью его соединений давать изоморфные смеси, резко отличные, по изоморфному ряду, от соединений исходного для него элемента – урана.

10. Мы знаем, что явления адсорбции (прилипания) и поглощения (адсорбции) тел при выпадении гелей и гидрогелей из коллоидальных растворов наблюдаются в огромном масштабе в поверхностных частях земной коры; они тесно связаны с химическими процессами, идущими в почвах, подпочвах, поверхностных водах, в верхних частях жил, в областях жизнедеятельности организмов. Обычно в этих процессах поглощаются ничтожные следы химических веществ, находящихся в данной среде; так, например, давно известно, что при выпадении из растворов нерастворимых (коллоидальных) осадков, например гидратов окиси железа или алюминия, вместе с ними увлекаются из раствора – и особенно из коллоидального раствора – самые разнообразные тела, в них находившиеся. Мы находим их при анализе образовавшихся твердых минералов, причем это завлечение идет различно для разных тел; так, при выпадении гидрата окиси железа увлекается кремнезем, марганец, фосфор, медь и т.д. Едва ли можно сомневаться, что чем тоньше наши методы открытия какого-нибудь элемента, чем легче открыть его присутствие в следах в каком-нибудь веществе, тем больше значение в его истории приобретают такие коллоидальные выпадения и явления поглощения вообще. Так как сильно радиоактивные элементы открываются более легко, чем какие бы то ни было другие тела и методы их диагноза исключительно чувствительны, то понятно значение, какое для них приобретают эти явления.

Но сверх того, для сильно радиоактивных элементов существуют особые рода обстоятельства, усиливающие значение этих явлений в их истории в земной коре. Мы имеем здесь явления двоякого рода, связанные с своеобразными свойствами радиоактивных тел.

²⁰ Концентрации сильно радиоактивных элементов вполне возможны с точки зрения явлений энергетики в глубинах земного шара, ниже земной коры (или в глубоких частях магматической области), так как ничто не указывает нам на то, чтобы там существовали условия равновесия химических реакций, аналогичные известным нам в земной коре.

Во-первых, сильно радиоактивные вещества особенно удерживаются твердыми *пористыми телами*, извлекаются ими из растворов или сгущаются из газообразной среды. Во-вторых, они поглощаются гидрогелями и гелями при их сгущениях в коллоидных растворах сильнее соединений большинства других элементов.

Явления первого рода были искусственно открыты, между прочим, в углях и получили широкое применение в технике радиоактивных исследований. Для эманации эти явления в углях были впервые открыты Рутерфордом²¹, применившим здесь прием Дьюара, известный вообще для газов. Поглощение идет особенно сильно при понижении температуры, при большей мелкозернистости угля. Эманация радия поглощается углем не в меньших количествах, чем уголекислота. Едва ли можно сомневаться, что аналогичные явления наблюдаются и в природе и этим может объясняться значительная радиоактивность многих углей, которые помимо урана содержат и радиоактивные вещества. Здесь явление усложняется тем, что урановые соединения также поглощаются углем²², причем для некоторых из производных урана, именно U–X эта способность выражена очень резко²³. Прямые наблюдения над каменными углями показали и для них присутствие радиоактивных элементов²⁴.

Несомненно, аналогичные явления должны наблюдаться и с другими пористыми веществами, но явления этого рода до сих пор совсем не изучены. Едва ли, однако, было бы правильно на этом основании забывать об их реальном существовании в природе.

11. Еще большее значение имеет выделение сильно радиоактивных тел, из водных растворов при выпадении в них гелей и гидрогелей. Это явление имеет особое значение в их истории, потому что водные растворы сильно радиоактивных веществ сами имеют все свойства коллоидальных, а не обычных растворов²⁵. Поэтому ничтожные следы радиоактивных тел, в них находящиеся, выпадают из них чрезвычайно легко при всех тех ничтожных изменениях внешних условий, при каких обычно выпадают из таких гидрозолей гидрогели. Даже в тех явлениях, где бы мы могли ожидать проявления молекулярных сил, связанных с изоморфными веществами, например при выпадении из растворов $BaSO_4$, захватывающего $RaSO_4$, мы имеем дело с явлениями поглощения, а не изоморфного смещения²⁶.

Одним из обычных условий свертывания коллоидов является присутствие в их растворах посторонних веществ. Чрезвычайно характерно, что такой способностью свертывать радиоактивные гидрозолы, т.е. обогащаться ими при выпадении из коллоидального раствора, обладают как раз вещества, играющие на земной поверхности огромную роль, и гидрогели и гели которых обычно выпадают из природных растворов и гидрозолей, как, например, гид-

²¹ E. Rutherford // Nature. LXXIV. L. 1906, p. 634. Cp. Boyle // Philosoph. Magazine. XVII. L. 1909, p. 374.

²² Это явление экспериментально не доказано, но вытекает из наблюдений в природе.

²³ См. любопытные наблюдения Ритцеля. A. Ritzel // Zeitschrift f. phys. Ch. LXVII. 109, S. 724.

²⁴ См. новую сводку C. Moureu et A. Lepape // Annales des Mines. (11) V. P. 1914, p. 340, 388. Эта радиоактивность слабее радиоактивности осадочных пород. Однако едва ли можно сомневаться, что радиоактивные элементы попали в уголь *позже*, а не произошли из растений.

²⁵ См. литературу у T. Godlewski // Philos. Magazine (6). XXVII. L. 1914, p. 618 сл.

²⁶ S.J. Lloyd // Journal of Phys. Chemistry. XIV. 1910, p. 481.

раты окиси железа или кремнезема²⁷. Понятно поэтому, что явления этого рода очень распространены в земной коре и минералы в форме гелей и гидрогелей нередко обогащены радиоактивными элементами. Так, вторичные природные алюмосиликаты, например глины, образующиеся при процессах выветривания, обогащаются торием, радием и его радиоактивными аналогами²⁸; такие же продукты собираются в коллоидальном магниевом силикате киле (у нас в Крыму)²⁹. Того же рода скопления элементов ториевого ряда обычны в почвах³⁰, элементов ториевого и уранового ряда в осадках минеральных источников³¹. Кремнистые туфы Йеллоустонских гейзеров поглощают радий и продукты его распада из тех следов его, какие находятся в водах³² и т.п.

Эти процессы играют, по-видимому, большую роль в радиоактивности минеральных грязей (см. § 23).

Однако такие обогащения радиоактивными телами коллоидов по существу ничтожны и ни в одном нам известном случае не достигают тех сгущений, какие известны для этих тел в радиоактивном равновесии. Нигде здесь не встречены скопления радия, превышающие три стотысячных доли процента или мезотория, превышающие три стомиллионных доли процента.

12. Точно так же и для изоморфных смесей мы не встречали концентраций, превышающих эти пределы. Мы имеем ясные явления этого рода для соединений радия. В общем, иногда нельзя, однако, точно отделить концентрации, в которых радий выделяется путем поглощения от тех, где он выпадет в изоморфной смеси. Так, например, радий собирается в железистых осадках, но почти всегда он наблюдается здесь в связи с *барием*, соединения которого с ним изоморфны³³. Вместе с барием он находится и в *рейссахерите* из Гастейна в Тироле, ваде, связанном с химией горячих вод и дающем, правда ничтожные, но все же максимальные скопления радия в такого рода осадках³⁴.

Выделение радия в изоморфных смесях в новообразованиях на земной поверхности связано с его отделением от урана, химически от него резко отличного. Это видно уже и при взгляде на периодическую систему элементов, где уран и радий во всех попытках ее построения занимают различные места³⁵.

Еще яснее это выражается в принадлежности U и Ra к совершенно различным естественным изоморфным рядам, которыми определяется совместная выкристаллизация в земных условиях соединений химических элементов³⁶. В то самое время, как уран стоит совсем особняком и больше всего прибли-

²⁷ См. любопытные опыты г-жи Фелльнер. *Fellner // Zeitschrift f. anorg. Chemie.* LXXIII, p. 1.

²⁸ Ср. *J. Joly // Radioactivity a. geology.* L. 1910, p. 127. P. Vi-erick. *Ueb. d. Radioactivitat d. Gesteinsarten.* Halle 1910, p. 35–37.

²⁹ *B. Гемилуан // Врачебная газета.* XIX. 1912, с. 954.

³⁰ Об этом см. *G.A. Blanc // Rendiconti d. Acad. Lincei.* (5). XVII. R. 1908, p. 101.

³¹ *J. Elster u. Geitel // Physik, Zeitschrift.* VII. B. 1906, S. 445. *G. Blanc, ib.,* p. 620. *J. Sterba // Jahrbuch d. Radioach.* VIII. L. 1911, p. 33.

³² *H. Schlundt a R. Moore // Bulletin of U. St. Geol. Survey.* № 395. W. 1909, p. 33.

³³ Ср. *C. Engler // Verhandlungen d. naturw. Ver. in Karlsruhe.* XIX. K. 1906, p. 81, 87.

³⁴ *H. Mache // Sitzungsberichte d. Wien. Akad.* CXIII. IIa. W. 1904, 1352.

³⁵ Это ярко выражено, например, и в новой любопытной схеме периодической системы, даваемой Содди, см. *F. Soddy. The chemistry of radioelements.* 11. L. 1914, p. 10.

³⁶ Об изоморфных рядах см. *B. Вернадский. Парагенезис химических элементов в земной коре.* М., 1910 (Дневник Съезда русск. естеств.).

жается в некоторых случаях к *торию*, радий принадлежит к изоморфному ряду бария, кальция. Так как урановые соединения очень нестойки на земной поверхности, то при их разрушении ничтожные следы радия, которые в них заключаются, входя в новые химические реакции, резко отделяются – при земных условиях – от урана и концентрируются в новые соединения, образующиеся на земной поверхности. Несомненно, все это соединения не очень долговечные, поскольку в них присутствует соль радия, ибо продолжительность существования соединений радия (не превышающая 4000 лет), с точки зрения земных процессов, ничтожна. Но, однако, не исключена возможность хотя и временных, заметных скоплений сильно радиоактивных тел этим путем.

Как мы знаем, изоморфной смесью называется своеобразная форма твердых растворов (однородных кристаллов), в которых растворитель и растворенное тело принадлежит к одному и тому же кристаллическому классу. В тех случаях, когда одно из этих тел выделяется в твердом виде, кристаллизуется из водных растворов расплавленного или газообразного состояния, всегда одновременно с ним – в том же кристалле – выделяется и другое, изоморфное с данным, тело, находящееся в данной среде, как будто бы оно было в этом случае идентично с первым. При кристаллизации из водного раствора выпадет с изоморфным телом другое даже в тех случаях, когда раствор для него разведен и оно заключается в нем только в следах. При этом, так как обычно кристаллическая сетка обоих тел очень близка, выпадающие кристаллы, не подчиняясь определенной химической формуле, вполне однородны.

13. До сих пор нам известны очень немногие случаи подобного рода, для природных радиевых тел. Но, очевидно, они заслуживают самого серьезного внимания. Мы имеем такие случаи для бариевых и свинцовых минералов.

Бариты $BaSO_4$, заключающие в изоморфной примеси $RaSO_4$, выпавшие из водных растворов, известны, например, в Карлсбаде³⁷ или в Тюя-Муионе в Фергане. Любопытны *гокутолиты*³⁸ $(Ba, Pb)SO_4$, тоже выпавшие из водных растворов в Гокуто, на Формозе³⁹. И в этом случае надо допустить существование $RaSO_4$, той же ромбической системы, как и $BaSO_4$ или $(Ba, Pb)SO_4$. Поэтому можно написать формулу радиоактивных баритов и гокутолитов, как $(Ba, Ra)SO_4$ и $(Ba, Pb, Ra)SO_4$. Однако $RaSO_4$ в них находится в ничтожном количестве, во много меньше по процентному содержанию, чем сколько его собирается в радиоактивном равновесии в урановых минералах.

То же самое надо сказать и по отношению к *радиоактивному пироморфиту* – $3Pb_3P_2O_8 \cdot PbCl_2$, кажется, наиболее богатому радием телу этого типа, до сих пор встреченному; в нем надо допустить существование $3Ra_3P_2O_8 \cdot RaCl_2$. Такой пироморфит был сперва встречен во Франции в окрестностях Isse L'Eveque между Отеном и Bourbon Lancy⁴⁰.

Из французского пироморфита добывался одно время радий. Пироморфит этот (в виде кристаллических корок) не содержал урана. Позже оказалось,

³⁷ См. J. Knet // Sitzungsberichte d. Wien. Akad. CXIII. 11. a. W. 1904, p. 754.

³⁸ M. Hayakawa u. T. Nakano // Zeitschrift f. anorg. Ch. LXXXVIII. L. u. H. 1912, p. 183. Wada // Beitrage zur Mineralogie Japans, III. T. 1913.

³⁹ Фотография с экземпляра гокутолита из собрания Геол. и Минерал. музея Академии наук.

⁴⁰ J. Danne // Comptes Rendus de l'Acad. de Paris. CXL. P. 1905, p. 211. N. Mac-Coy a. W. Rosse // Journal of Amer. Chem. Soc. XXIX. E. 1907, p. 1702. E. Rutherford // I. c. 1913, p. 463. L. de Launay // Giles minerallif. 11. R. 1913, p. 87.

что и многие другие пироморфиты радиоактивны. И, однако, даже в этом случае, количество сконцентрированного радия не достигает тех его сгущений, какие собираются в урановых рудах при радиоактивном равновесии. В этом радиоактивном пироморфите было не больше 0,001 миллиграмм радия на его килограмм, т.е. в 200 раз меньше его количества, какое содержится в чистых уранитах.

Таким образом, вполне возможно, что процент радия в радиоактивном равновесии в урановых минералах и есть максимальное число для концентрации радия в земной коре при ее термодинамических условиях.

14. В природе есть еще одно проявление концентрации радия и сильно радиоактивных элементов вообще в земной коре, которое представляет из себя, впрочем, их концентрацию кажущуюся, связанную не со свойствами сильно радиоактивных элементов, а со свойствами исходных для них урана и тория. В этом случае процент радия и его аналогов не может превысить процента их в радиоактивных равновесиях, но все же этим путем могут получиться их скопления, превышающие их обычные рассеяния.

Эти явления связаны с выветриванием урановых и ториевых минералов. При разрушении, химическом изменении этих минералов, обычно разрушается и установившееся радиоактивное равновесие и радий уходит из урана. Помимо того, что он собирается в твердых концентрациях – гелях или изоморфных смесях, он переходит, как мы видим, и в водные растворы (§ 24). Одновременно уран и торий претерпевают целый ряд изменений и определенным образом собираются в земной коре, например в коре выветривания. Здесь образуются новые концентрации урановых и ториевых соединений, а следовательно, попутно выделяются вновь, стремясь к радиоактивному равновесию, радий, мезоторий и радиоторий. Образуются радиевые руды вторичного происхождения, которые иногда для радия слишком молоды, не достигали радиоактивного равновесия, содержат его меньше на уран, чем первичные урановые соединения. Эти вторичные концентрации, никогда не достигающие концентраций в уране и в тории, удобнее рассмотреть при рудах на уран и торий (§ 33).

15. Однако своеобразный характер энергии сильно радиоактивных элементов сказывается не только в существовании предельной величины для их концентраций в земной коре (0,00003% для Ra и 0,00000003% для MTh I). Он сказывается и в *их исключительном проникновении в следах всего вещества земной коры, в их в ней рассеянии.*

Эти элементы находятся в земной коре всюду. Их атомы разведены атомами других тел и практически во всяком весовом количестве вещества можно доказать присутствие атомов сильно радиоактивных веществ, в частности можно найти доказательства присутствия радия, мезотория, радиотория, эманаций. Разведенные, сведенные к минимальному проявлению свободной энергии, эти элементы охватывают собою всю окружающую нас материю. Для того, чтобы получить материю, их лишенную, мы должны сделать усилие – имеем ее лишь в лаборатории, где она освобождена от отпечатков былой истории земной коры, насильственно нами выведена из участия в ее минеральных равновесиях.

Точные наблюдения и измерения доказывают нам это с неопровержимой ясностью. Рассмотрим имеющиеся наблюдения для разных участков земной коры.

16. Земная кора, доступная нашему научному минералогическому изучению, отнюдь не охватывает всего земного шара и не совпадает с представлением о всей нашей планете.

Земная кора может быть разделена на несколько оболочек, довольно резко отличающихся по своим химическим и термодинамическим условиям и являющимся минералогически совершенно различными. Мы имеем в 1), начиная сверху, следующие оболочки земной коры⁴¹:

I. Атмосфера:	1. Стратосфера	30 км
	2. Тропосфера	
II. Гидросфера	(океаны)	3,5 км
III. Литосфера:	1. Кора выветривания	0,5–4 км
	2. Метаморфическая оболочка	4–10 «
	3. Магматическая оболочка	16–20 «

Ниже литосферы находится область внутренних слоев земной коры (барисфера), которая, как и магматическая оболочка, может быть, сама распадается на химически разные оболочки. Но мы здесь так мало знаем, что нет надобности останавливаться на этих явлениях. Тем более, что для оболочки I.1 (стратосфера) и III.3 (магматическая) нам совершенно неизвестно рассеяние сильно радиоактивных элементов.

17. В области атмосферы рассеяние радиоактивности выражено чрезвычайно резко. В значительной мере оно теснейшим образом находится в связи с тем, что из земной оболочки III.1 идет постоянный и непрерывный ток сильно радиоактивных газов, благодаря постоянному распадению содержащихся в ней радия, тория, урана и т.д., выделяющих в конце концов нитон, актиниевую и ториевую эманации⁴².

Кроме нахождения сильно радиоактивных элементов в форме газов, едва ли можно сомневаться, что они рассеяны в атмосфере и в форме тончайшей пыли. На это указывают явления так называемой индуцированной радиоактивности⁴³ и образование твердых продуктов распада при распадении эманаций, так например, из радиевой эманации – нитона – получается твердый радий D (радиосвинец), продолжительность существования которого изменяется годами. Когда газовые молекулы нитона расширяются после своего существования в течение дней, в атмосфере должна долгое время держаться тончайшая пыль радиосвинца⁴⁴.

Ничтожные количества активных газов в атмосфере отнюдь не являются безразличными с человеческой точки зрения. От них зависит в значительной мере ионизация воздуха, они сказываются в электрических явлениях атмосферы, их влияние видно во всех химических процессах атмосферы, играющих такую исключительно важную роль в химии земной коры.

⁴¹ Эти оболочки получают нередко различные названия, но, в общем, разные исследователи, подходя к ним с разных точек зрения, приходят к очень схожим результатам. См. указания и литературу В. Вернадский. Опыт описательной минералогии I. Пг., 1914, с. 116, 740.

⁴² Общую сводку об эманациях, кроме общих трактатов по радиоактивности Рутерфорда или Кюри, см. еще G. Blanc // Jahrbuch d. Radioact. VI. L. 1910, p. 502 ск. G. Hevesy // ib. X.L. 1913, p. 198.

⁴³ См. M. Curie // Traite de radioact. I. P. 1910, p. 341, 380.

⁴⁴ Несомненно, эта область явлений чрезвычайно темная. Радиосвинец не констатирован до сих пор в пыли атмосферы. Однако в этой пыли спектроскопически констатированы давно (например, Гартлеем) свинец и другие металлы.

В атмосфере констатированы все три газообразных эманации – нито[новая] или радиевая, продолжительность периода которой 3,85 дня, ториевая эманация, с периодом в 54 секунды и актиниевая, с периодом 3,9 секунды. Они находятся в атмосфере всегда, следовательно, существует непрерывный приток их из литосферы, где непрерывно разлагаются атомы тория, мезотория, радия, урана, актиния и т.д., давая в конце концов постоянные испарения тяжелых сильно радиоактивных, быстро распадающихся атомов газов.

Эманации могут находиться в атмосфере не только в виде газов; они растворены в пузырьках воды, входят в виде окклюзий в носящуюся в атмосфере пыль, состоящую из радиоактивных тел⁴⁵. Но, несомненно, главная их масса должна находиться в газообразном состоянии.

Эманации были констатированы в воздухе давно⁴⁶. В 1902 году Эльстер и Гейтель и одновременно Селла и Поккетино⁴⁷ нашли в ней нитон, в 1904 году Бумстед констатировал ториевую эманацию, а в 1905 году Дадурриан и актиниевую⁴⁸.

Их находят всюду и всегда в широких слоях атмосферы. Только актиниевая эманация, количество которой наименьшее, иногда не могла быть найдена. Как высоко от земной поверхности могут быть найдены эманации, неизвестно, но они наблюдались на высоте трех километров⁴⁹.

Таким образом, во всяком случае можно утверждать постоянное нахождение их в воздухе по крайней мере до этой высоты.

Количество эманаций ничтожно, однако, оно может быть выражено в числах. По определению Ива⁴⁹ количество нитона колеблется в нижних слоях атмосферы в пределах от 1 : 7, причем около земной поверхности в одном кубическом сантиметре воздуха содержится количество нитона, отвечающее $60 \cdot 10^{-12}$ грамм радия. На высоте двух километров от земной поверхности, по Райту и Смиты⁵⁰, количество нитона уменьшается почти в 4 раза по сравнению с его содержанием над земной поверхностью (на высоте 5 метров), а в воздухе, заключающемся в почвах, количество эманаций превышает почти 2000 раз (в Кембридже)⁵¹ то число, какое наблюдалось для атмосферы на земной поверхности. Таким образом, несомненно здесь происходит постепенное уменьшение количества эманаций в атмосфере по мере удаления от земной поверхности: их источник находится на Земле.

Количество эманаций сильно колеблется в разное время и даже в разных участках атмосферы: ввиду их недолговечности здесь не может быть достигнуто равномерное их распределение – над океанами (т.е. почти над 3/4 земной поверхности) их значительно меньше, чем над сушей⁵².

⁴⁵ Это особенно должно иметь место по отношению к тории, который концентрируется в почвах.

⁴⁶ Общий обзор об эманациях в атмосфере см. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии I. Пг. 1914, с. 699 сл.

⁴⁷ Литературу см. *В. Вернадский*, I. с. I. 1994, 700. Ср. еще *Sella e Pochettino*. Atti d. Linc. R. 1902.

⁴⁸ *Flemming* // *Physikal. Zeitschrift*. IX. В. 1908, p. 801.

⁴⁹ *A.S. Eve* // *Philosoph. Magazine* (6). X.L. 1905, p. 99; XVI. L. 1908, p. 622. В последней статье я поправил прежние вычисления, где были ошибки.

⁵⁰ *J. Wright u O. Smith* // *Physik. Zeitschrift*. XV. В. 1914, p. 31.

⁵¹ *Satterly* // *Proceedings of Cambridge philos. soc.* XVI. C. 1911, p. 355, 532.

⁵² См., впрочем, данные, не вполне совпадающие с этим выводом. *В. Вернадский*, I. с. I. 1914, с. 700–701.

В атмосферу эманации поступают не только путем испарения от разложения рассеянных всюду, распадающихся сильно радиоактивных элементов – они попадают туда и из газовых струй минеральных источников, которые неуклонно выделяют в земную атмосферу эманации.

Во всяком случае, совершенно ясна чрезвычайная рассеянность эманаций в первой оболочке земной коры, в тропосфере (I. 2). Они могут быть в ней видны всюду⁵³.

18. Такое же рассеяние сильно радиоактивных элементов наблюдается и в гидросфере. В каждой капле морской воды приходится допустить их существование, в частности можно открыть выделение эманаций. Это неизбежно уже и потому, что эманации растворимы в воде⁵⁴ (в соленой воде меньше, чем в пресной, но все же растворимы)⁵⁵ и потому морская вода при соприкосновении с воздухом должна поглощать из него эманации. Из атмосферы же они могут попадать в гидросферу и путем дождей и снега, которые всегда содержат эманации⁵⁶.

К сожалению, радиоактивные свойства гидросферы до сих пор изучены недостаточно, хотя их изучение имеет большой интерес⁵⁷. Дело в том, что до сих пор в морской воде констатирован только нитон (радиевая эманация) и неизвестны ни ториевая эманация, ни актиниевая эманация. Это указывает как будто на то, что главным источником радиоактивности морской воды не является атмосфера, так как иначе, по крайней мере, ториевая эманация всегда была бы находима в морской воде.

Нахождение радиевой и отсутствие ториевой эманации в общем составе морской воды интересно еще потому, что подтверждает общий вывод о легком образовании нерастворимых ториевых соединений в земной коре, благодаря чему соединение тора – в отличие от соединений урана и радия – не попадают через реки в океаны. Главным источником радиоактивных соединений воды океанов должны являться следы соединений урана (и радия?), приносимых в них реками. Уран, как мы знаем, действительно наблюдался в морской воде.

Радиоактивность морской воды очень велика. Новые работы Ллойда дали для нее радиоактивность, отвечающую содержанию $11,2 \cdot 10^{-12}$ грамм радия в литре воды. Здесь мы имеем меньшее рассеяние сильно радиоактивных элементов, чем то, которое наблюдалось в атмосфере.

На дне океанов, в океанологической грязи, сосредоточено гораздо большее количество радиоактивных элементов. Здесь выступают и элементы ряда тория. Они проникают на некоторую глубину толщи придонной воды, но далеко не поднимаются в океанических водных скоплениях, частью благодаря трудной растворимости ториевых тел, частью благодаря недолговечности раство-

⁵³ В областях сильного развития урановых руд на земной поверхности (например в Юте или Колорадо) количество эманаций в атмосфере должно быть больше нормального, но эти явления не изучены.

⁵⁴ v. Hevesy // I. с. 1913, p. 205.

⁵⁵ Kofler // Physikal. Zeitschrift IX. B. 1908, p. 6.

⁵⁶ Об эманации в атмосферных осадках см. C. Wilson // Proceedings of Cambr. Philos. Soc. XI. С. 1902, p. 428; XII. 1903, p. 17. A. Gockel u. T. Wull // Physik. Zeitschrift. XI. B. 1908, S. 909.

⁵⁷ Литературу см. В. Вернадский. I. с. 0.1914, с. 699. Ср. еще S. Lloyd // Amer. Journal of Science. XXXIX. N.Y. 1915, p. 580.

римых в воде продуктов распада атомов тория. Об этих грязях в связи с другими грязями см. § 23.

В общем, в воде океанов рассеяны огромные количества радия – не менее 1400 тонн.

19. Еще резче выражено рассеяние радиоактивных элементов в литосфере. Каждый кусок литосферы, как уже указано, всегда будет заключать атомы радиоактивных тел. Для того, чтобы получить кусок вещества без таких атомов, мы должны произвести специальные поиски. При этом выяснилось, что такие участки земной коры лишены их только временно, очень незначительны по весу или объему и не играют никакой роли в ее составе.

К тому же, по-видимому, радиоактивные элементы проникают глубоко в литосферу. Правда, мы не можем непосредственно установить нахождение радиоактивных тел в магматической области (III.3). Однако у нас есть подобные данные, которые несомненно указывают нам на постепенно происходящий процесс их распада в земных глубинах. С одной стороны, это неизбежно вытекает из состава массивных пород, всегда богатых рассеянной радиоактивностью. Самые глубокие породы, нам доступные, для которых мы должны допустить их образование на глубине многих километров от земной поверхности, всегда проникнуты атомами сильно радиоактивных элементов (§ 21). Газовые струи, горячие источники, соффионы и т.д., в которых выходят на земную поверхность легко летучие или подвижные продукты из земных глубин, всегда содержат эти элементы и иногда ими более богаты, чем окружающая их земная поверхность. Наконец, в земной коре существует глубоко интересный, во многом загадочный процесс, который приводит к тем же заключениям о распаде атомов сильно радиоактивных элементов в земных глубинах, процесс этот – выделение из земных глубин гелия.

20. Легкий газ гелий⁵⁸, линии которого открыты были независимо друг от друга в 1868 году Жассеном и Локайром на Солнце, был впервые констатирован на земной поверхности и выделен в виде газа одновременно со своими спутниками – благородными газами – Рамзаем в 1895 году. Изучение явлений радиоактивности совершенно неожиданно изменило в корне наши представления о роли и истории гелия. Была выяснена тесная связь гелия с распадом атомов радиоактивных элементов; он образуется из них. В конце концов было довольно прочно установлено, что излучаемые при радиоактивном равновесии α -частицы, теряя заряды, превращаются в атом гелия. Поэтому гелий должен выделяться из всех радиоактивных тел, выделяющих α -лучи. Количество выделяющегося и образующегося этим путем гелия колоссально и он постоянно и непрерывно вновь создается в земной коре. Гейгер и Рутерфорд⁵⁹ дали следующую таблицу годового образования гелия граммов вещества:

1 грамм	дает гелия
урана в радиевом равновесии с его продуктами	$11,0 \cdot 10^{-5}$ куб. мм
тория в радиевом равновесии с его продуктами	$3,1 \cdot 10^{-5}$ »
радия	158. »

⁵⁸ О гелии см. *E. Rutherford* // I.c. 1913, p. 553 сл. *В. Вернадский*, I.c. Пр., 1914, с. 679.

⁵⁹ *H. Geiger* а. *E. Rutherford* // *Philos. Magazine* (6). XX.L. 1910, p. 697.

Имея в виду миллионы тонн этих элементов, сосредоточенных в земной коре, мы можем представить себе количества гелия, этим путем получаемого. Количества эти огромны.

И все же, изучая распространение гелия в земной коре⁶⁰, мы поражаемся его огромными выделениями из земных недр. Он выделяется в огромных количествах в газовых струях (газ из Эврика в Канзасе содержит 1,5% He), в газах минеральных источников (источник Uriage во Франции в сутки дает 20 литров гелия), в горячих соффиони Тосканы, в вулканических газах и т.д. Все указывает нам на то, что в земных глубинах мы имеем постоянный источник гелия. Приходится допустить или что он находится там извека, со временем прежних космических периодов жизни Земли, или что он сейчас образуется разложением находящихся там атомов сильно радиоактивных элементов. И в том, и в другом случае мы наталкиваемся на ряд затруднений: если бы внутри земной коры было бы столько урана и других радиоактивных тел, сколько их должно отвечать гелию, то температура земных недр должна была бы быть во много раз больше, чем это допустимо на основании других, прочно установленных геологических явлений. С другой стороны, совершенно непонятно извечное сохранение легкого газа гелия в глубоких недрах нашей планеты. Несомненно, только дальнейшие исследования помогут нам разобраться в этих явлениях. Пока же мы можем только констатировать факт, что из глубоких недр земной коры постоянно на земную поверхность подымается гелий, причем мы можем рассматривать его как результат распада атомов урана, тория и радия и объяснять недостаточное повышение температуры Земли тем, что выделяемая при его образовании энергия немедленно тратится на другие геологические и химические процессы земной коры. Постоянное выделение гелия во всякого рода отдушниках земной коры указывает на рассеяние создающих его радиоактивных элементов и в магматической области.

21. Еще более ярко проявляется рассеяние радиоактивных элементов в верхних частях литосферы. Здесь нет такой породы, в которой не могли бы быть найдены сильно радиоактивные элементы как ряда урана, так и ряда тория⁶¹. Они находятся – в ничтожных следах – как в породах массивных, так и в метаморфических или в осадочных. В горных породах они распределены равномерно и в различном количестве, так их больше в богатых кремнеземом массивных плутонических породах – в граните, в сиенитах, чем в породах основных. И в этих породах они неодинаково собираются в разных их частях. Их больше в некоторых минералах, большей частью в тяжелых или в первых выделениях при застывании пород; возможно, что их концентрация в них связана с концентрацией при застывании пород; возможно, что их концентрация в них связана с концентрацией при застывании пород урана и тория в определенных минералах. Такими минералами будут биотиты, апатиты, эвдиалиты, ортиты, цирконы, сфены и т.д.⁶²

⁶⁰ Об этом см. В. Вернадский. 17 с. I. 1914, с. 683 сл. C. Szako. Beitrage z. Kentn. d. naturl. Gasausstromungen. Karlsr. 1912. C. Moureu // Journal de chemie phys. XI. 1913, p. 63 сл.

⁶¹ См. литературу у В. Вернадского. О необходимости исследований радиоактивных минералов Российской Империи. Изд. 3. Пг., 1914, с. 22.

⁶² См. литературу у В. Вернадского. I.с. 1914, с. 38.

Количество радиоактивных тел ничтожно, но значительно превышает то их содержание, какое мы находим в атмосфере или в гидросфере. Так, например, по Стретту, максимальные цифры для гранитов составляют $870 \cdot 10^{-6}$ граммов окиси урана на грамм породы, для диорита $200 \cdot 10^{-6}$ и т.д. Вычисленные на радий эти цифры еще меньше – так, максимальные наблюдения для гранита (из Родезии) дали Стретту $4,78 \cdot 10^{-12}$ граммов радия на грамм породы, в сиените (Египет) найдено $2,44 \cdot 10^{-12}$ граммов Ra и т.д. В основных породах получаются числа значительно меньшие, так, например, в базальте из Антрима – $0,52 \cdot 10^{-12}$ граммов Ra на грамм породы, в дуните из Lock Scalvig – $0,33 \cdot 10^{-12}$ и т.п.⁶³

Все эти числа пока не охвачены никакой общей идеей и являются для нас простым эмпирическим фактом. К тому же, в этих ничтожных следах мы не всегда можем отличить радиоактивные элементы ряда урана от элементов тория⁶⁴. Поэтому и сами числа требуют сейчас большой осторожности в их оценке. Но все же, несомненно, мы здесь сталкиваемся с важным явлением в структуре Земли, настоятельно требующим изучения. Имея это в виду, нельзя не остановиться перед осторожностью данных, какие сейчас имеются у нас для массивных горных пород России. Таких наблюдений почти нет⁶⁵.

В осадочных породах в общем мы имеем очень небольшие количества радия, никогда не достигающие тех его сосредоточений, которые наблюдались в кислых массивных породах. Любопытно, что, как заметил Флетчер⁶⁶, в осадочных породах (кроме известняков) наблюдается приблизительно одинаковое количество радия, близкое к $1,1-1,5 \cdot 10^{-12}$ граммов радия. Для известняковых пород колебания гораздо большие⁶⁷.

Но и в тех, и в других – и в мало измененных осадочных породах вполне метаморфизованных – количество радия несомненно уменьшалось в несколько раз (в среднем в 2–3 раза) по сравнению с породами массивными, которые для них в конце концов являются исходными.

Нельзя не остановиться на довольно значительном научном интересе этого общего вывода, к которому пришли уже первые исследователи радиоактивности горных пород земной коры. Осадочные и обломочные породы образуются из пород метаморфических и массивных при их выветривании. Породы метаморфические – как это сейчас можно считать в значительной мере выясненным – тоже состоят только из измененных массивных и осадочных или обломочных пород. Следовательно, не будет ошибочным рассматривать в конце концов все осадочные породы как породы, происшедшие химическим и механическим изменением массивных пород. Уменьшение количества сильно радиоактивных элементов в их массе по сравнению с массивными

⁶³ Вопрос этот, однако, не вполне выяснен, так как иногда и основные породы дают большие числа. См. литературу у В. Вернадского. I. с. 22.

⁶⁴ Количество тора в породах больше – но, очевидно (§ 7), мезотория или радиотория все же меньше, чем радия. По измерениям Пуля (1915) в среднем земная кора содержит на грамм $1,38 \cdot 10^{-12}$ граммов тория.

⁶⁵ См. литературу у В. Вернадского. I. с. 1914, с. 55.

⁶⁶ Fletcher // Philos. Magazine. XXIII. L. 1912, p. 279.

⁶⁷ По Флетчеру (I. с.) в среднем $0,8 \cdot 10^{-12}$ граммов на грамм породы. Стретт дает количество для оолитовых юрских известняков (Бат) числа, равные $2,92 \cdot 10^{-12}$. (См. Strutt // Proceedings of R. Soc. LXXVII. 1906, p. 472; LXXVIII. 1907, p. 150).

может быть связано или 1) с тем, что в течение процесса образования осадочных пород сильно радиоактивные элементы успели прекратить свое существование или 2) с тем, что в среде осадочных пород происходят процессы концентрации сильно радиоактивных элементов в немногие места, связанные с объединением остальной их массы радиоактивными элементами. Наконец, возможно, что 3) это явление есть кажущееся, и что радиоактивность осадочных и обломочных пород отвечает средней радиоактивности кислых массивных пород (богатых радием) и основных массивных пород (бедных радием) в полном соответствии с их численным участием в строении земной коры.

Какое из этих предположений справедливо, можно будет решить только при дальнейшем изучении. Но, несомненно, то или иное решение затрагивает множество интересных вопросов в истории Земли. Так, если верно последнее предположение, то число, близкое к $1,2 \cdot 10^{-12}$ граммов радия будет отвечать среднему содержанию радия в земной коре. Если верно второе предположение, то должны существовать значительные, нам пока еще неизвестные, вторичные концентрации радиевых тел в поверхностной оболочке земной коры (например, в коллоидах или изоморфных смесях). Наконец, если верно первое предположение, то разница между средним количеством радия в земной коре и наблюдаемым средним его содержанием в осадочных породах может дать нам точное понятие о времени, в которое протекали процессы, приведшие к образованию осадочных пород.

Для решения между этими возможностями надо иметь широкий, систематически подобранный материал наблюдений, которого пока нет.

22. Не совсем ясен вопрос о том, в каком виде находятся в твердых телах эти сильно рассеянные следы сильно радиоактивных элементов. К этому вопросу приходится возвращаться неизменно все время. Он до сих пор не окончательно решен, однако, мы имеем сейчас уже прочные указания на то, что здесь дело идет о совершенно новом типе твердых химических соединений, отличном от определенных химических соединений, и от изоморфных смесей, адсорбционных соединений или твердых растворов обычного типа. Характерной особенностью этих соединений является чрезвычайное рассеяние данного элемента, заставляющее нас предполагать существование здесь явлений, аналогичных газовым разрежениям, где газовые частицы не подчиняются обычным газовым законам, или чрезвычайным разжижением какого-нибудь растворенного вещества. В этих смесях нельзя говорить о каком-нибудь определенном физическом состоянии растворенного тела: мы имеем здесь дело со свободными атомами химического элемента, рассеянными в твердом веществе. Смеси этого рода были мною названы *микроскопическими смесями*⁶⁸. Ближе всего к ним по свойствам подходят слабые газовые растворы и в твердой среде или «следы» твердых тел в жидкостях и очень возможно, что есть переходы между микроскопическими смесями и слабыми растворами в твердой среде.

В частности, по отношению к содержанию сильно радиоактивных элементов в горных породах можно убедиться, что они рассеяны в них всюду, во всех их составных частях, проникают все вещество породы.

⁶⁸ В. Вернадский. Парагенезис химических элементов в земной коре. 1910. (Дневник XII съезда естествоиспытателей). *Его же* // Известия Императорской Академии наук, Пг., 1914.

Доказано это было опытами Стретта⁶⁹ над нахождением элементов уранового ряда в разных минералах. Эти элементы (а следовательно, и производящий их уран) были найдены во всех минералах, над которыми производились наблюдения, в том числе и в минералах, не породообразующих. Эти минералы иногда содержат радиоактивные элементы в большем количестве, чем породы. Они найдены в галенитах, цинковых обманках, оловянном камне, графите, барите, сурьмяном блеске, кальците, целестине и т.д. Колебания в количестве радиоактивных тел наблюдались здесь в пределах 10^{-8} до 10^{-9} окиси урана на грамм минерала, т.е. они составляли ничтожные доли процента, например в цинковой обманке из Denbigh в Корнваллисе $70,0 \cdot 10^{-8}\%$. Еще чаще случаи, когда их процентное количество много менее $10^{-9}\%$: нижняя граница следов нами не достигнута, она совпадает с чувствительностью наших методов работы.

23. Среди находений радиоактивных элементов в литосфере необходимо остановиться на двух формах этих находений, так как они интересуют сейчас медицину и имеют в этом смысле практическое приложение. Это нахождение радиоактивных элементов *в грязях и в водных источниках*.

«Грязи» представляют из себя природные образования, чрезвычайно близкие к почвам, но резко от них отличные по своим химическим и физическим свойствам⁷⁰. К сожалению, в то самое время, как по отношению к почвам установились сейчас уже прочные представления о них, как об естественных телах и для их изучения создана целая наука – почвоведение, мы не имеем ничего подобного для грязей. Нет ни их естественной классификации, ни сведения общие правильности, наблюдаемые в их истории. А между тем «*грязь*» есть такое же естественное тело, как и почва, и занимает она значительную часть земной поверхности, чем какую занимают на земном шаре почвы. Ее значение в истории химических реакций Земли не меньше, если не больше, чем значение почвы. Грязь есть почва, находящаяся не в атмосфере, а в водной среде и соответственно с этим меняются все ее свойства.

Грязи могут быть разделены по характеру соприкасающихся с ними водных бассейнов на: 1) грязи морей и океанов, 2) грязи озер, 3) грязи рек и ручьев и 4) грязи минеральных источников. При этом, очевидно, мы в каждом отдельном типе грязей можем и должны отличать очень различные по условиям своих химических свойств и химических реакций более дробные группы, так, например, надо отделять прибрежные морские грязи от глубоководных грязей дна океанов или от грязей в полосе прилива и отлива.

Все эти грязи радиоактивны, причем практическое значение это имеет главным образом по отношению к прибрежным морским и озерным грязям, обладающим целебными свойствами. Радиоактивность грязей связана с тем,

⁶⁹ R. Strutt // Proceedings of R. Soc. LXXVIII. L. 1906, p. 151 сл.; LXXX. L. 1908, p. 580 сл.

⁷⁰ Почвы также содержат радиоактивные элементы. Об этом см. В. Вернадский. Опыт описательной минералогии. I. Пг., 1914, с. 700. Для русских почв, очень мало и случайно изученных, см. литературу у В. Вернадского. О необходимости исследования радиоактивных минералов России. Пг., 1914, с. 55 и сверх того В. Стицын // Записки Одесск. Отдел. Техн. общ. О. 1914, с. 70. В. Скворцов // Труды съезда улучш. лечебн. мест. V. Пг., 1915, с. 71. В почвах Северной Америки наблюдается параллелизм между содержанием радия и тория эманаций и ее плодородием. См. J. Sanderson // Americ. Journal of Dc. (4) XXXIX. N.H. 1915, p. 396.

П.Г. Мезерницкий. Применение лучистой энергии в медицине.

что 1) они чрезвычайно богаты коллоидальными веществами, обладающими, как мы видели, способностью поглощать сильно радиоактивные элементы, и 2) с тем, что в них должны быть сосредоточены все трудно растворимые новообразования в водных бассейнах земной коры. Ввиду указанных особенностей распада соединений тория (§ 39) радиоактивные элементы ториевого ряда не могут долго находиться в водных растворах и будут в водных бассейнах скопляться в глинах. Наконец, ввиду сложности химических реакций, идущих в глинах, радиоактивные элементы могут в них скопляться и другим путем, например, в «осадках» (глинах) источником может скопляться отделенный от урана радий (§ 12).

Но все эти скопления в случаях, до сих пор изученных, были ничтожны и богатых концентраций мы не имеем для глин, хотя количество радия здесь обычно больше того, какой известен для горных пород. В сухой глине едва ли заключаются количества радия, которые бы превышали 10^{-7} – 10^{-9} на грамм, причем для глин констатированы элементы ряда тория и урана, твердые продукты и эманации. В них находят и уран, и торий, и, следовательно, они обладают и постоянной радиоактивностью.

24. Гораздо большее значение нередко придают радиоактивности *минеральных источников*. Я уже указывал, что воды горячих минеральных источников, приходящих к нам из более глубоких частей земной коры, постоянно содержат сильно радиоактивные элементы. Во всех пресных источниках на земной поверхности также всегда находятся эти элементы и, в частности, эманации, впервые констатированные в них Томсоном в 1903 г.⁷¹ Для рек и озер эманации до сих пор не констатированы, однако едва ли можно сомневаться, что он в них есть⁷², но, очевидно, они находятся в них в ничтожных количествах.

Гораздо большее, однако, значение и гораздо большие скопления радиоактивных элементов мы наблюдаем в минеральных источниках, шедших к нам из глубоких слоев земной коры (в термах), связанных с большими и новыми дислокациями земной коры, или в источниках, связанных с большими месторождениями урановых руд.

Количество радиоактивных элементов в источниках сильно колеблется. Наибольшие наблюдавшиеся их скопления в радиоактивности, выраженной в единице Махе [М.Е.], равной 2270 для источника в Бромбах в Саксонском Фойхтланде⁷³. Большие количества⁷⁴ до сих пор не наблюдались. Близкие числа наблюдались в небольших источниках, с ничтожным дебитом, например, в некоторых рудных водах Иоахимсталя, но Бромбах пока кажется для нас исключением: вслед за ним стоят воды в несколько раз более бедные, чем он, радиоактивными элементами. С медицинской точки зрения, удобно ввести какие-нибудь определенные подразделения для радиоактивности минеральных источников и принять, например, классификацию Ноордена: 1) сильно радиоактивные источники – больше 100 М.Е., 2) умеренно радио-

⁷¹ См. литературу у *L. Blanc* // *Jahrbuch d. Rad.* VI. L. 1910, p. 525.

⁷² Ср. *В. Вернадский* // I. с. I. 1914, с. 698.

⁷³ См. *М. Weidig* // *Radioact. Wasser in Sachsen.* IV. Fr. 1912.

⁷⁴ Указания *В. Котульского* (Геолог. исслед. золот. обл. Сибири. Ленский зол. р. VIII. (СПб., 1912, с. 54 сл.) для Верхне-Ангарских источников требуют проверки и подтверждения.

активные 50–100 М.Е. и 3) слабо радиоактивные 20–50 М.Е. К числу сильно радиоактивных принадлежат, например, термы:

Искии	372 М.Е.
Georgsquelle в Ландеке	206 М.Е.
Гаштейн	149 М.Е. и т.д.

Сейчас на всем земном шаре известны многие десятки тысяч минеральных источников. Все они более или менее радиоактивны, но огромное большинство из них имеет радиоактивность, меньшую 20 М.Е. Количество источников, имеющих радиоактивность, больше 20 М.Е., уже сейчас достигает сотен случаев и постоянно увеличивается по мере хода исследований⁷⁵. По-видимому, число это дойдет до нескольких тысяч. К сожалению, собранных фактов недостаточно для обобщений; но едва ли можно сомневаться, что мы имеем в этих источниках важный аппарат в земной коре, уносящий радиевые тела из земных недр на земную поверхность и в атмосферу. Нельзя забывать, что все без исключения сильно радиоактивные источники (свыше 50 М.Е.) приурочены, как все термы, к областям новейших дислокаций, где открыт доступ с земной поверхности в более глубокие части земной коры. Завеса, скрывающая нам значение этой структуры земной коры, только что начинает приподниматься.

Для источников, несомненно, констатированы эманации⁷⁶: нитон, ториевая и даже актиниевая эманация, затем уран, тор, радий и, очевидно, в них находятся и все другие продукты распада как ряда урана, так и тория.

⁷⁵ О радиоактивности источников существует огромная литература, большей частью заключающаяся в отдельных частных наблюдениях. В новых сводках сведений по минеральным источникам по отдельным странам, изданным за последние года (особенно после 1905–1910 гг.), имеются всегда указания на данные по радиоактивности. Из таких новых сводок см. Deutsches Baderbuch. В. 1907. Va der-Almanach. 11. изд. 1910. *Л. Бертенсон*. Радиоактивность лечебных вод и грязей в России. Пг., 1914. Oesterreichisches Baderbuch. W. 1914. Из общих работ по радиоактивности источников или работ по отдельным странам и большим группам см. *H. Mache* u. *S. Meyer*. Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wiss. Math. Nah. Kl. CXIV. W. 1905, S. 189. (Чехия). *M. Bamberger* u. *K. Kruse*. ib. CXVI. 1907. CXIX–CXXII. 1910–1913 (Тирополь). *Ehrenfeld*. Unters. uber die Radioactiv. mahrsich. u. schlesisch. Heilquellen. Brunn. 1907. *F. Henrich*. Zeitschrift f. Electroch. XIII. Halle. 1907 (общее). *J. V. Soury*. Ueber d. Radioact. ein. Schwerzer. Mineralquellen. Fr. 1907. * *F. Bamberger*. Sitzungsberichte d. Wien. Acad. Math.-Nat. Kl. CXVIII. 1908 (Австрия). * *F. Kohlrausch*. Zeitschrift f. physikal. Therapie. XII. 1908 (Норвегия). Reichau. Die Radioactiv. d. schlesischer Heilquellen. Halle. 1908. *W. Petraschek*. Verhandlungen d. Geolog. Reichsanstalt W. 1908 (общее). *H. Sjogren* och *N. Sahlbom*. Arkiv f. Kemi. III. N. 2 St. 1908 (Швеция). Radioactive Wasser in Sachsen. I–II. (*C. Schifner*). III (*Schifner*; *M. Weidig* u. *R. Freidrich*). IV. (*M. Weidig*). Fr. 1908–1912. * *C. Moureu*. Journal de phys. chim. XI. Gen. 1913, p. 63 сл. (Франция). * *Jancen*. Norsk Tidskrift f. Therapie. 1910 (Дания, то же в Gazette des Eaux 1910). *T. Torquelson*. The hot springs of Iceland K. 1910. *E. Sommer*. Ueber d. Radioactivit. d. naturl. Heilquellen d. deutsch. Sprachgebietes. M. 1910. *E. Ebler* u. *M. Fellner*. Zeitschrift f. anorg. Chemie. LXXII. L. 1911 (общее). * *Engler* u. *Sieverking*. Radium in Biologie, № 10–11. 1912. *Fraga*. Die Radioactivitat d. Minerlquellen Chiles. L. 1912. *Э. Карстенс*. Записки Русск. бальн. общ. XIV. № 2–3. Пятигорск. 1912 (Кавказ). *F. Gockel*. Die Radioactivitat von Boden u. Quellen. Brs. 1914. *E. Giurgea*. Bulletin de la St. Sciene. de l'Acad. de Roumanie. В. 1914, p. 54 (Румыния). См. ниже сводку *В.А. Линденера*. Обозначенные* работы были мне недоступны.

⁷⁶ См. литературные указания *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии. I. Пг., 1914, с. 696.

Из источников сильно радиоактивные элементы попадают в воздух и затем выделяются в осадках (грязях). Нельзя не отметить, что они должны очень ярко сказываться в коллоидальных свойствах источников, которым сейчас начинают придавать значение, так как все растворы радиоактивных тел обладают свойствами коллоидальных растворов⁷⁷.

Глава II

СИЛЬНО РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УРАНОВЫХ И ТОРИЕВЫХ МИНЕРАЛАХ

25. Из всего вышеизложенного ясно, что до сих пор максимальным, возможным в земных условиях, скоплением радиоактивных элементов является нахождение их в урановых и ториевых минералах, где в пределе (радиоактивном равновесии) может быть достигнуто по весу обогащение до $3 \cdot 10^{-5}\%$ радия и $3 \cdot 10^{-8}\%$ мезотория I.

Очевидно, этот вывод дает нам вполне определенную нить для поисков радиоактивных руд: надо искать для этого руды на уран и торий. Изучая историю урана и тория в земной коре, их концентрацию и свойства, мы тем самым изучаем историю в земной коре радия, иония, мезотория и других сильно радиоактивных тел, образующихся в результате атомного распада урана и тория. Всякое природное соединение урана и тория содержит в себе атомы радиоактивных тел; мы имеем свободны от них соединения этих элементов только в лаборатории. Урановые соединения, природные и лабораторные, резко этим отличаются друг от друга даже в тех случаях, когда урановые соединения не являются изоморфными смесями.

Как уже указано, в зависимости от возраста урановых и ториевых соединений, они являются или находящимися в радиоактивном равновесии (насыщены атомами радиоактивных элементов), или же вследствие ли молодости или позднейшего изменения являются содержащими менее радия (и соответственно других его аналогов), чем это предполагается теоретически необходимым.

Явление это изучено главным образом для радия. Следующая таблица дает отношение между Ra : U для разных минералов (табл. 1)⁷⁸.

Наблюдаемые отклонения от среднего числа близкого к $3,3-3,4 \cdot 10^{-7}$ не имеет объяснения для случаев, превышающих это число, или объясняются позднейшим уносом радия или молодостью минерала в тех случаях, когда мы имеем дело с меньшим числом Ra : U, чем $3,3 \cdot 10^{-7}$.

26. Существование определенного числа для отношения Ra : U позволяет определить общее количество радия (а при дальнейшем изучении и всех остальных сильно радиоактивных элементов) в земной коре. Очевидно, максимальное возможное отношение Ra : U дает их отношение в радиоактивном равновесии. Тот радий, который отделился от урана при позднейших процессах, отнюдь не меняет этого отношения, так как, понижая отношение Ra : U

⁷⁷ См. T. Godlewski. I. с. 1914.

⁷⁸ Литературу см. E. Rutherford. I. с. 1913, p. 462 сл.; B. Вернадский. О необходимости исследований радиоактивных месторождений России. Изд. 3-е. Пг., 1914, с. 16–17.

Таблица 1

Минерал	Месторождение	Уран, %	Отношение Ra:U
Торбернит	Саксония	39,29	$1,82 \cdot 10^{-7}$
Карнотит	Колорадо	16,00	$2,34 \cdot 10^{-7}$
Гуммит	Германия	12,20	$2,54 \cdot 10^{-7}$
Отенит	Отен	46,92	$2,56 \cdot 10^{-7}$
»	Тонкин	47,10	$2,59 \cdot 10^{-7}$
Торбернит	Германия	28,80	$3,14 \cdot 10^{-7}$
Смоляная руда	Иоахимсталь	46,10	$3,21 \cdot 10^{-7}$
Гуммит	Германия	17,37	$3,34 \cdot 10^{-7}$
Торбернит	Португалия	39,03	$3,33 \cdot 10^{-7}$
«	«	36,20	$3,33 \cdot 10^{-7}$
«	«	0,72	$3,35 \cdot 10^{-7}$
Самарскит	Индия	8,80	$3,35 \cdot 10^{-7}$
Бреггерит	Норвегия	63,89	$3,29 \cdot 10^{-7}$
Клевеит	«	54,90	$3,32 \cdot 10^{-7}$
Ураноторит	«	4,83	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Урановая смоляная руда	«	58,90	$3,48 \cdot 10^{-7}$
Фергюсонит	«	6,30	$3,55 \cdot 10^{-7}$
Урановая смоляная руда	«	4,67	$3,67 \cdot 10^{-7}$
Торианит	Цейлон	18,60	$3,55 \cdot 10^{-7}$
Торбернит	Корнваллис	48,66	$3,49 \cdot 10^{-7}$
Урановая смоляная руда	«	28,70	$3,74 \cdot 10^{-7}$

в остающемся урановом минерале, он находится в отделенном от урана виде в другом месте.

Это правильно для «молодых» урановых минералов, ибо в этом случае уран раньше образования данного минерала потерял радий, который заключался в нем, когда он входил в состав других тел. Если бы мы собрали весь этот радий, то его получится как раз столько, сколько недостает в молодом минерале. В общем, мы должны, следовательно, признать, что для земной коры *отношение Ra : U равно отношению радиоактивного равновесия этих двух химических элементов.*

Количество урана в земной коре нам известно с некоторой вероятностью – оно едва ли меньше $10^{-2}\%$ по весу земной коры с литосферой мощностью до 20–25 км⁷⁹. Конечно, это число не очень точно, но возможная ошибка во всяком случае не превышает $\pm 50\%$ данного числа. Во всяком случае оно дает точное впечатление о порядке того числа, которое отвечает количеству радия в земной коре. Число это будет в процентах близко к $3,4 \cdot 10^{-7}$ ⁸⁰. Так как

⁷⁹ В. Вернадский. I. с. 1914, с. 16.

⁸⁰ Среднее для осадочных пород ($1,1 \cdot 10^{-12}$ граммов на грамм) дало значительно меньшее число. Это, может быть, зависит от того, что учет урана (принято максимальное число) был слишком преувеличен. Но и в этом случае получается большее число, так как едва ли возможно передвинуть процент урана ниже $10^{-3}\%$.

тория не меньше урана, может быть даже больше⁸¹, то количество мезотория, в данный момент существующее в земной коре, будет меньше количества радия и едва ли будет превышать $3 \cdot 10^{-10}$.

Эти ничтожные числа⁸² превращаются в миллионы тонн и в такие источники энергии, которые превышают всякое воображение и которые достаточны для объяснения всех геологических процессов: смещения континентов, образования гор, вулканических извержений, величайших землетрясений. Попытки таких вычислений и предположений делались не раз, но они стоят в стороне от задач этой статьи⁸³.

27. Переходя к урану и торию, необходимо заметить, что и сами уран и торий в земной коре не образуют очень больших скоплений. Они тоже являются носителями свободной энергии. Однако эта энергия на грамм элемента в миллионы раз слабее энергии радия; в связи с этим при термодинамических условиях земной коры является возможным их существование в больших массах. Поэтому оба эти элемента могут давать минералы, в которых соединения урана и тория составляют преобладающую по весу часть (см. табл. 2, 3 урановых и ториевых минералов) в эти урановые и ториевые минералы могут местами концентрироваться в земной коре в значительных количествах.

Остановимся сперва на соединениях урана. Все без исключения природные соединения урана принадлежат к *кислородным соединениям*⁸⁴, причем для огромного большинства из них – и для самых важных и обычных – химическая структура их является совершенно неизвестной. Это объясняется неясностью наших знаний в области химии урана. Хотя этот элемент открыт уже в конце XVIII века и с тех пор неуклонно происходит научное изучение его свойств, особенно усилившееся в последнее время благодаря вниманию исследователей к явлениям радиоактивности, наше знание о химических свойствах урана находится в зачаточном состоянии. Для урана, между прочим, характерно, что аналитические приемы его определения, чисто практические задачи его нахождения и учета стоят несравненно выше, чем теоретические представления об его соединениях. Изучение природных соединений урана усложняется еще тем, что он обычно дает соединения с такими элементами, как Th, Ta, Nb, элементы редких земель, Ti и т.д., химия которых изучена еще меньше, чем химия самого урана.

Обычно считают, что уран в своих стойких соединениях является, с одной стороны, аналогом молибдена, хрома и вольфрама, а с другой – тора (а следовательно, элементов вроде олова, кремния и т.д.).

Аналогия его с вольфрамом, хромом и молибденом ни в чем не выражается в природе и чрезвычайно слабо химически обоснована. Гораздо более ярко и точно выражена аналогия урана с торием – однако эта аналогия нам очень мало дает, так как наши знания о тории являются почти столь же мало точными и охваченными теорией, как и наши знания химии урана.

⁸¹ См. В. Вернадский. I. с. 1914.

⁸² Радия, однако, на Земле больше, чем иридия, платины, золота и т.д.

⁸³ См. литературу у В. Вернадского I. с. 1914.

⁸⁴ См. о распределении элементов с этой точки зрения: В. Вернадский. Опыт описательной минералогии II. Пг., 1915.

Принимая все это во внимание, нет ничего удивительного, что для большинства урановых тел мы не можем даже написать химическую формулу их господствующего соединения и не понимаем их химических свойств. Здесь господствует чистый эмпиризм и существующие теории, излагаемые в учебниках и на кафедрах, резко противоречат фактам.

28. Нам известно сейчас не менее 68 разных урановых минералов, в которых урановое соединение является господствующей по весу составной частью природного тела.

Нельзя не отметить, что это число очень велико для химического элемента при земных условиях. Столько разнообразных соединений не дают в природе ни медь, ни цинк, ни серебро, ни элементы платиновой группы и т.д. Оно указывает на относительную химическую активность урана при земных условиях.

В нижеследующей табл. 2 приведены все данные соединения, причем указана их химическая формула, когда это возможно⁸⁵. Мы видим, что это возможно очень редко.

29. Все указанные в табл. 2 урановые соединения могут быть резко разделены на две группы – на тела первичные и на тела вторичные.

Первичными соединениями мы будем называть такие минералы урана, по отношению к которым мы не знаем исходных тел, изменением которых они произошли. В конечном пределе эти первичные минералы оказываются выделенными или во время магматических процессов (из расплавленных или полурасплавленных масс) или выпавшими при реакциях, шедших в горячих водных растворах, главным образом в так называемых жильных водах, близких к горячим источникам, к термам.

Вторичными минералами мы называем такие, которые образовались изменением первичных минералов или выпали в поверхностной оболочке земной коры (III.1) при концентрации урановых тел. В некоторых случаях мы не имеем возможности решить, с каким типом соединений мы имеем дело, но в общем это можно точно выяснить.

В огромном, преобладающем большинстве радиоактивные тела и урановые соединения известны в природе в форме первичных минералов, откуда они и добывались.

Первичные урановые минералы, которые наблюдались в значительных скоплениях, могут быть сведены к немногим типам месторождений. В сущности все разнообразные случаи их нахождения в природе могут быть сведены только к двум типам образования: 1) путем процессов, связанных с магмами – большей частью в пегматитовых жилах и 2) выделением из водных растворов, нередко горячих, большей частью глубоко от земной поверхности. Для урана, с практической точки зрения, этот второй тип концентраций имеет наибольшее значение. Таковы чисто жильные выделения, вроде знаменитых урановых рудников (рудников настурана) Рудных Гор в Чехии, в Иоахимове, более сложные месторождения Корнваллиса, содержащие в верхних частях торбернит и отенит, а в глубоких уранониобиты и настураны и выделения в песчаниках и в сланцах в области сильно дислоцированных осадочных пород – ванадиевокислые соединения в Юте и в Колорадо

⁸⁵ Формула господствующего соединения, растворителя изоморфной смеси.

Урановые минералы

№ п/п	Название	Вероятный состав господствующего соединения	% UO ₃	% UO ₂	% ThO ₂	% PbO	% Hc	[Свойства]
1	2	3	4	5	6	7	8	9

I. Уранаты

В уранатах обычно можно доказать присутствие обоих окислов UO₃ и UO₂. Эти окислы являются преобладающими по сравнению со всеми другими составными частями минерала. Однако есть переходы в соединения с преобладанием ThO₂ (торианиты). Вероятно, для уранатов преобладает UO₂. Нахождение сложных окислов редких земель делает возможным нахождение здесь сложных ангидридов, типа $pY_2O_3 \cdot qUO_2$ и т.д. В конце концов химический характер всех этих минералов нам неясен. Для некоторых соединений, например, для настурана (= *урановой смоляной руды*), нередко дают формулу U₃O₈, считая их за природную закись-окись урана. Однако данные анализы этому не отвечают, и характер закись-окиси урана неясен; несомненно она не принадлежит к типу простых окислов, а скорее всего это или соль, или сложный ангидрид. Сюда относятся между прочим так называемые *ураниниты* (№ 1–5), *урановая смоляная руда* (№ 4–5, 8), обычно не различаемые, но явно отвечающие, как видно из таблицы, несколько различным минералам.

1	Бретгерит ¹	$p(U, Th, Pb)O_2 \cdot qUO_3$	30,6–38,9	42,2–46,1	5,6–6,0	8,4–9,0	–	Встречаются в кристаллах правильной системы (нередко октаэдр); черного, в порошке буро-зеленого цвета; уд. вес ок. 9,0. Кроме указанных элементов, содержит около 1,0% иттриевых земель, ок. 0,7% H ₂ O и небольшие количества Fe, [Ce], [La], Са и т.д.
2	Клевеит ⁶	?	41,7–44,2	24,2–26,8	4,1–4,8	10,5–10,9	–	Кристаллы правильной системы (гл. обр. кубы). По цвету аналогичен бретгериту. Резко отличается от него богатством иттриевых земель (8,4–11,0% [Y]O ₃), H ₂ O больше 1%. Уд. в. 7,5.

Таблица 2 (§ 28)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	Нивенит ¹	?	44,2–46,8	19,9–20,0	6,7–7,8	10,1–10,2	–	Кристаллическая система неизвестна. Вероятно другая полиморфная разновидность клеверита, химически резко отличается от последнего легкой разлагаемостью: при 100° слобая H_2SO_4 его легко разлагает. Содержит столько же иттриевых (богатых эрбием) земель (9,5–11,2), сколько и клеверит. Воды больше 1%. Уд.в. 8,0–8,2.
4	α -урано-ниобат ¹	?	13,3–35,5	48,0–72,3	6,6–9,8	3,1–10,1	–	Правильная система. Отличается очень резко от бреггерита колебаниями в составе UO_2 ; UO_3 . По-видимому, является изоморфной смесью группы бреггерита и клеверита. Однако это не может объяснить наблюдаемых отклонений, так как наблюдаемое количество UO_2 слишком велико. Очевидно, предположение об изоморфной смеси бреггерита недостаточно для объяснения химического состава уранониобатов. Количество Y_2O_3 достигает до 1,2%, CaO до 0,87. Можно было бы думать, что мы имеем здесь тело, первоначально близкое к торианитовым (№ 6–7) минералам и значительная часть UO_3 вторичная, т.е. в растворителе, может быть, было $(U, Pb, Th)O_2$.

5	β-урано-ниобат ¹	?	41,1–50,8	34,7–46,6	2,8–6,4	4,2–11,3	–	<p>Но этому противоречит β-уранониобат. Уд. вес 8,3–9,6. Цвет тот же, что для предыдущих минералов.</p> <p>Правильная система. Обладующий уд. весом 9,0–9,5 β-уранониобат отличается от α-уранониобита только значительно большим процентом UO₃. Едва ли можно это считать случайностью.</p>
6	α-торианит ¹	(Th, U, Pb)O ₂ ?	?	14,90 ²	72,2–79,0	2,0–3,4	до 0,4	<p>Правильная система. К сожалению, в торианитах совершенно не определен уран по степени окисления. По-видимому, в торианите почти весь уран отвечает UO₂. Кроме этих элементов, несколько процентов состоят из Fe₂O₃ (до 6%), [Ce]₂O₃ (до 8%), ZrO₂ (до 35%) и т.д. Состав торианитов очень сложен. Уд. в. 8–9,7. Черный. Черта серая.</p>
7	β-торианит	?	18,9 ³	10,3 ³	58,4–63,4	2,3–3,8	до 0,2	<p>Правильная система. Более беден торием, чем торианит. Несомненно присутствует UO₃. Из других составных частей Ce₂O₃ (до 1,8%), Fe₂O₃ (до 3,5%). Черта серая. Черный.</p>

¹ Этот минерал также называется *уранитом*. Ввиду того, что название уранинит относится к различным телам, оно мною здесь не употребляется.

Таблица 2 (§ 28)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	Настуран ⁴	?	25,3–59,3	22,3–58,5	0	0,7–6,4	–	Аморфный. Черный. Черта буро-железная. Уд. в. около 7. По-видимому, и здесь есть совершенно те же различия, как и для уранинитов – более бедные и более богатые UO_3 . К сожалению, анализы этой богатейшей радиевой руды очень малочисленны и мало точны. Здесь соединены все настураны вместе, так как неясно, нет ли между ними всех переходов. Небольшая примесь тория иногда наблюдается. Количество воды доходит до 6%, иногда ее очень мало. Заключают большое количество разных элементов в небольшом количестве, обычно менее 1%.

II. Фосфаты, содержащие уран

Небольшая группа эта, состоящая главным образом из более новых, природных соединений урана, представляет частью двойные фосфорнокислые соли уранила с кальцием, барием и медью, богатые кристаллизационной водой, частью свободное соединение урана с фосфорной кислотой. Характер радикала-уранила (UO_2) отнюдь не может считаться выясненным и очень может быть, что мы имеем дело с сложной уранофосфорной кислотой (фосфорураниламом) и солями Ca, Ba, Sr этих сложных ангидридов, т.е. уран находится в них в форме UO_3 . Состав этих тел, как образовавшихся иногда из минералов 1-й группы (большой частью при их метаморфизме, редко при выветривании), гораздо больше 1-й группы.

9	Фосфоруранилат	$3UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$	71,7–76,7	–	–	4,4	–	Правильной системы. Лимонно-желтый порошок.
10	Отенит	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$	55,1–62,2	–	–	–	–	Ромбической системы. a:b:c = 0,9875:1:2,8517. (Деклуазо). Желтый цвет. Уд. в. 3,1–3,2. Есть примесь мышьяка. Т. 2–2,5.

11	Ураноцирцит	$\text{BaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	56,9	—	—	—	—	Ромбич.? Желт.-зел. Уд. в. 3,5.
12	Торбернит	$\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	56,8–62,1	—	—	—	—	Квадр. а:с = 1:2,9361 (Шрауф). Зеленый. Уд. в. 3,4–3,6.

III. Ванадиевые соединения урана⁵

То же самое, что указано для фосфорных соединений, относится и к ванадиевым. И здесь мы имеем, по-видимому, дело не с ванадатами уранила, а с уранованадиевыми солями кальция и калия.

13	Карнотит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	60,8–61,5	—	—	1,7	—	Желтый порошковый. Ромбическая система.
14	Кальциокарнотит	$\text{K}_2, \text{Ca}(\text{O}_2\text{UO}_3) \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	53,7	—	—	—	—	Желтый порошковый.
15	Тюямунит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	63,0	—	—	—	—	Желтый порошковый.
								Лимонно-желт.; пластовый и порошковый; ромбическая (?) система.

¹ Новый β-торианит, открытый *Лакруа*, содержит еще меньше урана и больше тора (до 92%). Его положение в системе неясно.

² Для U_3O_8 колебания 11, 2–1571. Очевидно, определение урана в виде U_3O_8 не определяет характер его в минерале.

³ Для U_3O_8 колебания в анализах отвечают 23,5–33,3%.

⁴ Называется также *уранитом*, *урановой смоляной рудой*.

⁵ К ванадиевым или фосфорным соединениям относится очень редкий минерал — *фричит* (ромбич.? красный), содержащий Mn, V, P, H_2O и U. Анализа нет. Неясно положение *ферганита*, содержащего V, U, Li и, по-видимому, не содержащего Ca.

⁶ U_3O_8 .

IV. Мышьяковистые соединения урана¹

Аналогична предыдущим двум группам и соответственная группа, содержащая мышьяковистую кислоту вместо ванадиевой или фосфорной. И здесь приходится считать относящиеся сюда минералы за производные комплексной ураномышьяковой кислоты или за чистую кислоту (трегерит). Может быть вальпургин должен быть выделен в отдельную группу (висмуту-урановых тел).

16	Трегерит	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	63,7	—	—	—	—	Моноклин. сист. Лимонно-желтый. Уд.в. 3–3,3. Таблитчатые кристаллы.
----	----------	---	------	---	---	---	---	---

Таблица 2 (§ 28)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	Вальпургин	$5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20,3–20,5	–	–	–	–	Трикл. сист. $a:b = 0,686:1$? $\alpha = 70^\circ 44'$, $\beta = 114^\circ 8'$, $\gamma = 85^\circ 30'$ (Грот). Оранжево-желтый. Уд. в. 5,76. В табличатых кристаллах.
18	Ураноспинит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	59,2	–	–	–	–	Ромб. сист. $a:b:c = 1:1:2,9123$ (Вейсбах). Зеленый. Уд. в. 3,45. Табличатые кристаллы.
19	Цейнерит	$\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	55,9	–	–	–	–	Квадрат. сист. $a:c = 1:2,9125$ (Вейсбах). Зеленый. Уд. в. 3,2. Пластинчатые кристаллы (иногда острые пирамиды).

V. Силикаты урана

Их химическая структура совершенно неизвестна. Едва ли можно сомневаться, что уран здесь играет роль не основания, а кислотного ангидрида, т.е. что мы имеем здесь дело с кремнеурановыми соединениями. К сожалению, и синтетические кремнеурановые тела не изучены. Часть отнесенных сюда тел является коллоидальными веществами.

20	Ураноторит	?	9,0–10,0 ²	–	48,7–52,1	0,4–1,7	–	Кристаллическая система неизвестна. Химический состав его совсем не известен. Анализы дают формулы U_2O_3 – совершенно невозможные или UO_3 , присутствие которого тоже сомнительно. Кроме SO_2 (до 19,4), включает Fe_2O_3 (до 7,6), $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ (до 3,1), CaO (до 2,3). Темный буро-красный. Уд. вес 4,13. Кристаллическая система неизвестна.
----	------------	---	-----------------------	---	-----------	---------	---	---

21	Пильбарит	?	27,1	–	31,3	17,3	–	Формулу для пильбарита дают $\text{ThSiO}_4 \cdot \text{PbSiO}_3 \cdot \text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{aq}$ – но анализ не вполне ей отвечает. Не содержит UO_3 . Массивный. Аморфн.? Оранжево-желт. Уд. в. 4,4–4,7. Содержит SiO_2 (12,7%), P_2O_5 (1,1%), H_2O (7,7%).
22	Маккинто-шит	?	–	21,9–35,6	24,7–45,3	3,7–7,9	–	Квадр. система. Дают ему формулу $\text{UO}_2 \cdot 3\text{ThO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Анализы ей не отвечают. Часть урана находится в форме UO_3 . Содержит SiO_2 (до 16,2%), $[\text{La}, \text{Y}]_2\text{O}_3$ (до 1,9%), FeO (до 1,2%), H_2O (до 12,0), CaO (до 1,3%). Черный. Уд. в. 5,44.
23	Гуммит	?	72,0–75,2	–	–	4,7–5,6	–	Аморфный силикат. Нередко очень бедный кремнеземом; может быть, часть гуммитов является не аморфной, но принадлежит к правильной системе. Содержит Fe_2O_3 (до 1,1%), CaO (до 6,0%), BaO (до 1,1%), SiO_2 (до 5,0%), H_2O (до 14,8), P_2O_5 (до 2,4%). Оранжево-бурый. Уд. в. 4,84.
24	Иттрогуммит	?	–	–	–	–	–	Может быть продуктом изменения <i>клевеита</i> . Анализа нет. Анизотропный. Оранжево-желтый.
25	Торогуммит	?	22,4–37,3	–	24,5–41,4	2,2–7,8	–	Квадр. сист.? Дают ему формулу $\text{UO}_3 \cdot 2\text{ThSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она не отвечает анализам. Содержит SiO_2 (до 15,3%), $[\text{Ce}, \text{Y}]_2\text{O}_3$

Таблица 2 (§ 28)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	Элиасит	?	61,3–66,9	–	–	3,9–4,6	–	(до 6,7%), H ₂ O (до 8,5%), P ₂ O ₅ (до 1,2%), CaO (до 1,6%). Буро-желтый. Уд. в. 4,4–4,5. По виду аналогичен <i>эуммиту</i> . Содержит Fe ₂ O ₃ (до 8,6%), Mn ₂ O ₃ (до 1,9%), CaO (до 4,5%), MgO (до 2,2%), SiO ₂ (до 5,5%), H ₂ O (до 11,9%). Красно-желтый. Уд. вес 4,1–4,2. Должно быть аморфный.
27	Питтинит	?	68,5	–	–	2,5	–	По виду аналогичен <i>эуммиту</i> . Содержит еще Fe ₂ O ₃ (до 4,5%), CaO (2,3), SiO ₂ (до 5,0%), H ₂ O (до 10,0%), Вi ₂ O ₃ (до 2,6%). Черный. Уд.в. 4,8–5,16.
28	Уранотил	CaSi ₂ U ₂ O ₁₇ · 5H ₂ O?	62,8–66,8	–	–	0–0,6	–	Триклинная сист. a:b:c = 0,6257:1:0,5943. α = 87°41, β = –85°18, γ = 96°31 (Пятищкий). Сверх того содержит еще SiO ₂ (до 13,8%), Fe ₂ O ₃ (до 3,0%), CaO (до 7,5%), H ₂ O (до 14,6%). Желтый. Уд. в. 3,8–3,9. Кристаллич. лучист. агрегаты и волокнистые массы.
29	Уранофан	?	53,3	–	–	–	–	Система неизвестна. Содержит еще SiO ₂ (до 17,0%), Al ₂ O ₃ (6,1), CaO (5,1), MgO (до 1,5), K ₂ O (1,9), H ₂ O (15,1). Желтый цвет. Уд. в. 3,8–3,9.

VI. Тантало-ниобаты урана

Почти для всех минералов этой группы даже эмпирическая химическая формула, не говоря уже об их строении, нам не известна. Окислы урана и здесь, вероятно, не играют роли основания.

30	Гатчеттолит	?	15,2–16,0	–	–	Сл.	–	Правильная система (октаэдры). Содержит еще Ta_2O_5 (до 29,8), Nb_2O_5 (до 34,2), TiO_2 (1,6%), CaO (до 8,9), FeO (до 2,2), Na_2O (до 1,4), H_2O (до 4,5). Некоторые соединения его без достаточных оснований с <i>ниобатором</i> (см.). Дают иногда гатчеттолитовую формулу, не отвечающую данным анализа, почему я их здесь опускаю.
----	-------------	---	-----------	---	---	-----	---	--

VII. Иттро(церио)-тангалаты(ниобаты) урана¹ (см. выше VI)

31	Самарскит	?	10,8–12,5	9,7–20,2	1,1–6,1	0,2–1,0	–	Характер окисления урана неясен. Некоторые думают, что мы имеем здесь не UO_3 , а UO_2 . Тор точно не определен, а PbO в анализе пропущена. Содержит еще Ta_2O_5 (до 19,2), Nb_2O_5 (43,6), $[Ce]_2O_3$ (до 4,8), Er_2O_3 (до 10,8), FeO (до 14,6), MnO (до 1,0), MgO (до 1,5), TiO_2 (до 1,4%). Ромбич. сист. 0,5456: 1:0,5178 (Дана). Черный, непозр. Черта бурая.
32	Нолит	?	14,4 ²	–	–	–	–	Состав неизвестен. Содержит еще Nb_2O_5 (50,4), ZrO_2 (3,0), $[Y, Er]_2O_3$ (14,4), FeO (8,1), CaO (4,7), H_2O (до 4,6). Массивный. Уд.в. 5,0. Буро-черный. Черта бурая.

Таблица 2 (§ 28)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
33	Фитингофит	?	8,9 ³	—	—	—	—	Состав неизвестен. Содержит еще Nb ₂ O ₅ (51,0), TiO ₂ (1,8), ZrO ₂ (1,0), [Y] ₂ O ₃ (6,6), [Ce] ₂ O ₃ (1,6), FeO (до 23,0), MnO (2,7). Сист. неизв. Черный. Черта бурая. Уд. в. 5,5.
34	Пломбо-ниобат	RnNb ₂ O ₇ · R ₄ (Nb ₂ O ₇) ₃ ?	—	13,6–13,8	0,1	7,1–7,6	0,2 ⁴	Черный; смолистый блеск. Черта бурая. Правильная система? Уд. в. 4,8. Сплошные массы, содержит еще Nb ₂ O ₅ (46,1%), Ta ₂ O ₅ (1,2%), TiO ₂ (до 1,2%), [Y] ₂ O ₃ (до 14,5%), FeO (до 6,3%), CaO (до 3,1%), H ₂ O (до 6,4%). В итровой группе характерно преобладание Sa и Gd.

VIII. Иттро(цero)-ниобо(тангало)-титанаты урана (строение этих тел неизвестно)

35	Поликраз	?	—	5,6–19,5	до 3,5	0	—	Характер окисления урана неясен. Свинец обычно не определяется. Содержит еще Nb ₂ O ₅ (до 25,2), Ta ₂ O ₅ (до 4,0), TiO ₂ (до 29,3), [Y] ₂ O ₃ (до 27,5%), Er ₂ O ₃ (до 8,8%), [Ce] ₂ O ₃ (до 3,0), FeO (до 2,8%), H ₂ O (до 5,2%), SiO ₂ (до 3,3), CaO (до 3,5%). Ромбич. система 0,3462:1:0,3124 (Бреггер). Уд. в. 5,0. Черный. Черта серо-бурая. Встречается в призмат. сплюснутых кристаллах.
----	----------	---	---	----------	--------	---	---	--

36	α -эвксенит	?	—	4,8–16,1	до 3,6	—	—	Характер окисления урана неясен. Содержит еще Nb_2O_5 (до 35,1), TiO_2 (до 30,4), $[Y]_2O_3$ (до 27,7), Er_2O_3 (до 9,3), $[Ce]_2O_3$ (до 3,5), FeO (до 3,5), CaO (2,3), H_2O (до 4,0). Ромбич. a:b:c = 0,364:1:0,303 (Прот). Черно-бурый. Черта желто-бурая. Уд. в. 4,6.
37	β -эвксенит	?	—	7,8	—	—	—	Сюда я отношу эвксенит из Гиттере, отличный по содержанию Nb—Ti от обычных эвксенитов. Содержит Nb_2O_5 (18,4), TiO_2 (35,0), $[Y]_2O_3$ (13,2), $[Ce]_2O_3$ (8,4), FeO (2,5), CaO (1,6), H_2O (8,9), Al_2O_3 (5,4), MgO (3,9). Ромбич.?
38	Блюмстрадин	?	—	4,0–5,4	4,3–7,7	0,1–0,8	—	Состав этого тела неясен. Содержит еще Nb_2O_5 (до 23,4), Ta_2O_5 (до 1,2), TiO_2 (до 32,9), ZrO_2 (до 1,3), $[Y]_2O_3$ (до 28,8), $[Ce]_2O_3$ (до 2,5), FeO (до 1,5), CaO (до 1,8), H_2O (до 2,6). Система ромбич. a:b:c = 0,4746:1:0,6673 (Бреггер). Черно-бурый. Уд. в. 4,8–4,9. В пластинчатых, вытянутых кристаллах.

IX. Титано-ниобаты (танталаты) урана¹

Эта новая группа тел, как и все прочие, не изучена и о химической структуре ее мы почти ничего не знаем. По-видимому, уран находится целиком или в значительной мере в неизменном минерале в форме UO_2 . Лакруа считает, что в этой группе весь уран содержится в форме UO_3 .

Таблица 2 (§ 28)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	Блюм-страдит	?	—	18,1–23,7	—	—	—	Состав неясен. Содержит еще [Ce] ₁ O ₃ (до 2,5%), TiO ₂ (до 10,8), Nb ₂ O ₅ (до 23,3), Ta ₂ O ₅ (до 28,5), H ₂ O (до 9,6), FeO (до 3,3), CaO (до 4,0). Крист. сист. правильная (октаэдр). Цвет черно-бурый. Черта бурая. Уд. в. 4,25–4,74.
40	Самирезит	?	21,2	—	—	7,4	—	Состав неясен. Содержит еще Nb ₂ O ₅ (45,8), Ta ₂ O ₅ (3,7), прокал. (12,5), TiO ₂ (6,7), FeO (1,0). Правильная система. Буро-желтый. Уд. в. 5,2.
41	Бетафит	?	—	26,6	1,3	—	—	Состав неясен. Содержит еще Nb ₂ O ₅ (34,8), TiO ₂ (18,3), [Y] ₂ O ₃ (0,9), Fe ₂ O ₃ (2,9), Al ₂ O ₃ (2,1), CaO (3,5), H ₂ O (7,6). Светло-бурый. Октаэдры правильной системы. Уд. в. 3,59.

Х. Ферри-титано-ниобаты (тангалагы) урана

Химический состав этой группы еще менее установлен, чем предыдущий.

42	Анпанга-беит	?	19,4	14,4	1,3–2,5%	—	—	Ромбич. сист. Уд. в. 3,97–4,27. Красно-бурый до черно-бурого. Содержит еще Nb ₂ O ₅ (45,8), Ta ₂ O ₅ (8,9), TiO ₂ (4,9), [Y, Er] ₂ O ₃ (4,0), Fe ₂ O ₃ (8,6), Al ₂ O ₃ (2,1), CaO (1,8), прокал. (12,4), Cr ₂ O ₃ (5,8), MnO (1,5), SnO ₂ (1,7), SiO ₂ (1,8).
----	--------------	---	------	------	----------	---	---	--

XI. Иттро(церио)-гантало(ниобо)-силикаты (титанаты) урана
(состав этой сложной группы совершенно неясен)

43	Виикит	?	3,6–7,4	1,9	5,5	–	–	Состав очень неясен и анализы сильно колеблются. Кристал. система – ромбическая. Содержит еще Nb ₂ O ₅ (23,7), TiO ₂ (29,6), SiO ₂ (17,0), Mn ₃ O ₄ (1,3), Sc ₂ O ₃ (1,2), Fe ₂ O ₃ (15,5), [Y] ₂ O ₃ (7,6), [Ce] ₂ O ₃ (2,6), FeO (7,5), CaO (4,9). Минералы, описываемые под именем виикита, по-видимому, разнородны и несколько тел смешиваются вместе. Цвет светло-бурый.
----	--------	---	---------	-----	-----	---	---	---

XII. Цирконо-титанаты урана

Сюда относятся богатые ураном, бедные тором циркелиты – тела сложного не выясненного состава, по отношению к которым сейчас невозможно разобратся в их составе. Весьма возможно, что уран здесь изоморфен тору и цирконию. Едва ли можно сомневаться, что мы имеем здесь несколько разных тел. Богатые ураном (14,3% U₃O₈, 0,2% ThO₂), черно-бурые зерна, уд.в. 4,4. Содержат еще Ca, Mg, Fe, H₂O. Я оставляю их пока в стороне³.

¹ Сюда относятся и вновь найденный в Забайкалье урано-титанонниобат кальция *менделеевит*, правильной системы, черта бурая, черный. Содержит до 25% U₃O₈, богатый CaO (больше 15%).

² Для *лоранскита* той же группы нет анализа. Он более богат [Y]₂O₃, чем *виикит*.

³ О них см. *G. Blake a. G. Smith // Mineral. Magazine*. XVI. L., 1913, p. 312.

XIII. Иттро(церио)-ниобо-цирконаты(силикаты)

На относящихся сюда редких и плохо установленных телах нет надобности останавливаться более подробно, так как анализы их заставляют желать очень многого. В назгите содержится 3,0% UO₂ и 5,0% ThO₂.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XIV. Иттро-гитанаты урана								
44	Делоренцит	?	—	9,9	—	—	—	Содержит еще TiO , $(66,0)$, $[\text{Y}]_2\text{O}_3$, $(14,6)$, SnO_2 , $(4,3)$, FeO $(4,3)$. Ромбич. система. a:b:c = 0,3375:1:0,3412. Уд.в. 4,7. Черный.
XV. Сульфаты, содержащие уран²								
Надо думать, что мы имеем дело с водными сульфуратами меди и кальция, а не с двойными сульфатами уранила.								
45	Циппеит	?	62,0–67,9	—	—	—	—	Основной урано-сульфат. Содержит еще SO_3 , $(17,4)$, CuO $(до 5,2)$, H_2O $(до 17,7)$. Желтый игольчатый, кристаллы и корочки.
46	Ураконит (урановая охра)	?	66,1–70,9	—	—	—	—	Состав колеблется и, может быть, желтый и оранжевый ураниты представляют разные тела. Содержит еще SO_3 $(до 20,8)$, CaO $(до 2,6\%)$, H_2O $(до 10,2\%)$. Желт. и оранжеж. Порошков. Аморфн.?
47	Фоглианит	?	79,5–79,7	—	—	—	—	Состав колеблется. Содержит еще SO_3 $(до 12,3\%)$, CaO $(до 2,2)$, H_2O $(до 5,5)$. Зеленый. На течн. и землист. налеты.
48	Уранопилит	$\text{CaS}_2\text{U}_8\text{O}_{31} \cdot 25\text{H}_2\text{O}?$	77,5–77,8	—	—	—	—	Состав довольно сомнительный. Содержит SO_3 $(до 4,6\%)$, CaO $(до 2,1)$, H_2O $(до 16,6)$. Желто-зеленый цвет. Корки иглист. кристаллов.

49	Ноганит	$\text{CuO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}?$	67,7	–	–	–	Состав неясен. Содержит SO_3 (20,0), CuO (до 6,0), H_2O (5,6). Зеленый. Уд. в. 3,19. Моноклин. Пластинч. кристаллы в сростках.
50	Уранокальцит	?	36,1	–	–	–	Состав неясен. Содержит еще SO_3 (20,0), CuO (6,6), CaO (10,1), H_2O (27,2). Корки и друзды из иглистых кристаллов. Зеленый.

XVI. Карбонаты, содержащие уран³

И в этой группе едва ли правильно относить уран к основанию. Принадлежность урана к UO_2 , в ураноталлите не доказана. Вероятно, мы имеем дело с свободными уранокарбонатами или их кальциевыми и медными водными солями.

51	Рутерфордин	UO_3CO_2	83,8	–	1,0	–	Содержит еще CO_2 (2,1), CaO (1,1). Желтый. Уд. в. 4,82. Землистый продукт изменения.
52	Либигит	$\text{CaCO}_3(\text{UO}_2)\text{CO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}?$	38,0	–	–	–	Содержит CO_2 (до 10,2), CaO (8,8), H_2O (45,2). Зеленый. Сосцевидн. конгр. и корки.
53	Ураноталлит	$2\text{CaCO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	–	35,5–37,0	–	–	Содержит CO_2 (до 24,2), CaO (до 16,4), H_2O (до 23,7), FeO (до 2,5), Ромбическ. 0,601:1:0,3 (Штрауф) (отн. осей прибр.), гл. обр. корки. Зеленый.
54	Фоглит	?	37,0 ⁴	–	–	–	Содержит еще CO_2 (до 26,4), CaO (14,1), CuO (8,4), H_2O (13,9). Кристаллич. чешуйки. Система неизвестна. Зеленый.

¹ Существование и однородность *давита*, относящегося к этой группе, сомнительны и состав его не определен.

² *Междидит* – сульфат урана и кальция. Анализа нет.

³ Для *шреккенгерита* и *рандита* – карбонатов урана и кальция, содержащих воду, нет химических анализов чистого вещества. Шреккенгерит может быть идентичен с *фоглитом* или *либигитом*.

⁴ UO по старому анализу.

Ториевые минералы

№ п/п	Название	Вероятный состав господствующего соединения	% ThO ₂	% UO ₃	% UO ₂	% Pb	% Ne	[Свойства]
1	2	3	4	5	6	7	8	9

I группа. Силикаты тора

Вероятно, эти тела представляют торосиликаты, т.е. торий аналогичен здесь по химической роли с кремнием. В таком случае в *торите* и *оранжит* мы имеем природный сложный ангидрид, а не соли – аналогично, например циркону SiZrO₄. Нельзя, однако, не отметить, что искусственно получаемые соединения тория этому как будто противоречат. Синтетически соединения тория и кремния, к сожалению, совсем не изучены.

1	Торит	ThSiO ₄ ?	58,9–68,7	0,5–1,6	–	0,8–0,9	–	Состав его едва ли выражается формулой ThSiO ₄ , которому ему обыкновенно придают. С ним чрезвычайно близок <i>ураноторит</i> (см. табл. № 20). Содержит еще SiO ₂ (до 19,3), Fe ₂ O ₃ (до 3,5), Mn ₂ O ₃ (до 2,4), CaO (до 2,6), H ₂ O (до 9,7). Уд. вес 4,8. Квадратная сист.? Черный.
2	Оранжит	ThSiO ₄ ?	69,9–73,8	–	1,0–1,1	1,2	–	Состав неизвестен. Содержит еще SiO ₂ (до 17,8), CaO (1,6), H ₂ O (7,0), Fe ₂ O ₃ (1,2). Уд.в. 5,19. Оранжево-желтый. Квадратн. сист. а:с = 0,6402.
3	Ураноторит							
4	Торгуммит							
5	Кальциоторит	5ThSiO ₄ · 2Ca ₂ SiO ₄ · 10H ₂ O	59,4	–	–	–	–	Содержит еще SiO ₂ (21.1), Al ₂ O ₃ (1,0), CaO (6,9). Уд. вес 4,1. Красный (как <i>альмандин</i>). Аморфн. или правильн.
6	Маккингошит							
7	Пильбарит							

III группа. Церо(иттро)-силикаты тора²

Все, что было указано для первой группы, еще в большей степени должно относиться к этой группе. Элементы редких земель в соединении с такими телами, как кремний, дают окислы, которые не играют в природных соединениях роли оснований. Едва ли мы здесь имеем и вообще соединения типа солей.

8	Эвкразит	?	36,0	-	-	-	-	Состав неизвестен. Содержит еще SiO_2 (16,2), SnO_2 ? (1,2), TiO_2 (1,3), MnO_2 (2,3), CeO_2 (5,5) $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ (6,1), $[\text{La}]_2\text{O}_3$ (2,4), Y_2O_3 (4,3), Er_2O_3 (1,6), Fe_2O_3 (4,2), Al_2O_3 (1,8), CaO (4,0), MgO (1,0), Na_2O (2,6), H_2O (9,2). Уд. в. 4,39. Аморфн. или правильной системы. Черно-бурый. Черта бурая.
9	Фреалит	?	28,4	-	-	-	-	Состав неизвестен. Содержит еще SiO_2 (20,0), Ce_2O_3 (28,8), $[\text{LaDi}]_2\text{O}_3$ (2,5), Al_2O_3 (6,3), Fe_2O_3 (2,5), Mn_2O_4 (1,8), щелочи (2,3), H_2O (7,4). Уд. в. 4,06-4,17. Бурый. Черта желтовато-серая. Кристалл. структура неясна.
10	Иттриалит	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot 3(\text{Y}, \text{La})_2\text{O}_3 \cdot \text{ThO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$?	12,0	0,8	-	0,9	-	Состав неясен, содержит SiO_2 (до 29,2), $[\text{Y}]_2\text{O}_3$ (до 46,5), $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ (до 1,9), $[\text{La}, \text{Di}]_2\text{O}_3$ (2,9), FeO (3,7). Аморфн., мас-сивн. Уд. в. 4,57. Оливково-зеленого цвета, переходит в оранжево-желтый.

¹ По старому анализу U_2O_3 .

² Для *альвита* анализ сомнителен и очень возможно, что этот минерал, сюда относящийся, не однороден.

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---

III группа. Фосфатосиликаты тора

Скорее всего минералы этого рода имеют характер гидратов, близких к свободным кислотам, однако, вероятно их химические функции иного рода. Совсем не изучены.

11	Ауэрзит	?	69,2–70,1	–	–	–	–	Состав непонятен. Еще содержит SiO_2 (до 9,3), P_2O_5 (до 8,6), H_2O (до 10,7), Fe_2O_3 (до 1,8), Al_2O_3 (до 1,1). Квадр. сист. Цвет красно-желтый. Уд. в. 4,42–4,77.
----	---------	---	-----------	---	---	---	---	---

IV группа. Сложные кремнеземистые соединения

Содержит Nb, Ta, P, B, [Y], F или CO_2 . Состав их является совершенно необходимым по современным взглядам на силикаты, содержащие тор, и, вероятно, очень далек по химической структуре от типа солей.

12	Стеенструпин	?	3,0–4,1	–	–	0,5–1,0	–	Содержит еще SiO_2 (до 26,6), Ta, Nb_2O_5 (до 1,6), P_2O_5 (до 5,8), $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ (до 19,4), [La, Di] $_2\text{O}_3$ (до 16,7), $[\text{Y}]_2\text{O}_3$ (до 2,2), Fe_2O_3 (до 5,2), Mn_2O_3 (до 6,8), BeO (до 1,9), CaO (до 4,6), Na_2O (до 8,3), H_2O (до 12,7). Гексагон. сист. ромбоэдр. а:с = 1,0842 (<i>Bregger</i>). Бурый, почти черный. Черта бурая. Уд. в. 3,40–3,47.
13	Кариоцит	?	13,6	–	–	0,9	–	Состав неясен. Содержит еще SiO_2 (13,0), Ta $_2\text{O}_5$ (3,1), CeO_2 (5,9), $[\text{Ce}_2]\text{O}_3$ (14,8), B_2O_3 (4,7), Fe_2O_3 (1,4), $[\text{La}_2]\text{O}_3$ (14,3), Di_2O_3

14	Меланоце- рит	?	1,7	-	-	-	-	(6,8), Y ₂ O ₃ (2,2), CaO (7,4), Na ₂ O (1,4), F (5,6), H ₂ O (4,7). Гексагон. сист. ромбоэдр. 1,1845 (Бреггер). Таблитчатые кристаллы. Уд.в. 4,29. Бурый.
15	Наэгит	?						Состав неясен. Содержит еще SiO ₂ (13,0), P ₂ O ₅ (1,3), W ₂ (1,8), CeO ₂ (3,7), B ₂ O ₃ (3,2), Fe ₂ O ₃ (2,0), Mn ₂ O ₃ (1,2), [Ce], O ₃ (20,8), Di ₂ O ₃ ((7,1), La ₂ O ₃ (12,9), Y ₂ O ₃ (9,2), CaO (8,6), Na ₂ O (1,5), H ₂ O (3,0), F (5,8). Гексагон. сист. ромбоэдр. 1,2554. (Бреггер). Уд.в. 4,13. Цвет темно-бурый до черного. Черта светло-бурая.

V группа. Церо(иттро)-цирконосилкаты тора

VI группа. Цирконосилкаты¹

¹ *Циртолит*, сюда относящийся, не анализирован в достаточно чистых количествах. Содержит до 5,50% ThO₂. Также и *тахиофальтит* требует проверки. В нем будто бы больше 12% ThO₂.

VII группа. Ниобо(тангалло)-церо(иттро)-силкаты

16	Виикит							
17	Лоранскит							

VIII группа. Церо(иттро)-гиганаты
(химический состав неясен)

18	Иттрокразит	?	8,8	0,6	2,0	0,5		Содержит еще TiO ₂ (49,7), WO ₃ (4,9), [Y, Er], O ₃ (25,7), [Ce], O ₃ (2,9), Fe ₂ O ₃ (1,4), CaO (1,8), H ₂ O (4,4). Ромбич. сист. Черный. Уд. в. 4,80.
----	-------------	---	-----	-----	-----	-----	--	--

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
IX группа. Церо(иттро)-титаносиликаты								
По-видимому, относящиеся сюда некоторые <i>чевкиниты</i> , принадлежность которых к одному и тому же минералу неясна, содержат более 20% ThO ₂ . В других чевкинитах тора мало (менее 1%). Вероятно, есть разные чевкиниты или мы имеем здесь явление, аналогичное <i>монациту</i> (см. гр. XV).								
19	Циркелит	?	18,8–20,5	1,1	–	0,4	–	Черно-бурый. Уд. в. 4,7–5,2. Гексагонной сист. Содержат еще ZrO ₂ (30,7–32,6), Zr ₂ (29,5–30,9), FeO (4,1–4,4), CaO (6,9–6,8), MgO (2,3–3,1).
X группа. Цирконотитанаты								
XI группа. Тавгало(ниобо)-церо(иттро)-титанаты								
20	Блюмстратин							
21	Эшинит	?	15,5–17,6	–	–	–	–	Содержит еще Nb ₂ O ₅ (32,5), Ta ₂ O ₅ (6,9), TiO ₂ (22,5), [Ce ₂]O ₃ (18,5), [La, Df] ₂ O ₃ (5,6), [Y, Er] ₂ O ₃ (до 4,6), FeO (до 4,2), CaO (до 2,8). Ромбич. сист. a:b:c = 0,446:1:0,673 (<i>Кокшиаров</i>). Уд.в. 4,93. Черный. Черта серая, желто-бурая, черная.
XII группа. Уранаты								
22	α-урано-ниобат							
23	β-урано-ниобат							
24	Клевеит							
25	Нивенит							

26	Бреггерит								
27	α -торианит								
28	β -торианит								
XIII группа. Танталаты (ниобиты) тора²									
XIV группа. Оксифтороцероцевые фтороцероцевые минералы тора									
29	Бастнезит	(Ce, La, Di) ₂ (CO ₃) ₃ (Ce; La; Di)F ₃ ?	-	-	-	-	-	-	Желтый до красно-бурого цвета. Черта желтая, Уд.в. 4,9–5,2. Сплошной. Гексагональн. сист.
30	Тизонит	(Ce, La, Di)F ₃	-	-	-	-	-	-	Желтый. Уд. в. 6,1. Гексагон. сист. Отн. особ.: 0,6868 (Дана).

XV группа. Фосфаты тора

Химический состав важнейшего соединения для тория в природе, сюда относящегося – *монацита* – до сих пор совершенно темен. До сих пор есть попытки объяснить нахождения тория в монацитах механической примесью *торита* или *оранжита*. Более новые анализы противоречат; однако и они не дают нам никакого удовлетворительного объяснения формуле монацита. Не объясняет их строения и представление о твердом растворе фосфата тора в [Ce]PO₄. По количеству тория монациты распадаются довольно явно на две разности α - и β -монациты. Первые содержат 3,8–14,2% ThO₂, а вторые 16,6–18,6, причем в огромном большинстве случаев процент окиси тора колеблется в пределах 5–10%. Очень редки монациты, содержащие менее 1% и есть один анализ, дающий до 28% ThO₂. По-видимому, мы имеем здесь изоморфную смесь какого-то ториевого соединения с соединением, не заключающим тора.

31	Монацит	?	0,5–28,2	0–0,5	-	0–0,6	-	Содержит еще СаО (до 1,2), Fe ₂ O ₃ (до 1,1), [Y] ₂ O ₃ (до 3,8), Ce ₂ O ₃ (до 37,9), [La, Di] ₂ O ₃ (до 30,6), SiO ₂ (до 2,5), P ₂ O ₅ (до 30,0). Уд. в. 4,7–5,3. Желт., до красно-бур. цв. Моноклин. a:b:c = 0,9693:1:0,9256. β = 76°20 (Дана).
----	---------	---	----------	-------	---	-------	---	--

¹ U₃O₈.

² В *стиппите* анализы тора не дают, но на него указывают исследования радиоактивности (См. *Strutt* // Proceedings of R. Soc. LXXVI. L. 1905, p. 95).

³ Анализы обычно не дают указаний на тор, уран или свинец. Однако использование исследования радиоактивности *бастнезитов* и некоторые анализы *тиаонита* дают до 13–23% ThO₂. Вопрос требует расследования.

в Северной Америке (карнотиты и тораниты). Везде здесь урановые соединения, содержащие радий, образовались из водных растворов, которые так или иначе связаны с процессами, шедшими в глубоких частях земной коры. Гораздо реже встречаются для урана значительные по размерам первичные месторождения магматического происхождения; таковы, например, выделения отенита, ниже переходящие в какой-то уранат, в Гуардия, в Португалии, в гранитных породах или аналогичные находения торанита на Цейлоне. Но нигде здесь ни в магматических, ни в водных месторождениях урановые минералы не были встречены в количествах, аналогичных по весу скоплениям в природе железа, свинца или других минералов. Сомнительно даже, чтобы такое скопление, ввиду радиоактивности урана, могло быть устойчиво в земной коре. Главные массы урановых руд в Иоахимове (в Чехии) или в Колорадо и в Корнваллисе представляют узкие трещины, пластины, идущие на некоторую глубину внутрь земной коры. Их вес ничтожен по сравнению с весом окружающих горных пород. Едва ли в них сосредоточены на значительной площади десятки тысяч тонн урановой руды. К тому же эта руда рассеяна среди посторонних соединений. Большие скопления соединений урана дают, по-видимому, ванадиевые урановые руды Америки (Колорадо и Юта). Однако здесь минералы урана встречаются тонкими гнездами или слоями и процент урановой особи в общей массе руды редко когда превышает 1–2%. Большие ее концентрации по весу и здесь совсем ничтожны.

30. Помимо нахождения в виде скоплений отдельных урановых минералов, уран в природе собирается иногда в других – не урановых – минералах в виде довольно обычной примеси. Оно входит в виде каких-то соединений в эти тела не всегда, временами, причем его соединения образуют в них или твердые растворы, или изоморфные смеси. Несомненно концентрация его в таких минералах указывает на какой-то определенный процесс, идущий в природе, хотя никогда он не собирается в них в количествах, которые могли бы иметь какое бы то ни было практическое значение. В этих минералах находят при анализе от следов до нескольких процентов U_3O_8 ; так, уран очень часто наблюдается в фергусонитах, пирохлорах, торитах и т.п. В общем, эти минералы, содержащие временами уран, не играют большой роли в строении земной коры⁸⁶.

Если мы примем во внимание эти минералы и те урановые тела, которые сведены в табл. 2 урановых минералов, мы убедимся, что они все же не могут объяснить нам того повсеместного нахождения радия и связанного с ним урана в горных породах, о котором указывалось раньше. Приходится допустить еще третий способ нахождения урана, вполне аналогичный тому, который, для сильно радиоактивных элементов, был указан мною в форме рассеяния, в микрокосмической смеси. Только допустив существование в горных породах такого всюду рассеянного урана в виде следов, возможно объяснить нахождение радия в литосфере. В обычности этого нахождения сказываются и для урана в земных процессах проявления его свободной атомной энергии.

⁸⁶ Список этих минералов с указанием колебаний в содержании урана см. *В. Вернадский. О необходимости исследований... Пг., 1914, с. 33–34.*

31. Для урана можно сейчас сделать и дальнейший вывод. По-видимому, главная его масса сосредоточена именно в таком рассеянном виде в форме ничтожных следов в массивных породах. Однако здесь, в глубоких магматических областях земной коры, он не находится в виде известных нам урановых минералов. Приходится допустить, что здесь все соединения урана, находящиеся ли в отдельных минералах или примешанные к чуждым им телам, к другим минералам, распадаются. На это указывает то обстоятельство, что богатые ураном, нам известные минералы никогда не являются первичными составными частями массивных пород. Крайне редко выделяются они в верхних их участках, связанных с последними стадиями застывания расплавленных горных пород (например торианит, иногда уранониобаты, кое-какие минералы, где уран наблюдается в виде ничтожных примесей, например монацит), чаще они встречаются в пегматитовых жилах, которые, по условиям своего образования, не могут характеризовать явления глубоких участков земной коры⁸⁷. Поэтому приходится допустить, что в глубоких слоях литосферы соединения урана непрочны, и породы, там образовавшиеся, содержат уран в рассеянном состоянии, в микрокосмической смеси или что там находятся неизвестные нам урановые минералы.

32. В общем, очень аналогична и история урана в наружной коре на земной поверхности, все равно, будет ли это уран из урановых минералов, уран, примешанный к минералам, или рассеянный уран горных пород. В коре выветривания все эти формы скопления урана претерпевают целый ряд очень резко выраженных изменений, которые, правда, нам известны, к сожалению, чрезвычайно недостаточно, но все идут в одну сторону.

Прежде всего бросается в глаза чрезвычайная изменчивость на земной поверхности всех содержащих уран тел. Исключения составляют только те из них, которые чрезвычайно богаты торием, история которого на земной поверхности носит, как мы увидим, иной характер. Обычно первичные урановые минералы и минералы, содержащие уран, легко выделяют соединения шестивалентного урана в виде легко, с точки зрения природных соединений, растворимых соединений. Всякое месторождение урановых тел дает нам указания на циркуляцию урановых водных растворов и на выделение их обычно недалеко от места выхода урановых тел в виде желтых и зеленых вторичных кристаллических соединений; это будут разнообразные карбонаты, сульфаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты, содержащие уран и такие металлы, как медь, кальций, барий. Их химические свойства сведены в таблице урановых минералов.

Выделение этих тел является побочной реакцией при разделении в коре выветривания радия и его аналогов от урана, на что уже указывалось раньше, и с этой точки зрения, имеет более общее значение в истории земной коры.

Кое-где такие вторичные урановые соединения могут быть собраны в практически заслуживающих внимания больших количествах, едва ли, впрочем, исчисляемых многими тоннами, ибо они очень неустойчивы и являются временной остановкой в циркуляции урановых тел. Они очень быстро вновь

⁸⁷ Пегматитовые жилы и верхи массивных пород предполагают существование давления, не превращающего твердые силикатовые массы в пластическое тело. Они едва ли могут образовываться на глубине ниже 6–10 километров от земной поверхности.

начинают изменяться, переходят вновь в растворы или рассеиваются в твердом виде. Для них обычна форма нахождения в виде таких корок и налетов всюду, где первичные соединения урана соприкасаются с поверхностными водами и с атмосферой. Эти корки не очень долго держатся; они или растворяются в больших количествах протекающей воды, или разносятся в виде пыли, ибо все они чрезвычайно легко *распыляются* в тончайшую муть – творя ли воду (например, разные гидраты сульфатов и фосфатов) или переходя в другие кристаллические разновидности. Все они к тому же представляют мягкие, истирающиеся вещества.

Во всяком случае на земной поверхности они не собираются и для урана мы не имеем ничего подобного тому, что известно в коре выветривания для других элементов; многие из них, как мы видим, как раз здесь дают неизменные, вполне стойкие соединения; для них чрезвычайно характерны, например, NaCl для Na, CaCO₃ или CaSO₄ · 2H₂O для Ca, глины для Al, SiO₂ для Si, лимонит для Fe, MnO₂ для Mn и т.д. Все такие элементы в коре выветривания собираются в этих формах устойчивых вторичных минералов в миллионах тонн. Уран же таких соединений не дает. Для него вторичные соединения играют роль промежуточных, быстро исчезающих соединений.

По-видимому, переходя через эти промежуточные соединения⁸⁸, он рассеивается в земной коре, входя в ничтожных количествах в вещества, которые оседают из водных растворов в составе других осадков или прямо дает пыль вторичных урановых тел, носящуюся в воздухе, собирающуюся в почве и на земной поверхности, входящую механически в осадочные породы. Во всяком случае, в результате выветривания урановых тел получается не их скопление в виде вторичных урановых минералов, но рассеяние урана в коре выветривания, в полном согласии с тем, чего надо было ждать исходя из активных свойств вещества, обладающего свободной атомной энергией.

33. Однако некоторые концентрации урана существуют и на земной поверхности. Но такие его скопления всегда значительно меньше тех, какие известны для его первичных минералов; они никогда не дают, например, руд, где бы количество урана достигало 1 % его окиси.

Такую концентрацию представляет, по-видимому, *поглощение урановых соединений* природными органическими веществами. Мы имеем целый ряд указаний на подобные явления для разных мест земной коры⁸⁹. Поглощают урановые соединения как угли, так и торфы. Так, нам известны сейчас выходы битуминозных углей в древних кембрийских породах Швеции, причем в Вестроготи и Норикэ эти угли в золе содержат изрядные количества окиси урана, временами доходящие до 3%, обычно не превышающие 0,3–0,4% золы. Этот своеобразный уголь, содержащий уран, получил название *кольма*

⁸⁸ Химический состав карбонатов, сульфатов и т.д. урана неясен. Обычно их рассматривают как углекислые, сернокислые и т.д. соли уранила (теоретического двухэквивалентного радикала UO₂) и металлов, кальция, бария, меди и т.д. Но этому воззрению противоречат факты. К сожалению, степень окисления урана в этих соединениях вполне точно не определена. Однако все указывает на то, что мы имеем здесь производные UO₂ и что окислы урана играют здесь роль кислоты, что мы имеем здесь не соли урана, а углеурановые, серноурановые и т.д. комплексные кислоты и их соли. Вопрос ждет исследования.

⁸⁹ См. сводку известного и литературу у В. Вернадского. О необходимости исследований... Пг., 1914, с. 36.

и из него пытались и пытаются добывать радий. Мы имеем скопления урана (и радия) и в углистых телах других мест, например в Америке. На Мадагаскаре около Антсирабэ уран в форме отенита выкристаллизовывался в современных торфяниках, в которых скапливались поверхностные воды, проходившие через разрушавшиеся пегматитовые жилы, содержащие минералы урана типа эвксенита или бетафита. Несомненно этот процесс вторичной концентрации урана заслуживает внимания и требует изучения и расследования, которое пока чрезвычайно недостаточно. Может быть, он может иметь и практическое значение, так как зола углей может явиться иногда радиоактивной рудой.

Но этот процесс стоит особняком и в общем мало меняет историю урана в коре выветривания. *Главная концентрация радиевых руд в форме скоплений урановых минералов происходит не в коре выветривания и не в магматической области, а в промежуточной, метаморфической земной оболочке. Только здесь кое-где скапливаются десятки и, может быть, сотни тысяч тонн урановых минералов.*

34. Во многом отлична от урана история тора. Как уже было указано, количество тория в земной коре не меньше количества урана, а может быть, даже и больше. Но история и свойства его иные. Торий в природе часто находится в тех же самых телах, в каких находится и уран (см. табл. 2 урановых минералов), но сверх того он более часто, чем уран, дает соединения совместно с элементами редких земель, к числу которых он даже одно время и относился.

Группа редких земель – из 16, а, вероятно, большего числа элементов, находящихся нередко вместе – церия, иттрия, гадолиния, самария, тербия, эрбия, празеодимия, неодимия, иттербия, лютеция, лантана и т.д. – является чрезвычайно характерной группой элементов. Некоторые из них, как, например, церий (и, может быть, празеодимий и лантан), совсем не редки, очень обычны и входят в заметных количествах в состав магматических пород, особенно кислых. Их спутником – в отличие от урана – является и тор, имеющий с ними и некоторое химическое сходство. Минералы редких земель или сосредоточены в составе кислых массивных пород, или сконцентрированы в их пегматитовых жилах.

Кроме редких земель, тор в природе находится совместно с другими, еще более обычными элементами. Он принадлежит к изоморфному ряду кремния (титана, олова, циркония и т.д.). Поэтому в соединениях этих элементов он встречается в таких минералах, которые входят как обычные составные части в состав горных пород.

Благодаря этому условию нахождения тория в природе получают новый оттенок по сравнению с ураном, причем это только выражается в ториевых минералах (см. табл. 3 ториевых минералов), сколько в распространении минералов, временами содержащих изоморфную примесь тория.

35. Подобно урану и химическое строение природных ториевых тел неизвестно со сколько-нибудь удовлетворяющей наши требования точностью. Несомненно одно: в природе известны только кислородные его соединения, притом только такие, где торий является четырехатомным элементом. Все остальное, что излагается сейчас в химии и минералогии о составе ториевых минералов, является гипотетичным. Знаем мы довольно точно еще

элементарный химический состав немногих из более простых ториевых минералов.

Чрезвычайно характерно резкое различие в представлении о химической функции ThO_2 , выведенное на основании изучения соединений тория в природе и его же тел, полученных в лаборатории. В то самое время, как для лабораторных тел мы должны признать ThO_2 за основание, по отношению к природным соединениям мы приходим к совершенно невероятным выводам, раз только мы захотим признать такой характер ThO_2 . Здесь ThO_2 всегда является аналогом окислов, кислотный характер которых в природных соединениях не может возбуждать сомнений и установлен с точностью не меньшей, чем та, какая существует для выяснения функций других элементов в неорганической химии. Нам приходится здесь допустить изоморфизм ThO_2 с SiO_2 , SnO_2 – не говоря уже о ранее указанном сходстве между UO_2 и ThO_2 .

Несомненно, целый ряд относящихся сюда тел известен чрезвычайно плохо с химической точки зрения и весьма возможно – мне представляется это для некоторых тел даже несомненным – что представление о ториевых природных соединениях, как о солях, отвечает действительности и что мы имеем здесь такие сложные тела, в которых ряду элементов (или их окислов) нельзя приписывать ни кислотных, ни основных свойств. Но даже и в этом случае несомненно, что Th играет в этих телах роль, аналогичную Si, Ni, Zr, Sn.

36. Совершенно аналогично тому, что мы имели для урановых минералов и для ториевых минералов, мы не можем дать в большинстве случаев химической формулы даже господствующим их соединениям.

Нам известно значительно меньше соединений тора; их всего известно 34. Они сведены в прилагаемой табл. 3.

37. Благодаря вышеуказанным свойствам тория – его изоморфизму с рядом кремния и близости по химическим реакциям с элементами редких земель, для тория приобретают особое значение те минералы, в которых он находится в виде изоморфной подмеси, так как эти минералы являются широко распространенными телами, нередко входящими в состав горных пород, правда, в виде второстепенных подмесей, однако, таких, аналогичных которым не известны для урана. Таких минералов нам⁹⁰ известно 29. Среди них находятся такие широко распространенные тела, как ортиты (до 3,5% ThO_2 , может быть иногда до 5,5%), циркон (до 0,3% ThO_2), ксенотим (до 3,3% ThO_2) и т.д. Из этих тел, вероятно, наибольшее значение имеют ортиты (алланит, ортит и т.д.) – близкие к эпидотам алюмо-(церио)силикаты кальция, железа, богатые редкими землями церовой группы. Группа ортита является постоянной составной частью застывших кислых гранитных магм и служит одним из главных вместилищ церовых земель в земной коре. Для тория ее значение меньше, чем для церия, но несомненно в ортитах сосредоточена заметная его часть в земной коре.

38. При взгляде на таблицу ториевых минералов бросается в глаза почти полное отсутствие в ней вторичных минералов, играющих такую видную роль в истории урана.

Особенно очень характерно для тория отсутствие ясно выраженных *кристаллических* вторичных минералов. Мы таких совершенно не знаем. При

⁹⁰ См. В. Вернадский. О необходимости исследований... Пг., 1994, с. 38.

условиях изменения в коре выветривания ториевых природных тел чрезвычайно легко образуются нерастворимые коллоидальные осадки, заключающие торий, причем, может быть, вследствие легкой их выпадаемости, торий редко скапливается в сколько-нибудь заметных количествах. Радиоактивность глин в значительной мере связана с таким выпадением ториевых коллоидальных тел. Торий в небольших количествах несомненно содержится в водах – он, как указано, находится в воде источников, но там он недолго сохраняется и находится в составе гидрогелей.

39. Одним из следствий таких свойств ториевых тел является относительно большая устойчивость ториевых минералов по сравнению с урановыми минералами на земной поверхности. Продукты их поверхностного или метаморфического изменения, поскольку они по крайней мере содержат торий, большую часть остаются на месте и не переходят в растворимые соединения. Они покрывают богатый торием минерал характерной коркой почти не изученных продуктов изменения, которая предохраняет тело от дальнейшего разрушения. Такая нередко обогащенная торием корочка обычно буро-желтого (иногда с красным оттенком) коллоидального вещества бросается в глаза всякому минералогу, которому приходилось иметь дело с этими телами, и является характерным их диагностическим признаком. Размер ее колеблется, состав неизвестен, так как она теснейшим образом связана с неразрушенным первичным минералом. Такие корки мы имеем для содержащих торий ортитов, эшинитов, самарскитов, эксенитов, торитов, ораюкитов, монацитов (очень тонкая) и т.д.

Это свойство тора имеет большое практическое значение, так как дает временами механическое обогащение тором рыхлых продуктов выветривания. Ториевые минералы не только трудно разрушаемы химически, но они очень тяжелы, так как тор обладает высоким атомным весом. Поэтому ториевые минералы остаются в заметном количестве всюду, где на земной поверхности собираются инертные тяжелые продукты разрушения. Они концентрируются в *россыпях*.

Россыпью называются рыхлые продукты земной поверхности, имеющие вид глин, песков, из которых вода (или ветер) унесла легко механически переносимые или легко растворимые части. Части разрушающихся пород, более тяжелые или нерастворимые и твердые, неистирающиеся, остаются на месте или уносятся текущими водами (дождем, ручьями, реками, морским прибоем) недалеко от места своего нахождения. Вследствие этого процент весового нахождения в россыпи тяжелых и неизменяющихся минералов будет всегда больше, чем то их количество, какое заключалось в породах, давших начало россыпи.

Для тора главным образом два минерала, монацит и торианит, дают начало россыпям. Торианитовые россыпи были встречены только на Цейлоне⁹¹, но были скоро выработаны и оказались не очень значительными, тогда как монацитовые россыпи, заключающие относительно небольшой процент ThO_2 , являются неисчерпаемым источником тория. В сущности может быть получено любое его количество. К сожалению, для этого надо произвести

⁹¹ В последнее время найдены в Забайкалье. О торианитовых россыпях см. литературу у *Вернадского*. О необходимости исследований... 1914, с. 11, 66.

большую работу, так как в монаците немного тория⁹²; к тому же самого монацита в россыпях немного и распределен он в них неправильно. Монацитовые россыпи известны на огромных пространствах, они нередко окружают каймой области, в которых разрушены гранитные массивы. Так, в Северной и Южной Каролине известны монацитовые россыпи на пространстве 3500 кв. км. Главные россыпи монацита сейчас разрабатываются в Бразилии, преимущественно в морских прибрежьях Багии, где старые продукты разрушения гранитных массивов вновь переработаны морской волной (и этим путем вторично обогащены монацитом). Россыпи монацитов известны и в Индии, и в Австралии и в последнее время найдены и изучаются в Восточной Сибири⁹³.

Для тория на земной поверхности неизвестны другие большие его обогащения, чем такого скопления его соединений в россыпях. Нигде до сих пор не наблюдались его концентрации в жилах, аналогичные указанным раньше для урана. Наибольшие скопления его в пегматитовых жилах нигде не дают количеств, сравнимых с скоплениями уранатов или урано-ванадатов.

В конце концов и для тора, подобно урану, как в коре выветривания, так и в глубоких слоях земной коры, по-видимому, идут процессы рассеяния. В магмах тор собирается в первичные минералы, рассеянные в массе силикатовых пород. В россыпях он рассеян в наименьшей массе рыхлых продуктов. Изменения его соединений в коре выветривания нам совершенно непонятны, так как выветривание ториевых минералов не изучено.

Глава III

РАДИОАКТИВНЫЕ РУДЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В РОССИИ

40. Если мы теперь обратимся к соединениям урана и тория как рудам на сильно радиоактивные минералы: радий и мезоторий, то очевидно из всех наблюдаемых в природе минералов могут иметь значение только те, которые могут встречаться в значительных количествах в условиях, которые позволяют их разработку с экономической точки зрения.

Лишь немногие тела, богатые ураном, могут, по количеству их, наблюдаемому в природе, являться рудами на радий. Таковы настураны, уранониобаты, торианиты, отениты, карнотиты, тьюмуниты, бетафиты и ампангабеиты. До сих пор все остальные урановые минералы встречены были в количествах, которые не позволяли употреблять их в качестве руды на уран, хотя, несомненно, в небольшом количестве, как примеси при добыче урана, могли идти в дело и другие минералы, встреченные совместно с данными, например эвксениты, самарскиты, торберниты и т.д.

Первые добычи радия были сделаны из настуранов. Поставщиком его сперва явилась Австро-Венгрия, урановые месторождения Рудных Гор – Иоахимов или Иоахимсталь. Здесь извека существовали старинные сереб-

⁹² Сейчас имеют практическое значение монацитовые пески (россыпи), заключающие не менее 3–9% ThO₂.

⁹³ См.: литературу у Вернадского. О необходимости исследований... 1914, с. 13–14. Ср. *Вернадский* // Известия Академии наук. 1914, с. 1372.

ряные рудники. Одно время они стояли на очень видном месте в европейской жизни⁹⁴. Позже здесь встретилась урановая руда – настуран, с которой не знали, что делать. Пытались добывать из нее краски, употреблять для приготовления желтого стекла, но сбыт этих продуктов был крайне незначителен. В последнее время во главе дела в Иоахимове стоял выдающийся по точности работ аналитик-химик Патера и ему обязаны мы тем, что он не выбросил *остатки* отработки урановых руд, в которых заключались, как мы теперь знаем, вещества, обогащенные радием и его аналогами. Сохраненные управлением рудников казались ненужные остатки и послужили основой для добычи радия в первое время не только в Иоахимстале (откуда правительство Австрии выдало значительное их количество для опытов и исследований П. и М. Кюри), но и в других химических фабриках, где готовились урановые препараты.

Вначале никак не ожидали, что радий будет так редок и первое время цена его держалась довольно низко. Скоро, однако, выяснилась очень большая ограниченность источников радия. Были опробованы самые разнообразные руды на уран – почти все оказались ничтожными, небольшими, быстро иссякавшими скоплениями. Так добывался радиоактивный пироморфит во Франции, отенит около Отена во Франции, в Лиможе, небольшие количества урановых руд в Норвегии и Швеции, кольм в Швеции, торинанит на Цейлоне и т.д. Кольм и до сих пор еще не брошен разработкой и в течение многих лет находится в положении разведываемого и изучаемого тела.

В конце концов остались серьезными рудами на радий только немногие из многих испробованных месторождений настурана в Иоахимове, настурана и уранониобитов в Корнваллисе, отенита в Гуардиа в Португалии, тюямунита в Фергане, уранониобатов и настурана (?) в Южном Колорадо, карнотита и тюямунита в штатах Юта и Колорадо. Несомненно, наряду с этим, очевидно, повсюду в небольших количествах поступает урановая руда для обработки на радий из всех рудников, где она получается случайно при добыче других тел. Такой приток мелкой руды идет непрерывно во все химические фабрики и отнюдь не может быть пренебрегаем. Так, идут на рынок некоторые количества урановых руд, добываемых при добыче слюды (Индия, Немецкая Африка и т.д.), полевого шпата (Норвегия, может быть Урал, Северная Америка), россыпей золота и драгоценных камней (Цейлон), серебряных и свинцовых руд (Чехия, Англия и т.д.).

В общем, этими путями количество радиевых руд в годовой добыче достигает 5–6 граммов чистой радиевой соли в год. Едва ли сейчас имеется в общем распоряжении всего человечества 200 граммов чистой радиевой соли.

41. Высокая цена на радий и отсутствие больших и прочных его месторождений заставляет всякую страну внимательно изучать имеющиеся в ней месторождения радиевых руд. Сейчас выяснилось, что до сих пор такие попытки дали отрицательные результаты для Норвегии, Испании, Франции, Голландии, Бельгии, Дании, Германии, Италии, Балканских государств, Швеции. Это не значит, что в данных странах не были известны урановые минералы, но это значит, что в этих странах не найдены значительные их скопления. Во

⁹⁴ Любопытно, что старые русские названия – «талеры» и «ефимки» – тесно связаны с этим месторождением. Первое слово происходит от немецкого названия этой местности «Иоахимсталь», второе от чешского Иоахимов, или Яхимов (Ефимов). Отсюда в Московскую Русь и в Польско-Литовское государство шла серебряная монета.

Франции и в Швеции находились и находятся временами некоторые их скопления, но большого значения они не имеют. Возможно, что в конце концов они будут найдены в Норвегии и Испании. Заокеанские страны изучены меньше в минералогическом отношении (кроме Северной Америки), чем Западная Европа, но и здесь серьезные месторождения (карнотит и тюямунит) встречены только в дислоцированных песчаных мезозойских отложениях Юты и Колорадо, которые сейчас и являются для нас главным источником радия⁹⁵.

Сейчас всюду во всех странах идут довольно энергичные поиски радиевых руд. Понятно поэтому, что и в России вопрос о нахождении радиевых руд стал на видное место. Можно было думать, что при обширности нашей страны, ее минеральных богатствах и разнообразии ее естественных условий в ней могут быть встречены радиевые руды.

42. Для России имелись в литературе довольно многочисленные указания на урановые и ториевые минералы, однако они нигде – кроме одного места в Фергане (Тюя-Муюн), где горный инженер Х.И. Антунович начал несколько лет тому назад разработку ванадиевых урановых руд – не были известны в сколько-нибудь значительных количествах.

Под влиянием общественного внимания к радио и к его источникам в России началось в последние годы более энергичное исследование месторождений радиоактивных минералов. Это исследование находится только в начале работы, более интенсивно стало вестись только в 1914 г., как раз перед войной. Война приостановила быстрый ход работ и поэтому рано еще говорить о каких бы то ни было результатах. Оно производится Академией наук и частными лицами. Все результаты, получаемые Академией наук, публикуются в ее изданиях⁹⁶.

В России мы имеем минералы, содержащие радий, в Финляндии, Олонецкой губ., на Урале, Кавказе, Туркестане, Западной и Восточной Сибири. Однако такое перечисление местностей⁹⁷ могло бы дать нам ложное представление о возможном богатстве России урановыми рудами. Сейчас мы его не знаем и выяснение вопроса потребует нескольких лет работы⁹⁸. Можно только сказать, что *пока* для некоторых мест – в смысле практической важности запасов урана получались отрицательные результаты (например на Кавказе). Но это совершенно не предвещает того, что даст завтрашний день.

43. Совершенно то же самое приходится сказать в России и о ториевых соединениях. У нас есть указания на существование монацитовых и ториянитовых россыпей в Восточной Сибири (для монацита и на Урале), но сейчас только что производится их исследование и нельзя дать окончательного заключения⁹⁹.

⁹⁵ Об этих рудах см. литературу у *В. Вернадского*. О необходимости исследований... Пг., 1914, с. 13, 28. *П.Г. Мезерницкий*. Применение лучистой энергии в медицине.

⁹⁶ См. *В. Вернадский*. Краткий отчет о ходе исследований радиоактивных месторождений в 1914 году. «Известия Имп. Акад. наук». 1914, 11, с. 1355 сл. Академия издает «Труды Радиевой экспедиции»; вышли пока выпуски I, II и IV.

⁹⁷ См. обзор известного и литературу вопроса у *В. Вернадского*. О необход. исслед. радиоакт. минер. Росс. Имп. Пг., 1914, с. 53 сл. (Труды Радиевой экспедиции. Т. 1).

⁹⁸ *В. Вернадский* // Известия Академии наук. 1914, с. 1353 сл.

⁹⁹ См. *В. Вернадский*. 1 с. 1911. Кампания текущего 1915 года дала более благоприятные результаты для соединения тория – выясняется серьезное значение монацитовых россыпей Восточной Сибири.

Практически весь тор сейчас добывается из монацитовых россыпей. Ничтожное количество его получается попутно из торита, урановых соединений, заключающих тор, но, очевидно, для руд на торий надо искать его россыпные месторождения, главным образом наиболее обычные монацитовые или богатые торием, но более редкие, торианитовые.

В России работа только что начинается. Наши знания об урановых и ториевых минералах, как видно из таблиц этих минералов – несмотря на вековую работу – чрезвычайно малы. Наши знания о русских минералах еще меньше.

Общие знания об источниках и грязях очень незначительны, но знания о русских грязях и источниках еще меньше. То, что мы знаем об их радиоактивности, сведено в предполагаемой таблице, составленной Б.А. Линденером.

Сейчас мы находимся при начале работы. Результат ее скажется только через несколько лет. Он будет достигнут только большим и упорным трудом. Но другого пути в этой трудной области нет и мы должны идти им без остановки, не смущаясь отрицательными результатами.

Несколько замечаний об актинии в природе

44. Помимо радия и его аналогов, а равным образом тория и его радиоактивных производных, в последнее время обратили на себя внимание и среди врачей *актиний* и продукты его распада.

Наше знание об этих телах и их распространении в природе ничтожно¹⁰⁰. Весьма вероятно, что актиний является производным урана, хотя вполне доказанным это считаться не может. Приходится допустить, что актиний является боковым продуктом распада атомов урана и во всяком случае не связан с рядом радия¹⁰¹. Его продолжительность существования также точно не установлена, но, по-видимому, исчисляется годами. Газообразный продукт его распада, *актиниевая эманация*, наблюдается нередко в природе, ее половинный период существования равен 39 секундам. Радиоактивность актиния не ниже радиоактивности радия.

Связь актиния с ураном уже определяет его нахождение в природе. Он и был найден в урановых минералах, в настуране из Иоахимова. Позже его присутствие было доказано и в некоторых других урановых минералах¹⁰², к сожалению, до сих пор в немногих. Предполагают, что он находится во всех урановых минералах, несколько процентов радиоактивности урана которых относят к актинию и к его ряду.

При разрушении урановых минералов, так как актиний по своим химическим свойствам резко отличается от урана и радия, он должен был бы собираться в тела другие, чем уран и радий. Он сам – или продукты его распада – должны были бы сосредоточиваться в минералах, богатых редкими землями, главным образом лантаном, неодимом и самарием¹⁰³. До сих пор они в таких

¹⁰⁰ Об актинии см. *E. Rutherford*. I. с. 1913, p. 18 сл., 519 сл.

¹⁰¹ Может быть, связан с U–Y, открытым Г.Н. Антоновым. См. *F. Soddy*. The chemistry of rad. el. 11. L. 1914, p. 32.

¹⁰² *Von Hevesy* // Physik. Zeitschrift. XII. B. 1911, S. 1219.

¹⁰³ В зависимости от условий химических реакций. О сходстве с неодимом и самарием см. *G. Urbain*. Journal de Ch. phes. IV. Gen. 1906, p. 32.

минералах не были найдены; но надо иметь в виду, что история поверхностного изменения минералов, богатых редкими землями, совершенно неясна.

По-видимому, элементы редких земель и их изоморфные аналоги рассеиваются на земной поверхности; спектроскопически мы их находим очень часто, но ни одного вторичного минерала для них с точностью мы не знаем.

Актиниевая эманация – продукт распада актиния – постоянно наблюдается в атмосфере. Так как она существует недолго – секунды – то, очевидно, что в почве, откуда эманации поступают в атмосферу, постоянно и всюду находится актиний.

Актиниевая эманация была указана и в минеральных источниках, например, в Лезе в Северной Испании¹⁰⁴. Вероятно она здесь чаще встречается – но ее в них не ищут.

Ни в океанах, ни в горных породах она не была замечена.

МЕНДЕЛЕЕВИТ – НОВЫЙ РАДИОАКТИВНЫЙ МИНЕРАЛ*

Я дал имя «менделеевит» (в честь великого русского ученого Д.И. Менделеева) минералу, найденному несколько лет тому назад в Забайкалье инженером К. Егоровым и М. Якуниным¹⁰⁵. До настоящего времени я смог дать только неполный его анализ, который все же дает возможность определить место этого минерала в классификации¹⁰⁶.

Менделеевит встречен в пегматитовых жилах обширного гранитного массива Забайкалья. Он был обнаружен в трех из таких жил в окрестностях Слюдянки (на озере Байкал), в пади Улунтай. Он встречается совместно с большими кристаллами ортита (заключающего до 3% ThO₂, по Ненадкевичу) и чаще всего представляет собой сплошные кристаллические массы неопределенной формы. Впрочем, в 1914 г. В. Зильберминц встретил менделеевит в кристаллах.

Менделеевит – это уранотитанониобат кальция (23,5% U₃O₈ и около 15% СаО), который содержит Pb, немного железа и малые количества редких земель. Потеря при прокаливании не превышает 1,3%.

Кристаллы серо-черного цвета, блеск полуметаллический. Это – ромбические додекаэдры *b'* (111), срезающиеся маленькими гранями *a'* (111). Они несколько уплощены и их грани неравно развиты. Кристаллы – тусклые, покрытые тонкой корочкой, которая является, по-видимому, первичной, связанной с условиями образования пегматита, а не с поверхностным выветриванием. В кварце встречаются одиночные кристаллы, в полевых шпатах – кристаллические массы.

* Впервые опубликовано в Comptesrendus de l'Academie des Sciences de Paris. 176, 1923, p. 993–994. Перевод с фр. А.Д. Шаховской.

¹⁰⁴ J. M. del Castillo // Archives des Sc. phys. d. nat. (4) XXV. Gen. 1908, p. 349.

¹⁰⁵ В. Вернадский // Труды Радиевой экспедиции Академии наук. Т. 1. Пг., 1914, с. 65; А. Мейстер // Труды Геол. Комитета. 34. 1915, с. 608.

¹⁰⁶ В. Вернадский // Изв. Акад. наук. № 8, 1914, с. 1367; *Его же* // Практическая медицина, 1915, № 10/11, с. 177 и табл. к с. 193.

В кварце кругом кристаллов менделеевита появляются звездообразные трещинки (и окрашивание), что, мне кажется, характерно для радиоактивных минералов и вызвано очень продолжительным воздействием излучения энергии¹⁰⁷.

Самый большой найденный кристалл имеет в диаметре 1,3 см. Кристаллические массы превышают 20 см в диаметре. Порошок минерала светло-коричневого или красноватого цвета. Твердость его – 4,5. Удельный вес, определенный И. Старынкевич-Борнеман, – 4,758 для кристаллов (три образца дали колебания плотности от 4,766 до 4,75) и 4,464 для кристаллических масс (три образца дали колебания плотности от 4,440 до 4,508).

Этих данных достаточно, чтобы рассматривать менделеевит как минерал, принадлежащий к группе бетафита¹⁰⁸. Но бетафит гораздо богаче водой; его цвет – желто-зеленый, его порошок серо-зеленый. Поверхностная корочка изменения всегда очень ясна на бетафите, но и вся масса кристалла подверглась изменению. Это изменение – фреатическое, не связанное с химическими процессами биосферы. Мы до сих пор не знаем ни одного ниобового (или танталового) минерала, образовавшегося в поверхностной части земной коры, а ниобаты и танталаты неизменные¹⁰⁹ очень стойки в биосфере.

Желтая и зеленая окраски бетафита показывают присутствие уранила (UO_2) и UO_3 в его структуре, окраска коричнево-красная менделеевита – присутствие ангидрида UO_2 или сложных ангидридов.

ЗАПИСКА
в физико-математическое отделение ИАН
о необходимости государственной субсидии
на приобретение препаратов радия
12 апреля 1908 г.*

Чсть имею просить Отделение исходатайствовать из государственных сумм 1500 рублей на приобретение препаратов радия.

Больше года тому назад, при обсуждении задач Академии, требующих денежных средств, Академия, по представлению академиков А.П. Карпинского, Ф.Н. Чернышева и моему, поставила на первое место изучение радиоактивных минералов России. Тогда была определена сумма в 10 000 руб., которая и была принята в соображение при установлении нового проекта бюджета Императорской Академии наук.

В связи с этим решением Академии мною, уже около двух лет, систематически готовится эта работа. В настоящее время мы имеем в своем распоряжении значительное количество радиоактивных минералов из Ферганской области, привезенных в этом году исполняющим обязанности лабо-

¹⁰⁷ В. Вернадский // Труды Радиевой экспедиции Академии наук, 1, Пг., 1914, с. 42 [Избр. соч., 1, 1954. Т. 1. С. 600–601. – *Ред.*].

¹⁰⁸ А. Lacroix. Mineralogie de Madagascar, I, 1992, p. 378.

¹⁰⁹ Я говорю о первичном изменении в глубоких слоях, подобном изменению бетафита.

* Изв. ИАН. 1909. Сер. 6. Т. 3, № 1. С. 4–5.

ранта Геологического Музея К.А. Ненадкевичем. Можно пока сказать одно, что в собранном материале есть ряд совершенно новых минералов, и что эта область радиоактивных тел представляет новый тип парагенезиса урановых тел, заключающих радий, отличный от Иоахимсталя. Вместе с этими работами, в Музее Академии и в Минералогическом кабинете Московского Университета идут исследования над некоторыми группами редких химических элементов, имеющих интерес в связи с теми же явлениями. Здесь, в Академии устанавливаются приборы для исследования минералов в спектроскопическом и радиоактивном отношениях.

Для этих работ необходимо иметь некоторое количество по возможности чистого бромистого радия, миллиграмм которого стоит около 400 франков. Я думаю, что для тех работ, какие теперь выясняются, будет достаточно 7–8 миллиграммов. К ним надо сделать некоторые приспособления.

Ожидать общего утверждения сметы представляется чрезвычайно неудобным, так как пришлось бы прервать научную работу. Очевидно, это ни в каком случае сделано быть не может. Утверждение новых штатов – вещь очень громоздкая, и нельзя с точностью предвидеть, когда оно закончится и когда Академия получит положение, более отвечающее достоинству и интересам нашей родины.

Поэтому честь имею просить Отделение исходатайствовать 1500 рублей обычным порядком, не ожидая утверждения нового штата Академии.

ЗАПИСКА
в физико-математическое отделение ИАН
о необходимости организации летом 1910 года
экспедиции в район Ферганы для изучения
радиоактивных минералов (апрель 1910 г.)*

Уже несколько лет тому назад Академией наук было поставлено в первую очередь исследование месторождений радиоактивных минералов России. Условно стоимость этого исследования в проекте новых штатов Академии была определена в 10 000 рублей.

Уже тогда было известно одно новое месторождение радиоактивных руд, находящееся в пределах России, в Ферганской области, в Алайском хребте. Для предварительного исследования этого месторождения, не ожидая предположенного систематического исследования, был командирован в 1908 году Академией К.А. Ненадкевич, привезший оттуда драгоценный и в высшей степени научно-интересный материал, находящийся в Геологическом музее Академии. Разработка этого материала подвигается медленно, так как работа его исследования очень трудная. К.А. Ненадкевич опубликовал уже об открытии им в привезенном материале двух новых минералов – алаита и туранита. В настоящее время им заканчивается анализ еще других минералов того же месторождения, из которых три, по крайней мере, окажутся также новыми.

* Изв. ИАН. 1910.6 сеп. Т. 4, № 1. С. 725–728.

В то же время профессор Антипов описал из того же месторождения новый минерал – ферганит.

Уже такое – совершенно необычное – обилие новых, раньше неизвестных тел – соединений V и U – указывает на огромный интерес этого месторождения. В то же самое время рассмотрение всего привезенного материала убеждает меня в совершенной оригинальности этого типа радиоактивных соединений. Его нельзя поставить в параллель ни с одним известным нам типом месторождений. В то же самое время многие из продуктов, здесь находимых, сильно радиоактивны, и в течение нескольких лет добыто из указанного месторождения несколько десятков тысяч пудов радиоактивной руды.

По-видимому, мы имеем здесь дело с совершенно новым типом радиоактивных продуктов. В то же самое время в научной литературе это месторождение совершенно неизвестно. И хотя оно, как видно, известно уже более двух лет Императорской Академии наук, – его дальнейшее изучение не продвигается вперед с желательной быстротой из-за недостатка средств.

Я считаю такое положение вредным для научной работы и полагаю бы нежелательным еще дальше ожидать разрешения общего вопроса о предположенном систематическом исследовании радиоактивных руд. Уже теперь перед нами стоит ряд вопросов, требующих нового сбора материала и исследований в поле и лаборатории.

В виду этого и считая для себя, для понимания мною изучаемых явлений, безусловно необходимым посещение на месте этих разработок теперь же, пока рудники не очень углубились в нижние слои, честь имею просить Императорскую Академию наук:

1) командировать меня в Ферганскую область и в Бухару для исследования радиоактивных руд на сентябрь с.г.; работа летом в этих местах очень неблагоприятна из-за климатических условий; вместе со мной я просил бы командировать профессора Московского Сельскохозяйственного института Я.В. Самойлова, о чем снести с начальством Сельскохозяйственного института, и К.А. Ненадкевича; очень может быть, мне придется воспользоваться помощью еще кого-нибудь из моих учеников;

2) на расходы по этой экспедиции, считая и приборы, прошу Академию ходатайствовать 800–1000 рублей, обратившись к Министерству Народного Просвещения с просьбой выдать эту сумму, находящуюся в распоряжении Министерства Народного Просвещения;

3) снести с местными властями о необходимом содействии; я желал бы на обратном пути воспользоваться случаем и посетить некоторые месторождения бирюзы и серы Туркестана, Закаспийской области и Бухары, а посему было бы желательно обратиться за содействием не только к начальству Ферганской области, но и к Туркестанскому генерал-губернатору и к начальству Закаспийской области.

ВЫСТУПЛЕНИЕ
на заседании физико-математического отделения ИАН
о программе исследования радиоактивных минералов
в России (1911 г.)*

Академик А.П. Карпинский напомнил Отделению, что вопрос о необходимости исследований радиоактивных минеральных веществ в России уже несколько лет тому назад был поднят в Академии. С тех пор значение подобных исследований и их настоятельность выясняется все более и более. Академия, сознавая государственную важность систематического выяснения распространения и изучения месторождений радиоактивных минералов в России, чтобы дать толчок этому делу, уже минувшим летом предполагала, хотя бы в самом скромном размере, положить начало такому исследованию, к сожалению не осуществившемуся. Вследствие нового возбуждения вопроса, в заседании Отделения 15 сентября была избрана особая Комиссия, в которую поступила подробная записка академика В.И. Вернадского о необходимости исследования радиоактивных минералов Российской Империи. О спешном печатании ее было доложено в прошедшем заседании. Все члены Комиссии могли одновременно подробно ознакомиться с этой запиской по корректурным листам и в заседании Комиссии 23 ноября обсудить программу исследований, которые для начала могли бы быть выполнены в 1911 году. Академик В.И. Вернадский в заключительной главе своего доклада предлагает на ближайшее время план работ, который в сокращенном виде излагается в следующих пунктах.

1. Определение U и Th в горных породах Российской Империи.
2. Одновременное определение радиоактивности этих пород.
3. Определение радиоактивности минералов U–Th, а также минералов, содержащих эти элементы по данным химического анализа или даже по вероятному предположению.
4. Исследование спектроскопии этих минералов, а равно и более радиоактивных горных пород России.
5. Исследование и анализ газов, содержащихся в этих породах и минералах.
6. Исследование радиоактивности и спектроскопии газов, шлихов и осадков минеральных источников.
7. Исследование Ферганских месторождений урановых минералов и одновременно изучение радиоактивности воздуха и вод местностей, ближайших к месторождению тую-муонских минералов.
8. Точная минералогическая съемка Ильменских гор около Миасского завода. Геологическое исследование этой местности было произведено давно, но с недостаточной подробностью. При этом необходимы небольшие разведки для выяснения запасов самарскита и эшинита. Отсутствие хорошей топографической карты заставит, вероятно, произвести съемку в масштабе 1/2 версты в дюйме в области главнейших месторождений радиоактивных минералов.

* Изв. ИАН. 1911. 6 сер. Т. 5, № 10. С. 16–18

9. Экскурсии для выяснения существования радиоактивных месторождений на Кавказе в связи с указаниями Гильденштедта и Черника.

10. Окончательное выяснение в отрицательном или положительном смысле указания на Олонецкий торбернит.

11. Исследование Сибирских месторождений.

ЗАЯВЛЕНИЕ

в физико-математическое отделение ИАН о необходимости ежегодных финансирований дальнейших исследований месторождений радиоактивных минералов России (1911 г.)*

Ввиду необходимости организовать дальнейшее исследование месторождений радиоактивных минералов России, согласно плану, одобренному Отделением, честь имею просить Отделение возбудить ходатайство перед Правительством об ассигновании на этот предмет на три года по 12 000 рублей в год, начиная с 1 января 1912 года.

В этом году на эти исследования получено или обещано Министерством Торговли и Промышленности и Народного Просвещения 7000 рублей, от г. инженера Богушевского получено 2000 рублей и от Общества опытных наук в Москве на связанные с этой работой спектроскопические работы 3 600 рублей. Но эти деньги, очевидно, совершенно недостаточны. С ними работа может быть только начата.

Помимо исследования в лаборатории, на первом месте должно быть поставлено изучение в поле всех месторождений уран-ториевых минералов России. Это можно сделать – при хорошей работе – не менее как в 4 летних кампании. В этом году мы захватим большую часть месторождений Кавказа и Закавказья, начнем исследования Ильменских гор. В будущем году исследования Кавказа, если не откроется ничего нового, должны быть закончены, продолжены исследования Урала и начаты в Сибири.

На эти исследования необходимо, как выяснилось из практики текущего года, около 10 000 рублей в лето, почему я и прошу ныне же на три года ассигновать по 12 000 рублей. Сумма эта будет распределяться следующим образом:

- | | |
|--|-----------|
| 1. На расходы, связанные с оборудованием поездки (инструменты, фотографирование карт, частные съемки, ящики, мешки и т.д.) | 1000 руб. |
| 2. На расходы при поездке ежегодно 8–12 человек и связанный с этим наем рабочих | 9000 » |
| 3. На приспособление и расширение помещения при работе с радиоактивными веществами | 2000 » |

Нельзя не отметить, что указанная сумма минимальная. На нее могут быть организованы работы в поле, но отнюдь не исследование в лаборатории, где как приобретение аппаратов, так и текущие расходы должны при исследовании в этих областях достигнуть относительно значительных размеров. Я думаю, что эти расходы могут быть произведены Академией при новых

* Изв. ИАН. 1911. 6 сер. Т. 5, № 10. С. 731–732.

ее штатах из своих средств. Но эта сумма должна пойти на неизбежное для работы расширение и приспособление помещения.

Я не мотивирую необходимость этих работ, так как это сделано мною в особой записке. Она была составлена при начале этих работ и отдельно отпечатана. Как мне сообщено из книжного склада академии, записки этой осталось всего 21 экземпляр. Может быть, было бы желательно сделать второе ее издание несколько исправленное, для раздачи заинтересованным вопросом лицам, например членам законодательных палат.

Ввиду возможности организовать экспедицию для исследования радиоактивных минералов Ильменских гор, благодаря отпуску сумм Министерством Народного Просвещения, честь имею просить Отделение о командировке туда – помимо меня и А.Е. Ферсмана, о чем я просил уже в прошлый раз, – еще ассистента Высших женских курсов в Москве по кафедре минералогии Е.Д. Ревуцкую, прикомандированного к Геологическому музею Академии В.И. Крыжановского и окончившего Московский Университет Б.А. Линденера.

Вместе с тем, прошу Академию обратиться к г. Министру торговли и промышленности об оказании содействия нашим работам в пределах Каштымского и Миасского горных округов. О том же надлежит известить Губернаторов Уфимского, Пермского и Оренбургского и просить их содействия.

ЗАПИСКИ

в физико-математическое отделение ИАН об экспедиции и командировке для исследования радиоактивных минералов на Урале, в Ферганской области и на Кавказе летом 1911 г. (Извлечения из протоколов заседаний академии)*

В середине апреля сего года я предполагаю отправиться в Фергану и Закавказье для исследования радиоактивных минералов. В виду этого ныне же прошу Академию:

1) разрешить мне командировку летом на Урал, главным образом в область радиоактивных минералов – в губернии Пермскую, Уфимскую и Оренбургскую. Туда же прошу командировать на летнее время ассистента Московского Университета А.Е. Ферсмана. Для этой цели известить, для оказания содействия, местных губернаторов и получить открытые листы. Если окажется возможным, поездка эта будет оплачена из сумм, ассигнованных на исследование радиоактивных минералов.

2) разрешить мне командировку за границу на июль–сентябрь для работ в библиотеках и музеях в связи с печатаемым мной «Опытом описательной минералогии».

...В связи с экспедицией для исследования радиоактивных минералов, честь имею просить Академию, вместо ассистента Московского Университета А.Е. Ферсмана, командировать ассистента того же Университета Г.И. Касперовича, для чего войти в сношение с названным Университетом.

* Изв. ИАН. 1911. 6 сер. Т. 5, № 8. С. 607–608.

На имеющиеся сейчас средства я предполагаю сосредоточить исследования в Ферганской области и на Кавказе. Для этого необходимо известить об экспедиции, с просьбой об оказании содействия, Туркестанского генерал-губернатора и Кавказского наместника. В Фергане работы экспедиции будут происходить в Маргеланском, Андижанском, Ошском уездах; на Кавказе – в Батумской и Терской областях, Тифлисской и Елизаветпольской губерниях. Было бы желательно иметь открытые листы, в частности для Кавказа, Г.И. Касперовичу, который останется там для дополнительных исследований на значительную часть лета один.

Для экспедиции необходимо иметь право на приобретение и ношение огнестрельного оружия, почему прошу Академию исходатайствовать разрешение.

ВЫСТУПЛЕНИЕ
на общем собрании Академии наук
о состоянии и неотложных нуждах исследований
радиоактивных минералов России (1912 г.)*

Исследования радиоактивных минералов в этом году не могут быть организованы настоящим образом, так как средства на них не отпущены. Однако законопроект о добавочном ассигновании на работы, начатые в прошлом году, уже прошел через законодательные учреждения, и надо думать, что мы можем вовремя получить нужные деньги. На эти средства будут продолжены исследования на Урале, куда должны будут отправиться, кроме меня, А.Е. Ферсман, Е.Д. Ревуцкая, В.И. Крыжановский, Д.С. Белянкин и М.Е. Лездова. В виду этого является необходимым:

1. Возбудить ходатайство перед министром внутренних дел об оказании нашей экспедиции всякого содействия на местах со стороны администрации в пределах губерний Оренбургской, Пермской и Уфимской.

2. Ходатайствовать перед г. министром торговли и промышленности об откомандировании в распоряжение Радиевой экспедиции помощника лесничего Миасской дачи Л.А. Кулика сроком на два месяца, от 5 июня с.г., для производства работ по съемке, поискам и разведкам, с правом необходимой в этих целях порубки леса в пределах, указываемых Радиевой Экспедицией (со стороны горного начальника Златоустовского горного округа уже имеется принципиальное согласие на откомандирование г. Кулика, за № 2539 от 16/18 февраля сего года).

3. Просить г. министра торговли и промышленности дать соответствующие указания Уральскому горному управлению, а также администрации Златоустовского горного округа.

4. Ходатайствовать перед г. министром внутренних дел о выдаче открытых листов членам названной Экспедиции: академику В.И. Вернадскому, А.Е. Ферсману, Е.Д. Ревуцкой и В.И. Крыжановскому.

Кроме этого, я имею честь просить Конференцию выдать всем лицам, принимающим участие в названной Экспедиции, рекомендательные свидетельства от имени Императорской Академии наук.

* Изв. ИАН. 1912. 6 сер. Т. 6, № 13. С. 793–794.

ДОКЛАД КОМИССИИ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ (1913 г.)*

Сейчас вновь выдвинулся в общем сознании вопрос о радиии и его месторождениях. К глубокому интересу, который возбуждали его свойства в науке, присоединились новые данные. Успехи медицины поставили на очередь использование солей радия и мезотория для лечения болезней, и за последние 1 1/2 года достигнуты в этом отношении, по словам специалистов, серьезные результаты в излечении раковых заболеваний.

Жизнь требует предоставления достаточных количеств этих солей в распоряжение больниц и лечебных учреждений, а между тем их запасы, находящиеся сейчас на рынке или могущие поступить туда в ближайшее время, едва ли в состоянии правильно удовлетворять растущую потребность. Не говоря о возможном вздорожании и без того дорогих препаратов этих тел, не исключена возможность их недосдачи или медленности в удовлетворении требований на них. Особенного внимания заслуживает положение этого дела в России, так как у нас нет правильной разработки радиевых руд, и в то же время в нашей стране не сосредоточены значительные запасы добытых солей радия или могущих их дать радиевых руд, как это сделано во Франции, Англии, Германии, Австро-Венгрии и Соединенных Штатах Северной Америки.

Необходимо или усиленно приобрести возможно большие количества радиевых и мезоториевых солей, или открыть в пределах нашей страны источники их получения. Очевидно, задача первого рода не может быть выполнена сейчас, в момент подъема общего внимания к этим телам. И очень возможно, что мы находимся только в начале этого подъема, и что сознание важности, силы и, очевидно, возможной благотворности того великого и своеобразного источника энергии, который открыт нам в радиоактивных элементах, будет в дальнейшем только расти. К тому же, очевидно, нежелательно ставить научные и жизненные потребности нашей страны в условия, от нас независимые. С этим можно мириться лишь при отсутствии других выходов к удовлетворению этих потребностей.

Очевидно, соображения эти и другие, всем ясные, неотложно требуют нахождения и использования источников радия и мезотория, если они имеются в пределах нашей страны в достаточном количестве.

В сознании этой необходимости в Императорской Академии наук уже в 1909 году был поставлен на очередь вопрос о необходимости изучения месторождений радиоактивных минералов в пределах Российской Империи, и весной 1910 года Академия наук, лишенная в то время всякой материальной возможности помочь этому делу, входила с представлением в Министерство Народного Просвещения об ассигновании средств, необходимых для начала дела. Свои ходатайства Академия вновь повторяла осенью 1910 года и весной 1911 года. В конце концов, после нескольких ходатайств Академия наук получила 14 000 рублей из государственных источников и 2 500 рублей пожертвований от горного инженера Богушевского, всего 16 500 рублей, вместо просимых ею 46 000 рублей, на производство экспедиционного расследова-

* Изв. ИАН. 1913. 6 сер. Т. 7, № 18. С. 1050–1058 (совместно с А. Карпинским и другими авторами).

ния радиевых месторождений России и создание Минералогической лаборатории для исследования полученных продуктов. На эти средства сейчас ведутся исследования и создана Минералогическая лаборатория для обработки собранного материала. Но, очевидно, медленное и столь ограниченное поступление средств не позволило ни правильно развернуть это дело, ни повести его столь энергично, как того требует его существо и его значение. В мотивах, по которым Академия наук получила отказ в удовлетворении целиком своего последнего ходатайства, было указано, что нужные для ведения дела средства она может взять из той суммы на ученые предприятия, какая имеется в ее распоряжении по новым штатам. Однако всем известно, сколь недостаточна эта сумма для удовлетворения все растущей и долго сдавленной из-за отсутствия денежных средств текущей деятельности Академии наук. Академия наук вынуждена удовлетворять из этого источника лишь часть своих научных потребностей, ограничивать работу или изыскивать другие средства на ее исполнение. Для всякого члена Академии наук ясно, что получать из этой суммы средства на радиевые работы немислимо без нарушения других, столь же научно важных потребностей Академии. К тому же дело исследования радиоактивных месторождений России имеет – помимо научного – громадное практическое значение и требует исполнения вне очереди, так как вызывается запросами дня и потому, очевидно, не может лечь в большей своей части на средства Академии наук, идущие на удовлетворение ее обычных и текущих потребностей. Все же Академия наук смогла направить на это дело часть своих средств, и ей пришли на помощь другие учреждения. Так, на средства Общества содействия опытным наукам имени Х.С. Леденцова в Москве была оборудована спектроскопическая часть Минералогической лаборатории; на средства Императорского С.-Петербургского минералогического общества произведена одна из поездок на Байкал; на средства Кабинета Его Императорского Величества начато предварительное расследование ториянитовых россыпей бассейна Газимура. На средства Академии наук и ее учреждений содержится и частью оборудована Минералогическая лаборатория, совершены экспедиции в Ильменские горы и в Сибирь.

Нужные на исследования средства поступали медленно, в разное время и, очевидно, не дали возможности повести дело расследования радиоактивных руд, как следует. Они далеко не достигают той суммы в 46 000 руб., которая была выставлена в 1910–1911 годах, как минимальная. К тому же при первых расчетах стоимость Минералогической лаборатории и ее организации была недооценена, и, как будет видно ниже, она по существу дела требует гораздо больших средств, чем это раньше предполагалось.

Прошло несколько лет после начала дела, и сейчас жизнь потребовала ответа на вопрос, поставленный в 1911 году Академией наук. Ответа этого мы дать не можем, так как не имеем достаточных средств для его решения. Ввиду этого необходимость предоставления таких средств обратила сейчас на себя всеобщее внимание. По инициативе профессора В.Ф. Снегирева, на это обратили внимание медицинские учреждения Москвы; в Московскую Городскую думу внесено предложение об оказании материальной помощи нашим исследованиям; в Государственную думу внесено законоположение об ассигновании 100 000руб. в распоряжение Академии наук на исследование месторождений радиоактивных минералов в России и о правильной организации

нужной для этого Минералогической лаборатории. Больничная комиссия С.-Петербургской Городской думы подняла вопрос о ходатайстве Городской думы перед правительством о поддержке наших исследований.

Мы видим, таким образом, что сознание необходимости этих исследований проникает в разнообразные круги. При этих условиях в данный момент нам кажется вполне современным выступление Академии наук, новое ее ходатайство перед законодательными учреждениями о предоставлении ей достаточных средств для правильной и прочной постановки дела расследования месторождений радиоактивных минералов России и исследования их свойств.

Средства эти необходимы для окончания начатых работ и для начала новых.

В 1911–1913 годах организованы были Академией наук исследования радиоактивных минералов в Фергане, Сибири, на Кавказе, в Закавказье, на Урале. Результаты для Кавказа и Закавказья получились с точки зрения радиоактивных руд отрицательные. Они не оказались в местностях, для которых имелись указания на них в научной литературе или в которых можно было предполагать их присутствие по некоторым научным соображениям. Однако работа для Кавказа не закончена – требуются расследования по крайней мере двух недостаточно изученных месторождений.

Для Урала исследованы старые, давно указанные месторождения радиоактивных руд, и в нескольких местах открыты новые. Однако нигде здесь мы пока не имеем ясных наведений на возможность получения радионесущих минералов в количествах, позволяющих начать практическую разведку. В то же самое время, с научной точки зрения, – генезиса и свойств радиоактивных минералов – эти исследования требуют энергичного дальнейшего расследования и обещают много нового и интересного.

Средства, остающиеся в распоряжении Академии наук от ранее ассигнованных сумм, достаточны для окончания начатых работ на Кавказе и на Урале, и новых ассигновок эти исследования не должны потребовать, если только не откроется что-нибудь совсем неожиданное.

Но имеющиеся средства совершенно недостаточны как раз для исследования наиболее важных с практической точки зрения месторождений Ферганы, Прибайкалья и Нерчинского края. Здесь есть указания на радиевые руды, заслуживающие серьезного внимания и проверки.

В Фергане, в Тюя-Муюне, мы имеем гнездовое месторождение ванадиевых соединений уранила кальция и меди. Месторождение это принадлежит частной компании, которая добыла здесь много тысяч пудов урановой руды – но до сих пор не произвела расследования месторождения, которое позволяло бы определить имеющиеся здесь запасы. Компания эта – Общество ферганских металлов – имеет в Петербурге завод, где разрабатываются ферганские руды на ванадий, медь и уран, и сейчас в ее складах имеются значительные запасы обогащенных радием остатков, которые постепенно сбываются за границу. В этих остатках находятся количества солей радия, которые по разным указаниям достигают 2, а может быть и больше грамм. Конечно, все эти указания требуют проверки. Неясно также, весь ли радий руды попал в радиевые остатки. Тем не менее едва ли следует отнестись безразлично к нахождению здесь, в С.-Петербурге, значительного запаса солей радия.

Руды на радий в Тюя-Муёне представляются совершенно исключительными по своему составу. Главной рудой является землистое тело, минералогически новое, до сих пор окончательно не исследованное, очень богатое V, U, Cu, Ca, но содержащее целый ряд других химических элементов – As, Bi, Ti, Pb и т.д. Как продукты его изменения, являются разнообразные соединения ванадиевых кислот, частью радиоактивные, как тюямунит, так и нерадиоактивные, как туранит, моттрамит, алаит. Среди минералов, здесь находящихся, мы имеем несколько новых тел, химическое исследование которых представляет собою большие трудности и далеко не закончено.

Само месторождение лежит в области палеозойских известняков, имеет характер гнезда, связанного с очень многочисленными в этой области пещерами; соединения, содержащие ванадий, выпали из водных – вероятно горячих – растворов. Ничто не указывает, чтобы это гнездо являлось в этой области единственным.

К сожалению, мы не имеем здесь вполне надежного руководства в сравнении с другими аналогичными месторождениями. Не говоря уже о том, что минералогия соединений ванадия изучена очень мало – для Тюя-Муёна нигде неизвестно сходных отложений. Наиболее близки месторождения Юты и Колорадо, которые сейчас являются видным источником радия на мировом рынке. Однако здесь главной рудой на радий являются ванадаты уранил-кальция и уранил-калия – карнотит и, как теперь оказывается, тюямунит, который был описан Ненадкевичем из Ферганских месторождений. Эти американские месторождения лежат в песчаниках, занимают большие пространства, образуя гнездовые обогащения вблизи сбросов – тектонических нарушений земной коры. Они недостаточно изучены и сейчас энергически изучаются Американским Геологическим Комитетом и рудным Департаментом Вашингтонского Правительства. Во всяком случае, сравнение с этими месторождениями заставляет скорее ожидать возможности нахождения новых отложений в Фергане. Местные жители упорно указывают на их присутствие.

Все это заставляет внимательно отнестись к изучению Ферганских месторождений, где необходимо: 1) произвести исследование радиоактивности источников осадков пещер, воздуха в некоторых местах; 2) исследовать месторождение Тюя-Муёна и проверить указания на другие, ему аналогичные. Чрезвычайно желательно выяснить более точно тектонику этой местности, очень сложную. Это сейчас вполне возможно сделать, так как Геологический Комитет prepares геологическую карту этой местности и необходимо будет лишь произвести более детальную геологическую съемку данного района. Единственным представляется для Академии наук снестись по этому делу с Геологическим Комитетом.

Предварительное расследование Ферганских радиоактивных месторождений потребует 30 000 рублей, причем работа может быть разложена на 2 года. Сумма эта слагается следующим образом:

Стоимость полевой работы трех геологов или минералогов в течение 4 месяцев (проезд, содержание на месте, наем лошадей и т.п.)	7 500 руб.
по 2500 руб. каждый	
Вознаграждение этих лиц за обработку материала в течение года для предоставления отчета по 2000 руб	6 000 ”

Приобретение инструментов, необходимых для полевой работы, как-то фонтоскопов, аппаратов для исследования радиоактивности воздуха, приспособлений для бура и исследования пещер и т.д	3 500 руб.
Наем людей и помощников	3 000 "
Расходы, связанные с неизбежными грубыми разведками – небольшими буровыми и т.п. работами (поисковые работы)	10 000 "

Второй областью, подлежащей исследованию, является Прибайкалье. Здесь мы имеем область совершенно других пород и других радиоактивных минералов. Что касается последних, то имеющиеся в Академии образцы указывают на новые, раньше неизвестные минералы, или новые их разновидности. Радиоактивные минералы из группы ортитов, бетафитов и тому подобных связаны с областью гранитных пород. Месторождение это тоже совершенно своеобразно; некоторую аналогию ему представляют открытые в 1911–1912 годах месторождения Мадагаскара, которые изучаются по распоряжению французского правительства академиком Лакруа в Париже. Исследование Прибайкалья потребует больших сумм, так как здесь стоимость работы отдельного исследователя, по опыту Геологического Комитета, значительно больше, до 7500 рублей в год. Сверх сего, здесь нет топографических карт. Следовательно возможно, что придется сперва вести топографическую съемку. Общая сумма расходов должна быть исчислена не менее 58 000 руб., причем работу надо разложить на два, может быть частью даже на три года. Сумма эта складывается следующим образом:

1. Содержание и полевая работа 2 топографов по 4500 рублей в год каждый (по опыту Геологического Комитета): на два года	18 000 руб.
2. Полевая работа 2 геологов или минералогов в течение 2 лет по 5 500 руб. в год каждый, не считая их вознаграждения	22 000 "
3. Вознаграждение труда 2 минералогов или геологов в течение 2 лет до предоставления отчета	8 000 "
4. Поисковые работы	10 000 "

Наконец, третий район представляет область торянитов на землях Кабинета Его Императорского Величества в Нерчинском округе, открытых горным инженером С.Д. Кузнецовым. Торянит, известный одно время на Цейлоне, дал значительную часть того радия, который сейчас находится в руках человечества. Это соединение, 90–95% которого состоит из окисей тора и урана, с преобладанием тора. Радий и мезоторий из него добываются без особых затруднений.

Общая стоимость этой работы должна быть исчислена в сумме 20 000 руб., причем сумма эта должна быть разложена на 2 года*.

1. Топограф, его полевая работа и отчет	4 450 руб.
2. Полевая работа минералога и его помощника	6 500 "
3. Оплата труда минералога и помощника	3 000 "
4. Поисковые работы	6 000 "

Очевидно, направляя главное внимание на эти области, в которых есть благонадежные признаки радиоактивных руд, нельзя для окончательного выяснения вопроса оставлять без внимания и такие местности, где можно по тем или иным соображениям ожидать встретить руды радия или мезотория.

* Работа топографа, здесь может быть заменена маршрутной съемкой минеролога или геолога, но тогда потребуется все равно лишний человек.

Таким является Алтай с указаниями на радиоактивные ортиты и монациты и монацитовые россыпи Нерчинского округа. Вместе с тем было бы желательно направить расследования в области, где до сих пор радиоактивные минералы не указаны, но где они могут быть. Такова область древних пермских песчаников в пределах Пермской, Уфимской и Оренбургской губ., где в XVIII и первой половине XIX века шла разработка медных руд. Эти места имеют много аналогий с областью американских месторождений Юты и Колорадо и здесь встречены ванадиевые и хромовые соединения, аналогично тому, что известно и там. На исследование этих мест необходимо иметь в течение 3 лет 10 000 рублей, считая вознаграждение труда геологов и минералогов по 1 500 руб. в год – 4 500 руб. и расходы, связанные с приобретением инструментов, разъездами и т.п. 5 500 рублей.

Наконец, самое важное орудие при этой работе – организация лаборатории. Минералогическая лаборатория, конечно, не стоит так дорого, как радиевая лаборатория, но Минералогический институт, приспособленный для исследования радиоактивных минералов, стоит гораздо дороже, чем обычная минералогическая лаборатория. Считая организацию спектроскопической работы на средства Общества им. Х.С. Леденцова, сейчас затрачено на лабораторию более 8 000 рублей – но [это] далеко от удовлетворения насущных, текущих потребностей.

Необходимые расходы по содержанию и организации лаборатории должны составить в сумме не меньше 51 500 руб., причем часть этих расходов является единовременной затратай, а часть представляет годовые траты, рассчитанные на 3 года. Сумма эта складывается следующим образом:

1. Содержание лаборатории (газ, электричество в разных формах, реактивы, текущие расходы и т.п.) по 3500 руб. Всего	10 500 руб.
2. Годовая стоимость фотографического и радиографического отделений по 1000 руб. Всего	3 000 "
3. Стоимость помощников (служитель, интеллигентные помощники при делении обычных анализов, радиологических измерений, радиограмм и фотограмм и т.д.) по 5000 руб. Всего	15 000 "
4. Приспособления для работ с благородными и радиоактивными газами и разрежениями (необходим насос Линде, не менее 30 кило ртути, аппарат для анализа газов, для их разрежений и изучения спектров и т.д.). Единовременная затрата	5 000 "
5. Платиновая посуда и аппараты из платины, золота, серебра, сплавленного кварца. Единовременная затрата	6 000 "
6. Приобретение необходимых реактивов по редким землям, соединениям урана, ниоба, тантала, тора, эталоны радия, мезотория и т.п. Единовременная затрата	3 000 "
7. Оборудование аналитической лаборатории для 6 человек	2 000 "
8. Аппараты для синтетического отдела лаборатории и термического анализа	2 000 "
9. Аппараты для радиологической работы (электрометры, добавочные электроскопы)	2 000 "
10. Приспособления для радиографии и пополнение фотографической для радиографических и спектроскопических работ	2 000 "
11. Приобретение слесарного станка и необходимых инструментов для текущей работы препаратора	1 000 "

Из этой суммы единовременная затрата составляет 23 000 руб. и ежегодная на три года по 9500 руб. в год (28 500 руб. в три года).

Сводя вместе все эти суммы, Комиссия полагает необходимым ходатайствовать перед правительством об ассигновании на три года для исследования радиоактивных минералов России всего 169 500 рублей, причем сумма эта может быть распределена по годам:

	1914	1915	1916
1. Исследование Ферганы	15 000	15 000	—
2. Исследование Прибайкалья	29 000	20 000	9 000
3. Исследование Нерчинского края	10 000	10 000	—
4. Исследование Алтая, Предуралья и т.д.	3 000	4 000	3 000
5. Организация и оборудование лаборатории	32 500	9 500	9 500
	89 500 руб.	58 500 руб.	21 500 руб.

Желательно направить это ходатайство в спешном порядке, чтобы не потерять лета 1914 года и не откладывать еще дальше дела, которое представляется насущным.

По отношению к вопросу о признании радиоактивных руд государственною собственностью Комиссия полагает издание такого закона желательным, но думает, что при выработке его надо принять во внимание необходимость охранить при признании этого принципа частную предприимчивость. Комиссия полагает, что это возможно сделать, например, или в форме Саксонского закона, или в форме старых русских законов о добыче золота.

2 ноября 1913 года

КРАТКИЙ ОТЧЕТ О ХОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИЙСКОЙ ИМПЕРИИ ЛЕТОМ 1914 года*

*А. Карпинский, князь Б. Голицын, М. Рыкачев, Ф. Чернышев,
В. Вернадский, П. Вальден*

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Закон об ассигновании 169 500 р. в распоряжение Императорской Академии наук на производство исследования радиоактивных месторождений Российской империи в 1914–1916 годах был опубликован 29 июня 1914 года, однако исследование надо было начать раньше, ибо иначе потеряно было бы лето, т.е. нельзя было бы исполнить указаний закона о производстве полевых работ в течение 1914–1916 годов. Поэтому работы были начаты уже в мае 1914 года, причем необходимые для начала работ суммы были получены: 1) от Правления Академии наук заимообразно из других источников Академии, 2) [из] остатков от ранее отпускавшихся средств на исследование радиоактивных месторождений, 3) заимообразно из средств Геологического и Минералогического музея и, наконец, 4) частью, временно, из личных средств

* Доложен на заседании Физ.-мат. отделения 29.X.1914. Публикуется по: Изв. ИАН, 1914. 6 сер. Т. 8, № 18. С. 1353–1384.

некоторых участников экспедиции. Благодаря этому работа могла быть начата, в общем, во время и почти в полном размере, хотя суммы, отпущенные по закону 29 июня 1914 [года] были получены Академией только к середине июля 1914 года.

Пришлось, однако, совсем отложить исследования в области Алтая, которые согласились взять на себя профессор Томского Университета П.П. Орлов и приват-доцент того же университета П.П. Пилипенко. Эти исследования отложены на следующий год. Точно также несколько пострадали и части других работ, а именно, исследования Прибайкальских месторождений около Слюдянки не могли начаться своевременно; начало их работ было отодвинуто, так как имевшиеся в нашем распоряжении средства не позволили развернуть работу сразу в нужном размере. Точно так же и исследование Забайкальских месторождений в Нерчинском и Нерчинскозаводских округах могло начаться только в июле. В этом последнем случае, однако, работу удалось продолжить до октября и исполнить полностью.

Неожиданно разразившаяся 19 июля война в общем не остановила полевых работ, но, конечно, не могла не отразиться на ходе дела. Так, пришлось прервать работу по предположенному исследованию месторождений Кыштымского горного округа на Урале. Выехавший для исследования помощник химика Геологического комитета А.В. Николаев, по дороге в Кыштым был застигнут мобилизацией и должен был вернуться в свою воинскую часть. Это отразилось не только на остановке работ в этой части предположенных заданий, но и в потере некоторой суммы, истраченной А.В. Николаевым на начатую поездку. Точно так же в Фергане полевая работа не была вполне закончена частью участников экспедиции вследствие необходимости, в связи с войной, вернуться в Европейскую Россию. Но здесь это отразилось в малой степени на результатах и в общем работа была закончена.

И все же нельзя не отметить того факта, что работа могла быть исполнена, в общем, полностью и без всяких местных нарушений ее хода везде в самых разнообразных местах России, несмотря на то, что она совпала с мобилизацией, с движениями войск и т.п. Очевидно, это связано с тем спокойным и блестящим ходом мобилизации, который имел место на всей территории нашего отечества. Вместе с сим своеобразные условия жизни нашей страны, огромные ресурсы ее жизненного быта и ее размеры позволили спокойно вести поездки и научную работу в момент величайшей войны, какая является уделом нашей страны за последние столетия.

Из проектированных экспедиций не состоялось исследование предполагаемых радиоактивных месторождений Кавказа, вследствие болезни ее исполнителя А.А. Твалчрелидзе, хранителя Минералогического кабинета Донского политехникума. Небольшая, ассигнованная на исследование, сумма была им возвращена назад и исполнение задания отложено на следующее лето.

Состоялись исследования на Урале, в Предуралье – в губерниях Пермской и Оренбургской, в Ферганской области, в Забайкальской области – на границе с Иркутской губернией около Байкала (район Слюдянки) и в восточной части Забайкалья в Кабинетских землях в Читинском, Нерчинском и Нерчинскозаводском уездах. Наконец, была совершена небольшая экскурсия в район Эльбруса на Кавказ.

Главные результаты и организация полевых работ, поскольку они сложились и выяснились, что, конечно, обработка собранного материала только что начата, далеко не закончена и очевидно сейчас могут быть сделаны лишь немногие выводы. Это касается, как тех полевых работ, которые еще не окончены и будут продолжаться в будущей кампании, так и тех экскурсий, которые по выясняющимся отрицательным результатам, должны считаться законченными. И в том и другом случае полные отчеты будут, по их окончании, напечатаны в «Трудах Радиевой экспедиции Академии наук»¹.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ НА УРАЛЕ

1. Исследования на Урале велись под главным руководством старшего хранителя Геологического и Минералогического музея Академии наук А.Е. Ферсмана. Главной задачей этого года явилась более детальная разведка Ильменских гор, являющаяся продолжением работы, начатой нами в 1912 году, по составлению петрографического и минералогического описания этой области. Сверх сего были делаются разведочные поездки в другие районы, имеющие интерес и значение для выяснения общей картины.

В частности район *корундовых копей*, связанных преимущественно с западными склонами главного хребта, был посещен и изучен студентом Петроградского Университета Ф.Я. Аносовым, причем им был собран дополнительный минералогический материал в тех коях, в которых в 1912 году А.Е. Ферсманом и Б.А. Линденером были встречены ниоботанталаты (преимущественно из группы *колумбита* – без содержания радиоактивных элементов). Еще более северным продолжением этой зоны, уже в области Кыштымского округа, должен был заняться А.В. Николаев.

2. Но главная работа в области Ильменских гор сосредоточилась в этом году на Блюмовской копи, где исследования и разработка велись под руководством младшего научного хранителя Геологического и Минералогического музея Академии наук Е.Д. Ревуцкой и Л.А. Кулика. Здесь производились разведки с целью, с одной стороны, выяснить строение жильного образования, с другой, – очистить и подготовить место для более систематической разработки этого месторождения в будущем. Пегматитовая жила Блюмовской копи уже давно выяснилась, как главная и почти единичная в Ильменских горах носительница уранового минерала – *самарскита*. Ввиду этого признано было необходимым выяснить залегание и количественное распространение самарскита в разных частях жильного тела и детально изучить минералы копи. Работы даже в своей первой части (по пересечению жилы) не были окончены в настоящем году, и потому результаты исследования могут быть определенно выяснены после продолжения намеченных работ в будущем году.

3. В области северного продолжения восточноуральской пегматитовой полосы экскурсировал А.Е. Ферсман, который пытался выяснить ее характер и

¹ Сейчас отпечатаны два выпуска Трудов (№ 1. *В.И. Вернадский*. О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи. Изд. 3 и № 2. *А.Е. Ферсман*. Пегматитовые жилы Адуя) и печатаются четыре (№ 3. *Д.И. Белянкин*. Материалы для петрографии Ильменских гор. Со списком копей В.И. Крыжановского и Е.Д. Ревуцкой; № 4. *А.С. Гинзберг*. К петрографии Закавказья. По материалам Г.И. Касперовича, со списком минералов А.Е. Ферсмана; № 5. *В.В. Критский*. О монацитовых россыпях р. Санарки, № 6. *П.П. Орлов*.

установить связь ее частей в наиболее тектонически нарушенном районе, в окрестностях Екатеринбурга. С этой целью он совместно с ассистентом Политехнического института в Новочеркасске В.В. Седельщиковым продолжил осмотр кварцевых жил на западе от Екатеринбурга, в районе Верхне-Исетского гранитного массива. В кварцевой разработке на южных склонах г. Медвежки удалось найти колоссальные скопления *леонгардита*, что представляет значительный интерес с точки зрения выяснения процессов разрушения уральских гранитов. По указанию А.Е. Ферсмана, с точки зрения минералогической, гранитный массив Верхне-Исетского округа не дает никаких указаний на нахождение редкоземельных элементов и соединений урана и, очевидно, не принадлежит к той меридиональной зоне гранитных пород, которая характеризуется присутствием бериллия, бора, фосфора и других элементов пегматитовых жил этого типа. На это указывают не только старые наблюдения В.И. Воробьева, но и сборы этого года К.К. Матвеева. Изученная зона огибает этот массив с востока, сильно нарушенная в своем залегании в тех областях, где ее простираение более всего отклоняется от меридионального.

4. В северных частях Среднего Урала А.Е. Ферсман, совместно с работающей в Геологическом и Минералогическом музее Академии наук М.Е. Владимировой, посетил месторождения Биссерского округа, где попутно были осмотрены окрестности Крестовоздвиженских приисков, железные рудники в районе ст. Европейской и Устьтискоса, а также хромовый рудник горы Саранной в Пашийской даче. Несколько новинок чисто минералогического характера явились результатом посещения этого округа, столь богатого по своим минералам, но в то же время почти не изученного в этом направлении. Признаков радиоактивности минералов не найдено.

Среди еще более северных частей Уральской цепи привлекали внимание некоторые области Богословского горного округа. Еще в 1840 году М.М. Карпинский заподозрил присутствие *эшинита* в породах горы Кумбы (в Северной части Богословского округа, на запад от Покровского и Колонгского рудников). Хотя Е.С. Федоров и В.В. Никитин не повторили этого указания, тем не менее явилось интересным проверить его и попытаться выяснить, что разумел под эшинитом Карпинский – исследователь, выделявшийся своей наблюдательностью и точностью описаний. Несомненно, что уже самый характер пород горы Кумбы (оливиновое габбро) говорил против правильности такого указания, однако возбуждали некоторый интерес отдельные выходы пород гранитной магмы на восток по течению Колонги, так как они по большей своей кислотности и некоторые аналогии с гранитами Верхотурья могли бы заключать в себе элементы редкоземельной группы.

Гора Кумба и некоторые ее окрестности были посещены М.Е. Владимировой, А.Е. Ферсманом и К.К. Матвеевым; поиски эшинита не привели ни к каким результатам и собранные образцы пород этого габбрового массива не дали никаких надежд или намеков, которые могли бы подтвердить указание Карпинского. Только на Покровском и Колонгском рудниках, расположенных в 8 верстах от Петропавловского завода по р. Колонге, был встречен ряд образцов *эпидота*, превращенного в *магнетит*; эти псевдоморфозы по своим внешним признакам могли бы быть приняты за минералы ниоботанталовой группы, однако их совместное нахождение с *гранатом*, *эпидотом* и магнитным железняком не отвечало описанию парагенезиса у Карпинского.

4. В настоящее время на основании ряда данных, полученных за последние годы исследованиями радиевых экспедиций, по заключению А.Е. Ферсмана, можно в общих чертах составить следующую картину распространения ураноториевых соединений в области Уральского хребта. Распространение радиоактивных элементов на Урале связано исключительно с кислыми породами гранитного типа, которые занимают совершенно определенную меридиональную зону восточного склона. Эта зона в общих чертах следует главным тектоническим линиям хребта, более всего уклоняясь от меридиональности в области Екатеринбурга, где она с востока обходит верхисетский гранитный массив. Эта зона характеризуется рядом образований пегматитового характера с появлением элементов бериллия, бора, фтора, ниобия, тантала, фосфора, редких земель и урана. Однако эти элементы распределены неравномерно в отдельных частях этой геохимически обособленной полосы, и даже наибольшие их скопления в большинстве случаев вызывают лишь чисто научный интерес (Забайкальский тип пегматитовых жил).

Самым северным выходом этой зоны, известным нам в настоящее время, являются граниты по р. Туре около Верхотурья, где в лейкократовых жилах встречается в довольно большом количестве *ортит*, к сожалению, весьма бедный торием.

Южным продолжением этих выходов необходимо признать район гранитных интрузий Алабашки, Мурзинки, Южаковой, Липовой и Шайтанки, причем здесь знаменитые пегматитовые жилы оказываются очень бедными ниобием и танталом и лишенными редких земель и урана.

Этот район непосредственно связывается с южным своим продолжением в области Монетной дачи, где на реке Адуе мы встречаемся в жилах с минералом, богатым ураном, из группы *эксенита*, к сожалению, в очень незначительных количествах.

Следующий участок исследуемой полосы может быть к ней отнесен (пока лишь условно), хотя целый ряд данных геохимического и тектонического характера как будто на это указывает; он обнимает южную часть Ржевской дачи, зону изумрудных копей и сильно дислоцированную часть Каменской дачи с известным месторождением в *вольфрамита* Баевки. Эта область связывается новым месторождением *флюорита*, отмеченным В.П. Ярковым у Малого Рефта, с районом Адуя, а на юге непосредственным ее продолжением является гранитная область Нижне-Исетской дачи *ортитовым* месторождением севернее озера Карасье. Весь этот участок, отброшенный к востоку, сильно дислоцированный на своих северной и южной границах несомненно, должен привлечь в будущем особое внимание. Хотя по данным имеющимся в настоящее время, здесь пока не встречено радиоактивных соединений (за исключением бедного торием ортита), тем не менее обилие в этой зоне бериллия и фтора, нахождение циркония, связь бериллия с мышьяком и вольфрамом заставляют отнестись более внимательно к этой области.

Дальнейшее простираение и выходы исследуемой зоны на юге являются не совсем ясными, и, к сожалению, как раз эта задача, выдвинутая А.Е. Ферсманом в текущее лето, не могла быть выполнена А.В. Николаевым, как указано раньше. Мы встречаемся с нашей зоной в ее пятом участке уже значительно южнее, где она и орографически и тектонически приобретает явный характер северного продолжения Ильменского кряжа. Уже на 56-й параллели появля-

ются первые кристаллы *циркона*, а южнее в области Борзовки, Кыштымского округа, зона обогащается некоторыми элементами исследуемого ряда; отдельные находки, преимущественно в россыпях, не решают еще вопроса о геохимическом распределении элементов в этом районе.

Непосредственно на юге начинается главный Ильменский хребет, где фтор, бериллий, фосфор, редкие земли и уран встречаются в более значительных количествах, явно распадаясь на две группы в зависимости от распространения миасскитовой и гранитной магмы. На параллели Еланчика заканчивается известное нам распространение этих элементов и отсюда на юге до самых Борисовских сопок (на юг от Качкаря) мы не встречаемся с элементами исследуемого ряда. В коренных месторождениях этих сопок мы находим один бериллий, тогда как фтор, фосфор и редкие земли в виде монацита нам известны только из россыпей р. Каменки и Санарки. В долине последней реки обрываются наши сведения относительно всей интересующей нас полосы, и область, расположенная на юг от течения этой реки, не дает нам никаких указаний на более южное продолжение зоны.

Как ни отрывочны наши сведения по минералогии и геохимии Урала, тем не менее, по мнению А.Е. Ферсмана, на основании имеющихся у нас в настоящее время, данных можно отметить следующее.

1. Уран и торий в пределах Урала известны исключительно в связи с некоторыми из элементов: бериллия, фтора, редких земель, фосфора и ниоботанталовой группы.

2. Распространение этих элементов нам известно лишь из определенной гранитной полосы восточного склона.

3. Наиболее северной границей ее являются граниты Верхотурья, наиболее южной – россыпи Санарки, что составляет свыше 500 верст по меридиану. Продолжение этой зоны на юг и главным образом на север требует дальнейших исследований.

4. В этой зоне распределение перечисленных элементов неравномерно и, в частности, нахождение соединений урана приурочено к областям наиболее тектонически нарушенным, преимущественно к жилам широтных направлений.

5. Наиболее радиоактивными минералами Урала является минерал из группы *эвксенита* с Адуя и *самарскит* из восточного предгорья Ильменских гор.

Несомненно, дальнейшие исследования могут внести много неожиданностей в вышенамеченную схему, которая пока является для нас лишь рабочей теорией.

3. ИССЛЕДОВАНИЯ В ПРЕДУРАЛЬЕ, В ОБЛАСТИ ПЕРМСКОЙ ГУБЕРНИИ

Исследования текущего года должны были носить исключительно рекогносцировочный характер. Ввиду сходства наших пермских медистых песчаников с аналогичными отложениями западных штатов Северной Америки, дающих в настоящее время главные количества радия, являлось необходимым изучить их с этой точки зрения. К тому же соединения урана – правда пока не в количествах, имеющих практическое значение, известны и в аналогичных отложениях Андалузии и Пенсильвании². В штатах Колорадо и Юта эти урановые соединения сопровождаются ванадиевыми и хромовыми ми-

² См. В.И. Вернадский // Труды Радиевой экспедиции Академии наук, № 1, II, 1914, с. 29–30.

нералами; в то же время ванадиевые и хромовые соединения известны уже давно и в области пермских песчаников Предуралья. По-видимому, мы имеем здесь соединения этих элементов, довольно близкие к тем, которые наблюдаются и в Америке. Все это заставляло обратить внимание на эти отложения, хотя – надо иметь это в виду – нахождение хромовых и ванадиевых тел не указывает непременно на нахождение вместе с ними и тел урановых; по крайней мере очень схожие отложения Тюрингии и Чешайра заключают ванадий или ванадиевые минералы, но не содержат заметных количеств урана, а богатые хромовыми телами песчаники Палестины, поскольку они изучены, не дают соединений ванадия и урана. Однако надо иметь в виду, что все эти отложения минералогически представляют области, очень мало изученные, в которых мы лишены пока возможности делать определенные заключения³.

Задачей этого года было выяснение минералогического характера известных раньше месторождений ванадиевых и хромовых минералов Пермской губернии. Эти, известные по литературе или по коллекциям, месторождения были посещены старшим хранителем Геологического и Минералогического музея Академии наук В.И. Крыжановским; собранный им материал должен затем подвергнуться минералогическому и радиологическому изучению.

Ввиду того что работу пришлось начать поздно, только в конце июня (из-за поздней ассигновки средств), В.И. Крыжановский ограничил свою задачу этого лета посещением месторождения *фольбортта*, указанных в уездах Пермском, Осинском и Оханском. С этой целью в районе старинных медных рудников им осмотрены рудники, начиная на севере от Рыжевского рудника, на реке Рыже, в Юговской дистанции и кончая на юге группой рудников, расположенных около селения Михайловки в окрестностях Ашанского завода, на реке Большом Ашане, т.е. в полосе длиною свыше 100 верст.

Рудники эти давно уже заброшены. После реформы 1861 года последние казенные работы на них были остановлены. Правда, позже были попытки частных лиц продолжать плавку руды и ее добычу, но и они оставлены около 15 лет назад. Таким образом, приходилось иметь дело с очень старыми отвалами, сплошь и рядом совершенно заросшими густым лесом или задернованными. Значительная часть старых рудников отошла в наделы крестьян, причем часть из них распахана, а часть отвалов вывезена как балласт на проселочные дороги. Отвалы, более богатые медными минералами, уже десятки лет перерываются крестьянами для сбора медной зелени и сини, которые и продаются кустарям-горшечникам. Очевидно, что найти при этих условиях что-нибудь видное, даже минералогически интересное, представляется мало вероятным. Шахты почти все засыпаны и стоят в виде провалов, бока которых густо поросли. Никаких разрезов без новых работ видеть нельзя. Руда, по рассказам стариков-рабочих, в большинстве случаев лежала на глубине 15–20 саженей. В.И. Крыжановским были осмотрены следующие рудники [знаком «(+)» обозначен рудник, где найден *фольбортит*]:

³ Нельзя не обратить внимания и на то, что история ванадия и хрома в земной коре являются совершенно загадочной. Скопления этих элементов в осадочных и обломочных породах не имеют пока никакого объяснения. Для ванадия очень характерно при этом его совместное нахождение с органическими веществами, связь которых со вторичными соединениями урана также вытекает из некоторых наблюдений. См. В. Вернадский. I. с. 1911. С. 36.

В окрестностях Юговского завода – Рыжевский рудник (+)¹ и Пономаревский рудник (4 отдельных рудника, под одним названием).

В окрестностях селения Тасимки – Тасимовские рудники (+) (несколько десятков).

В окрестностях селения Новая Бершедь – Максимовский, Воскресенский (+), Бершедский (+) (он же Алексеевский).

В окрестностях селения Янычи – Ивано-Павловский (+), (Дмитриевская шахта с медным блеском).

У селения Ключики – Ключевойской: рудник в селении Воробьи.

В окрестностях селения Бессоновский кордон – Самойловский и Сученковский; около селения Пальник – Кучубырминский; в окрестностях селения Палыгорец–Аннинский, Дружининский и Сычевский рудники.

В окрестностях Бымовского завода.

Михайло-Ивановский рудник (+), Шубаринский, Нижне-Заводский, Елизаветинский (+), Благовещенский рудник.

В окрестностях Юго-Кнауфского завода.

Атамановский (+) (несколько десятков), Алексеевский (+), Никольский.

В окрестностях селения Михайловский – Иваново-Алексеевский (+), Новый рудник, Харитоновский, Татарский (он же Юговский), Ивановский, Троицкий, Зюзлинский, Никольский, Екатерининский (+), Медведкинский и Виссарионовский (он же Сарионовский).

Осмотр вышеуказанных рудников позволяет сделать В.И. Крыжановскому следующие выводы: характер как рудников, так и самой руды для всей полосы совершенно одинаков; никакой разницы в характере минеральных тел не наблюдалось, как не наблюдалось и появления новых минералов: везде отмечаются только: медная зелень (иногда кристаллический малахит), *медная синь* и *лазурь*, землистая разность *красной медной руды* и *фольбортит* (только Дмитриевская шахта – с *халькозином*). Появление медной руды всегда связано с появлением остатков растений; обилие растений повышает количество меди. Что касается распространения фольбортита, то – на основании прежних литературных данных и новых указаний – его следует признать постоянным спутником медной руды и считать широко распространенными для всей рудоносной полосы, залегающей в пермских песчаниках западного склона Урала. Если встречаются отдельные рудники, для которых он еще не отмечен, то это следует приписать в большинстве случаев не достаточно полному их исследованию.

Только дальнейшие работы могут выяснить, сопровождается ли здесь фольбортит урановыми соединениями. Исследования в этой области должны быть продолжены в будущем году.

Попутно В.И. Крыжановским были посещены в данном районе и другие места, минералогически интересные, главным образом месторождения *гипса* (около Кунгура и Ашанского завода).

4. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОРЕНБУРГСКОЙ ГУБЕРНИИ

Медистые пермские песчаники, очень схожие с теми, которые известны в Пермской, Вятской, Уфимской губерниях, наблюдаются и в губернии Оренбургской. Здесь никогда не находили ванадиевых или хромовых минералов, однако в геологической литературе существовали указания на нахождение

светло-желтых и зеленых слоев в свите пермских медистых песчаников (например, на реке Уране), в которых можно было бы ожидать нахождения урановых и хромитовых минералов. Вместе с тем для некоторых из рудников (например, Каргалинского) были известны в коллекции различные минералы, указывающие на довольно энергичные процессы минералообразования.

Можно было думать поэтому, что, хотя бы здесь не было указаний на наличие ванадиевых и хромовых минералов, какие имелись для Пермского Предуралья, они все же могли бы здесь находиться.

Для выяснения этой возможности была совершена мною небольшая поездка в район Оренбурга, совместно с большим знатоком местной геологии, составляющим по поручению Геологического Комитета геологическую карту этих мест, постоянным сотрудником нашего Музея Д.Н. Соколовым.

С этой целью нами были посещены выходы пермских песчаных пород около Оренбурга на реке Донгусь (у Ново-Павловской станицы) и на реке Уране. Пробы этих пород на уран (гидроксиламином и желтой солью) и ванадий (перекисью водорода) показали отсутствие урана и следы ванадия. Окраска их зависит от различных железных соединений. Другая поездка была совершена в район Пашковских Каргалинских рудников, где работы прекращены окончательно года два назад. В свежих отвалах и запасах руды можно было собрать некоторый материал, интересный в минералогическом отношении, однако никаких признаков урановых или ванадиевых руд не было найдено. Собранный материал имеет интерес с точки зрения химических процессов, связанных с образованием вторичных медистых соединений (главным образом различных *карбонатов*) и с этой точки зрения заслуживает научной обработки, но с точки зрения поисков здесь радиоактивных руд результаты оказались отрицательными. Кроме Каргалинских, посещен ряд рудников вдоль Орского тракта (у Каменной Островской, старые Мосоловские рудники и т.д.). Нигде не было замечено ванадиевых или урановых соединений.

Отдельно была совершена поездка в Преображенский медный завод Охотникова в пределах Оренбургского Урала. Здесь указывалось на разработку «желтой медной руды». Этот завод оказался не работающим; руда привозилась в него из разных мест, в том числе из Каргалинска. Желтая руда доставлялась из Таргамышского рудника. Образцы ее из запасов, находившихся на заводе, оказались смесью охристых железных руд, богатых зелеными карбонатами меди. Руда не заключала и следа ванадия.

5. РАЙОН СЛЮДЯНКИ ОКОЛО БАЙКАЛА

Как уже указывалось в первоначальном плане исследования⁴, необходимость изучения области Прибайкалья в районе Слюдянки вытекала из находок здесь еще в 1830–1860 годах Злобиным и Ломоносовым урановых минералов. Эти находки были подтверждены для района Слюдянки находками М.И. Якунина и горного инженера К.Ф. Егорова. В то же самое время большой интерес этой местности с точки зрения геохимической, в отношении к явлениям радиоактивности, вытекал из предварительной поездки лаборанта

⁴ См. В. Вернадский // Известия Императорской Академии наук. СПб. 1913, с. 976. Также // *Ib.*, с. 1055.

Геологического и Минералогического музея Императорской Академии наук К.А. Ненадкевича⁵. Ввиду ряда заявок на «железные руды», с целью захвата радиоактивных месторождений, местность эта, вместе с прилегающими районами полосы Байкала, была изъята Горным департаментом из частного пользования. Ввиду всех этих обстоятельств она была включена в первую очередь наших исследований.

Прибайкальская партия этого лета состояла из руководителя партии, геолога Геологического Комитета А.К. Мейстера, горного инженера В.К. Котульского, ассистента Петроградского Университета В.А. Зильберминца и студента Горного института В.Н. Лодочникова; этот последний был приглашен для исполнения обязанностей коллектора при ведении геологической съемки.

В первоначальную программу работ партии входило: 1) детальное исследование района реки Слюдянки, планшета VIII-6 двухверстной съемки Сибири и 2) производство маршрутных наблюдений в районе реки Малой Быстрой, планшет IX-5. Так как планшет VIII-6 топографически для геологических исследований заснят был только наполовину, то для подготовки необходимого для геологических исследований картографического материала, как в течение отчетного года, так и для работ будущего года, были командированы на средства Геологического Комитета два военных топографа, которым и было поручено произвести дополнительные съемки в планшетах VIII-6 и VIII-7 и заснять планшет IX-6. Вследствие обстоятельств военного времени топографы были возвращены обратно, так что намеченная для них программа не могла быть выполнена во всем объеме.

Целью работ геологической партии в районе реки Слюдянки ставилось: 1) составление подробной геологической карты района, 2) решение вопроса о распространении здесь радиоактивных минералов и 3) всестороннее изучение месторождений радиоактивных минералов, дабы дать определенный ответ на вопрос о промышленном значении этих месторождений. Целью маршрутных наблюдений в районе реки Малой Быстрой ставилось решение вопроса о необходимости организовать и здесь детальные исследования в будущем по типу работ в первом районе.

Вследствие позднего получения необходимых на производство работ денежных средств, именно 11-го июля, члены геологической партии могли выехать к месту работ лишь около половины того же месяца. Затем, по прибытии на место им пришлось потерять некоторое время на выяснение путем телеграфных сношений, шедших вследствие военного времени крайне медленно, вопроса о возможности дальнейшего расходования полученных для работы денежных средств. Благодаря всему этому к намеченным исследованиям удалось приступить лишь в самых последних числах июля.

Работы были организованы таким образом. В.К. Котульский взял на себя заведывание горнопромышленными работами на описанном раньше К.Ф. Егоровым⁶, месторождения *менделеевита* (копи Вернадского), с целью выяснения его промышленного значения, а также геологическую съемку его окрестностей, главным образом вверх от него, по пади Улунтуй. В.А. Зильберминц

⁵ См. литературу у В. Вернадского // Труды Радиевой экспедиции. Вып. 1. Пг.: АН. № 1, II. 1914, с. 65.

⁶ К. Егоров // Известия Императорской Академии наук. 1914, 11. с. 57.

взял на себя изучение района в минералогическом отношении; вначале он вел эту работу совместно с В.К. Котульским, а затем самостоятельно. Наконец, А.К. Мейстер и В.Н. Лодочников взяли на себя ведение геологической съемки района.

С первых же шагов этой коллективной работы выяснилось совершенно отчетливо, что для получения более определенных ответов на поставленные выше вопросы требовалась, с одной стороны, самая кропотливая и педантичная съемка района, с другой – столь же педантичное минералогическое коллектирование. Выяснилось дальше, что в течение имевшегося в распоряжении партии времени – неполного месяца – выполнить всю вышенамеченную программу наличными силами решительно невозможно. Ввиду этого, А.Е. Мейстер решил направить все силы, с целью получения возможно более полных результатов, в одну сторону, и именно в сторону всестороннего изучения района реки Слюдянки. Предположение это было одобрено и мною при личном свидании на Слюдянке.

Полученные результаты сводятся, по указанию А.К. Мейстера, к следующему. Были геологически детально засняты долина реки Слюдянки на протяжении 12 верст вверх от устья и падь Улунтуй⁷ и изучены разрезы по берегу Байкала в обе стороны от Слюдянки – до Шаманского мыса включительно и до Буровщины. При этом собрана петрографическая коллекция. Минералогически была произведена разведка копи Вернадского (работало 4 человека в течение месяца), изучены другие выходы минералов в той же пади Улунтуй, а также посещены долины реки Буровщины, Сухого ручья и Похабихи.

Изученная площадь геологически входит в состав выделенного профессором Зюссом «древнейшего темени» Евразии и представляет один из древнейших участков суши Сибири; она сложена свитой осадочных кристаллических сланцев, вероятнее всего докембрийского возраста. Среди них количественно значительно преобладают кристаллические известняки, зачастую богато минерализованные, особенно часто *пироксеном* (байкалитовые известняки); совершенно подчиненную роль играют слюдяные и кварцевые сланцы и кварциты. Эта свита осадочных пород собрана в ряд крутых и сильно зажатых складок, преимущественно простирающихся в северо-западных направлениях, различных румбов; подчиненное значение имеет северо-восточная складчатость. Породы свиты рассечены густой и сложной сетью гранитовых и пегматитовых жил, как пластовых, так и секущих и диагональных. Местами можно наблюдать весьма интенсивную механическую инъекцию осадочных пород гранитовой магмой. Эти гранитовые и пегматитовые жилы самой различной мощности отличаются большой неправильностью, что так характерно для пегматитов; они то раздуваются до нескольких метров, то утончаются до размеров незначительных прожилок и выклиниваются. Их простирание тоже, по-видимому, очень непостоянно. В контакте с ними известняки нередко особенно сильно минерализованы, обогащаясь, например *апатитом*. Сами жилы, в особенности пегматиты, тоже часто обогащаются в большей или меньшей степени различными минералами, как то: *роговой обманкой*, *пи-*

⁷ Падь Улунтуй до поездки К.А. Ненадкевича не была известна под этим именем местным жителям. К.А. Ненадкевич взял ее название из карты Злобина (Горный журнал. Сиб. 1832. IV. С. 196). Теперь старое название вновь вошло в употребление.

роксиеном, магнетитом, сфеном, черной слюдой, светлой слюдой, цирконом, заключающими ванадий гранатом и пироксеном, ортитом и т.д.

Несомненно, главное внимание было обращено на радиоактивные минералы. В пади Улунтуй были констатированы К.Ф. Егоровым урановые минералы в двух местах. Одно из этих месторождений (копь Вернадского) была исследована В.К. Котульским, причем после долгих поисков в одном из забоев вблизи контакта со сланцами было найдено небольшое гнездо *менделеевита*⁸, окруженное кварцем в крупнозернистом пегматите. Несомненно эта копь не является благонадежной с точки зрения урановых соединений. Другая копь не дала пока определенных указаний. Однако, помимо этих указанных К.Ф. Егоровым и известных М.И. Якунину месторождений, присутствие урановых минералов констатировано еще в двух местах. Именно: 1) в боковой пади, впадающей в Улунтуй, была встречена В.А. Зильберминцем небольшая пегматитовая жила, в которой найден *менделеевит*, в виде смоляно-черных додекаэдрических кристаллов правильной системы. Величина их доходит до 1,0,5–2 см. Встречаются они в виде небольших включений. Содержание окиси урана в этом минерале, из определения электрическим путем, сделанного В.С. Коловрат-Червинским, около 23%. Эта жила (№ 8) находится, примерно, в двух верстах от ст. Слюдянки. Она заслуживает более подробного исследования; 2) в совершенно сходной по минеральному составу с жилой № 8 жиле № 10, на реке Похабихе, было встречено В.К. Котульским и В.И. Зильберминцем еще неопределенное урановое соединение в виде желтого охристого порошка. Наконец, состав жилы № 9, находящейся близко от жилы № 8 и открылся студентом В.Н. Лодочниковым, заставляет допустить возможность присутствия и здесь урановых минералов.

Прочие жилы этой местности имеют иной характер; в них часто попадает *ортит*. Заслуживает большого внимания новая ортитовая копь на левом берегу Слюдянки, недалеко от поселка; в этой копи ортит может быть добыт в значительном количестве.

Таким образом, присутствие радиоактивных урановых минералов в районе реки Слюдянки получило дальнейшее подтверждение находками их в новых выходах. Так как аналогичные геологические условия не ограничиваются только падью Улунтуй, в пределах которой пока сделаны главным образом вышеуказанные находки, а захватывают огромную площадь, то можно утверждать, что аналогичные месторождения будут найдены еще при дальнейших поисках.

Остается, таким образом, для района реки Слюдянки решить второй вопрос, именно вопрос о промышленном значении района, т.е. решить вопрос, имеем ли мы дело только с отдельными минеральными образованиями в пегматитах, или с радиоактивной рудой и в каких количествах. За поздним временем этот вопрос остался пока нерешенным и решение его принадлежит будущему.

Но помимо этого область Слюдянки имеет огромный интерес и чисто научный, с точки зрения исследования радиоактивных явлений в пределах

⁸ Предварительное определение радиоактивности электрическим путем дало Л.С. Коловрат-Червинскому большой процент урана, чем давали экземпляры, доставленные К.Ф. Егоровым и М.И. Якуниным. Он получил не менее 25% U_3O_8 .

нашей страны. Не говоря уже о совершенно своеобразном типе урановых соединений, здесь констатированных, принадлежащих к известному только на Мадагаскаре типу минералов группы *бетафита* титано-ниобатов и их производных (соответственно и титано-танталатов) – мы здесь наблюдаем своеобразный парагенезис химических элементов, заставляющий нас обратить особое внимание на эту область земной коры.

Прежде всего бросается в глаза резкое разделение урана и тора в этой местности, причем тор, вместе с элементами редких земель, сосредотачивается, в первичных кремнеземистых соединениях, различных *ортитах*, между тем как уран дает соединения с ниобом. Ортиты этих мест нередко радиоактивны и содержат временами до 3,0,5% окиси тора, т.е. являются исключительно богатыми тором. Химически эти ортиты представляют интерес и в некоторых других отношениях и сейчас подвергаются нами детальному химическому исследованию; они дают при высоких температурах возгоны, химическая природа которых совершенно неясна и для исследования которых сейчас собраны нами нужные количества вещества. Очень характерно и резкое разделение редких земель от урана, так как группа *бетафита* бедна элементами редких земель, тогда как пегматиты Прибайкалья исключительно ими богаты. Редкие земли, собирающиеся в земной коре преимущественно в соединении с фосфором (*монациты*, *ксенотимы*), или в виде ферри- и алюмосиликатов (*ортиты*), в данной области земной коры почти нацело сосредоточены в виде ортитов, хотя область Слюдянки очень богата фосфорной кислотой, сконцентрированной главным образом в виде *апатитов*. Таким образом, более тщательное изучение этих мест важно не только с точки зрения истории радиоактивных элементов – урана и тория, но и обычно с ними связанных в природе элементов редких земель. Можно ждать, что детальное изучение этих мест позволит нам хотя бы несколько придвинуться к выяснению трудной и запутанной области явлений, связанных с природными условиями нахождения радиоактивных элементов.

Еще другое явление, здесь наблюдаемое, заставляет обратить особенное внимание на эту область с той же самой точки зрения. В области Слюдянки давно были указания на нахождение в ней ванадиосиликатов (*лавровита*, *кокшаровита*), пробы Зильберминца указали на нахождение ванадия и в *гранатах* и в *другом, чем лавровит, пироксене*. Эти, заключающие ванадий, алюмосиликаты оказываются весьма распространенными в районе Слюдянки. Между тем изучение парагенезиса ванадия с радиоактивными элементами имеет сейчас большой интерес, так как большая часть радия получается в настоящее время из природных ванадатов уранила, а между тем история этих ванадатов нам неясна. Они всегда выпадают из водных растворов, в областях, тектонически сильно нарушенных (т.е. позволяющих предполагать возможность прихода химических элементов из глубоких недр земной коры). Надо думать, что ванадий в них, как и во всех минералах этого типа (производных VX^5) не является первичной формой нахождения этого элемента в земной коре, так как в первичной форме он, по-видимому, находится в виде VX^3 . Таким он является и в ванадиосиликатах и, по-видимому, на Слюдянке мы впервые встречаем нахождение в первичной форме залегания соединений ванадия одновременно с ураном.

Все эти соображения заставляют продолжить дальнейшее исследование этого района.

6. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЗАБАЙКАЛЬЯ

1. В области Забайкалья, среди земель Кабинета Его Императорского Величества были начаты исследования над открытыми недавно горным инженером С.Д. Кузнецовым⁹ россыпями, заключающими *монацит* и *торианит*. Вместе с тем задачей исследования было поставлено выяснение площади, занятой этими россыпями, условий образования и нахождения данных тел и богатства ими россыпей.

Работа этого года, начатая поздно, в 20-х числах июля, имела задачей главным образом рекогносцировочный характер, выясняющий то направление, какое должны были принять последующие исследования.

С этой целью я, совместно с горным инженером С.Д. Кузнецовым, геологом при управлении Кабинета Его Императорского Величества, прикомандированным к нашей экспедиции по распоряжению главноуправляющего Кабинетом Его Императорского Величества и лаборантом Геологического и Минералогического музея Академии наук К.А. Ненадкевичем, посетил золотоносные россыпи, в которых были найдены радиоактивные минералы. В поездке принял участие и окончивший Московский Университет Н.М. Федоровский.

Вместе с тем, по постановлению Геологического Комитета, была поставлена на первую очередь геологическая съемка как раз того листа геологической карты Забайкалья, в которой находились открытые С.Д. Кузнецовым россыпи, содержащие торианит. Работа эта была поручена адъюнкт-геологу Геологического Комитета В.П. Звереву, который должен был более детально исследовать район торианита около Гугды и Бошагочи.

В связи с выяснившейся из поездки моей необходимости более детального исследования района монацитовых и торианитовых месторождений и проверки указаний на нахождение *монацитов* в других местностях, по возможности в кампанию текущего года, в течение сентября работал в этом районе окончивший Петроградский Университет К.К. Матвеев.

Наконец, по характеру самой работы в области россыпей, где приходится минералогически изучать шлихи и определять их количество в песках, пришлось организовать работу и на зимнее время. Эта работа, значительная часть которой должна производиться на местах, была принята на себя горным инженером В.Н. Белянкиным в Новотроицких промыслах. Работа эта выходит за пределы этого краткого предварительного отчета, который не касается ни ее, ни всех тех следующих, которые производятся в нашей лаборатории.

2. Нами были посещены золотоносные бассейны Унды, Новотроицкие прииски, в которых встречаются желтый мелкий монацитовый шлик и вместе с тем другой, бурый, более крупный *монацит* (в золотоносных россыпях мелких речек и логов – Каменка, Никитинский лог и др., впадающих в Унду). В то же самое время вблизи тех же приисков, по самой р. Унде, в шлихе нет монацита, но находятся мелкие черные кристаллики, найденные С.Д. Кузнецовым, которые по его указаниям содержат уран и приближаются по своим свойствам к *эксенитам* (Балеевская россыпь). В этих россыпях, очень богатых минералами, очень любопытно нахождение *вольфрамитов*, *оловянного камня*, *шеелитов* (иногда октаэдры).

⁹ С. Кузнецов // Известия Имп. Акад. наук. СПб. 1912, с. 361.

Другой областью, нами посещенной, были россыпи бассейна Газимура по Богагочи и Гугде, где найдены *торианит*, но нет монацита.

Вместе и одновременно с этими россыпями мы посетили пегматитовые месторождения *воробьевита* около Саватьевой, на Ургучане, в Борщовочном хребте и, при возвращении назад, Кадаинский рудник, лежащий по пути на станцию железной дороги Борзи.

3. Задачей нашей явилась общая ориентировка в явлениях, с которыми нам придется иметь дело в дальнейшем и, очевидно, рано делать сейчас выводы из таких неполных наблюдений. Однако вполне возможно и удобно сделать вкратце указания на те наведения, которые могут послужить дальнейшей путеводной нитью нашей работе в той новой области розысков, какой является отыскивание радиоактивных элементов.

И монацитовые и торианитовые россыпи Забайкалья точно так же, как и россыпи этих минералов во всех других месторождениях земной коры, образованы разрушением гранитных массивов, генетически связаны с кислыми породами. Граниты Забайкалья, вероятно, будут дальнейшими геологическими исследованиями разбиты на разнообразные группы, может быть, вполне друг от друга независимые. Но сейчас, пока, мы этого сделать не можем и вынуждены говорить обо всех них, как о едином, нераздельном целом. Рассматривая этот гранитный массив, столь развитый во всей восточной части Забайкалья, как единое целое – с точки зрения парагенезиса радиоактивных химических элементов или элементов с ними парагенетически связанных, – мы встречаемся здесь с существованием широкого развития: 1) пегматитовых жил и пегматитовых разностей гранитных пород и 2) своеобразных фаций гранитных пород, сильно измененных пневматолитическими процессами. Как раз в этих участках гранитных пород мы имеем область выделения тех превосходных цветных камней, которые издавна являются украшением минералогических коллекций и действительно представляют из себя одни из замечательнейших мировых даров природы в области драгоценных камней. Достаточно вспомнить удивительные Урульгинские *топазы*, Сибирские *аквамарины* и *розовые шерлы*, равные которым едва ли где являются в других местах земной коры. Все они имеют местами своего рождения гранитные массивы Восточного Забайкалья, как раз вблизи тех мест, в которых найдены и недавно открытые монацитовые и торианитовые россыпи.

Но сейчас для нас эти пегматитовые и пневматолитовые фации гранитных массивов представляют интерес не с точки зрения своего минералогического богатства, но с точки зрения тех химических элементов, которые в них сосредоточены. В этих частях гранитных массивов мы наблюдаем области химической концентрации¹⁰ для следующих элементов:

Пегматитовые жилы

Cs, Rb, Be, F, Li

Пневматолитические фации

Be, F, W, Sn, As, Cs, Rb, Tl?, In?

Чрезвычайно характерно отсутствие в них каких бы то ни было радиоактивных элементов или обычно им сопутствующих элементов редких земель, металлических кислот или ванадия. Все эти элементы находятся в самой массе гранита и сконцентрированы в виде богатых тором фосфатах (*монациты*),

¹⁰ Ср. В. Вернадский // Известия Академии наук. 1914, 11, с. 1000.

тором и ураном окислах (*торианиты*) и может быть богатыми редкими землями титанонообатах (*эксениты*)¹¹. Таким образом мы наблюдаем в гранитных массивах Восточного Забайкалья еще следующие концентрации:

Массивные породы P, [Ce], Th, U, Nb, (Ta?), W?, Sn?

В россыпях концентрируются, сколько можно судить, те же минералы и, следовательно, те же элементы.

Россыпи P, [Ce], Th, U, Nb, Ta? W, Sn

Это последнее обстоятельство может быть кажущимся, так как в россыпях получают нами шлихи, т.е. более тяжелые части, а между тем, как легко видеть, пегматитовые жилы Забайкалья обогащаются относительно более легкими элементами.

Во всяком случае мы имеем в этой области характерное явление в парагенезисе элементов гранитной магмы: скопление во вторичных выделениях массива (пегматитовых и пневматолитических), элементов очень легких и из тяжелых цезия, олова, вольфрама и сохранение в массе магмы (выделение из расплавленного ее состояния после удаления главных летучих и растворимых частей) элементов радиоактивных и редких земель.

Мы имеем здесь резко выраженный иной тип химического процесса по сравнению с Прибайкальем: так, в пегматитовых жилах концентрируются как раз элементы массивных пород Забайкалья: [Ce], Th – в *ортитах*, Nb, Ta, U – в *менделеевитах* и может быть других телах.

Трудно сейчас сказать – и это можно сделать только после дальнейшего исследования – найдем ли мы здесь проявление общего явления – двух разных процессов пегматитового расщепления всякой гранитной магмы, изучаемого по отношению к этим элементам, или мы имеем здесь проявление разного химического характера магм. Последнее допустимо в этом случае, если могут существовать гранитные магмы, объединенные изначала Cs, Rb, B, Be, F.

Вопрос может решиться в дальнейшем, но точным фактом – проверяемым на сотне случаев – остается нахождение двух типов пегматитовых жил гранитных массивов:

1. Тип Забайкальский – концентрации Cs, Rb, Li, Be, F
2. Тип Прибайкальский – концентрации [Ce], U, Th, Nb, Ta

Чрезвычайно характерно резкое различие этих гранитных массивов с точки зрения их разрушения, выраженного в получающихся из них *россыпях*. Только граниты Забайкальского типа, сохранившие в своем составе редкие земли и металлические кислоты, дают при выветривании россыпи, богатые этими элементами. Россыпи эти раньше были известны – из радиоактивных элементов – только для тория (в виде *монацитов* и *ксенотимов*), но за последнее время учащаются данные, указывающие на возможность нахождения в таких россыпях и урановых продуктов, может быть, в связи с разным характером урана в его соединениях, так как обычные уранаты дают легко изменяемые при условиях земной поверхности тела, не собирающиеся в россыпях.

¹¹ Найденный С.Д. Кузнецовым урановый минерал, вероятно, является новым видом или разновидностью и резко по виду отличается от титанонообатов пегматитовых жил, принадлежащих к группе эксенита.

Весьма возможно, что соединения уранила не находятся в россыпях (уран в них типа UX_6), а соединения урановые (уран типа UX_4) находятся.

Как бы то ни было, мы имеем для Восточного Забайкалья наблюдения, указывающие на нахождение в нем ториианитовых и монацитовых россыпей, и в то же время изучение общего минералогического характера этой местности позволяет думать, что образование таких россыпей связано с характером гранитов, развитых в этой местности. Поэтому эта область, богатая гранитами, как раз является той частью нашей страны, где надо искать мощных монацитовых и аналогичных урановых россыпей. Очевидно, что наши расследования в этой области должны быть энергично продолжены в будущем и доведены до конца, так как мы имеем здесь надежду найти более значительные запасы ископаемых элементов.

4. Исследования, произведенные геологом Геологического Комитета В.Н. Зверевым, в районе Гугды и Бошагочи еще не закончены, и собранный им материал не обработан, но петрографический облик этого района, области ториианитовых россыпей, представляется, по В.Н. Звереву, в следующем виде.

Исследованная часть площади между Газимуром и Урюмканом представляет в геологическом отношении преобладающее развитие метаморфических пород. Она представлена кварцитовидными песчаниками, роговиками, феллитовидными сланцами и известняками, причем последние встречаются реже других пород, так как во многих местах смыты. Что касается до самой полосы Газимуро-Урюмаканского водораздела, то вообще она не является геологически обособленной и однообразной. Во многих местах, как, например, в вершинах правых притоков Газимура – Мульдая, Курлеи и Покаи, она выражена породами метаморфической свиты; в других местах значительные площади заняты разнообразными эруптивными породами глубинного или покровного характера, среди которых метаморфическая свита выступает едва заметными пятнами. Так, в вершинах рек Кутыкана и Зерена в виде покрова выступают кварцевые порфиры и риолиты (по Гедройцу), а ближе к юго-восточному склону этой части водораздела, роговообманковые граниты. В вершинах рек обеих Богдатеи, Урюмканской и Газимурской, затем Сбеги и интересной для нас Бошагочи значительную площадь занимают породы типа вообще гранитового, но среди них есть различные разновидности.

Так, в котловине, вмещающей истоки Бошагочи, а также и вообще на водораздельной площади между Богдатею, Бошагочей, Гугдой и Топкой в направлении с юга на север, в общем массиве пород, можно отличить, наиболее основную разновидность, каковую являются серые *плаггиоклазо-биотитовые* породы с незначительным количеством *кварца*. Ими выражен самый гребень водораздела между Бошагочей и Урюмканской Богдатею. С этими породами близки, по-видимому, по составу те породы, которые в виде пластовых и жильных интрузий, выступают среди чередующихся выходов метаморфической свиты на северном склоне долины Бошагочи, близ Бошагочинского золотого прииска. Они отличаются от предыдущих заметным содержанием рудных минералов – *пирита* и *магнитного железняка* и, кажется, присутствием *циркона*. Рядом с этими породами, на водоразделе между двумя истоками Бошагочи, слагая весь массив этого водораздела, проявляется разновидность с значительным содержанием темно-зеленого *амфибола*, некоторым

незначительным количеством *кварца* и заметным увеличением скоплений *пирита*. Эти породы в дальнейшем направлении на север, к водоразделу Бошагочи и Гугды, весьма постепенно переходят в гранит-порфировую фацию, беднея *амфиболом*, обогащаясь *кварцем* и *ортотлазом*, достигающими резкого идиоморфизма зерен в породе. Породы двух последних разновидностей преобладают в почве и песках Бошагочинского прииска. В разрезах же Гугды и верхнем прииске Мишина у устья Гугды, амфиболовая разновидность совершенно отсутствует, и коренных обнажений этих пород на всем склоне к Курлее нигде не обнаружено.

5. Работа К.К. Матвеева имела задачей выяснение распространения *монацитовых* россыпей и характера гранитных массивов, с ними связанных. К.К. Матвеев мог прибыть для производства работ довольно поздно и начать работы 17 августа.

Вследствие затруднений в железнодорожном сообщении, вызванных войной, он прибыл в Забайкалье с некоторым опозданием. Так как все намеченные полевые работы необходимо было закончить до наступления холодов, то сначала он направился в северную часть области – на Амазар (впадает в Амур), (район падушки Васильевки), затем на р. Унду (приток Онона) на Ново-Троицкие промыслы и, наконец, в южную часть Забайкалья – на р. Илю (приток Онона), где 1 октября и закончил свои экскурсии. Погода почти все время стояла исключительно благоприятная для полевой работы. Лишь на Амазаре, в начале экскурсии, пришлось потерять три дня, так как, несмотря на свой поздний приезд, он все же захватил еще конец местных дождей.

Для Амазара наблюдения К.К. Матвеева подтвердили нахождение монацита; они указали, что более крупные зерна монацита встречаются преимущественно в нижних горизонтах россыпи, вблизи плотиков; монацит здесь везде очень мелкий.

Васильевские монациты, по указанию К.К. Матвеева, встреченные в шлиховых приборах, не похожи на Ново-Троицкие, обладающие янтарно-желтым цветом, и по внешним своим признакам, напр. красно-бурому цвету, приближаются к ильменским монацитам, янтарно-желтых монацитов, характерных для Ново-Троицких промыслов, а вероятно, и для всей гнейсо-гранитовой области Борщовочного кряжа, в районе Васильевки, видимо, совсем нет. Широкого распространения монацита в Васильевской россыпи не наблюдается, так как в шлихах он встречается в небольших количествах. Монациты, вероятно, связаны с очковыми, бедными *темной слюдой*, иногда роговообманковыми, гнейсами.

Исследование области новотроицких промыслов, уже ранее изучавшихся С.Д. Кузнецовым, В.А. Беляевым и Белоусовым, сделанное К.К. Матвеевым, позволило прибавить некоторые новые наблюдения, характер которых выяснится при обработке материала. Можно отметить, что в районе Ново-Троицких промыслов *монацит* встречается почти всюду, как в аллювиальных отложениях долин, так и в элювии сопок, слагающих здесь Борщовочный кряж и выход его в долину Унды. Но область распространения монацита не ограничивается одним Ново-Троицким районом; она гораздо шире. Не все отдельные группы аллювиальных отложений в одинаковой степени богаты монацитом. Близ станицы Ново-Троицкой, в местности, известной под названием «Лиственная колка», пробы К.К. Матвеева обнаружили наибольшее

в районе содержание монацита. Монацит связан с биотитовыми гранитами, гранито-порфирами, гранито-гнейсами (часто очковыми). Все эти породы самым тесным образом связаны переходами одна с другой. Область их распространения в Борщовочном кряже следует признать монацитоносной, хотя, быть может, в разной степени, так как распределение монацита в теле этих пород, как показывают полученные элювиальные шлихи, видимо, не повсюду одинаково. Кроме монацита с *биотитовыми* породами (гранитами, гнейсами и пр.) Борщовочного кряжа связано месторождение еще другого радиоактивного минерала, принадлежащего, может быть, к группе церосиликатов и, вероятно, являющегося *ортитом*, должно быть очень богатым тором¹². Этот радиоактивный минерал был найден К.К. Матвеевым вкрапленным в гранит (Каменка и Кибирева), в гнейсы (фронт гор по долинам Унды между Каменкой и Кибиревой), а также в небольшой пегматитовой жиле (верховье Каменки) в граните. Эти минералы большей частью имеют вид хорошо ограненных кристаллов. Из магмы они выделились, видимо, первыми. В теле гранитного массива эти минералы распределены весьма неравномерно.

Поездка по р. Илю (район падушки Джерматагая) дала К.К. Матвееву отрицательный результат. В шлихах россыпей здесь не было обнаружено монацита.

7. ИССЛЕДОВАНИЯ В ФЕРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ

1. В Фергане, в районе Тюя-Муяна, мы имеем месторождение радиоактивных руд, единственное в России, которое, по инициативе горного инженера Х.И. Антуновича, получило известное практическое значение, так как в нем руда добывалась и отчасти добывается и сейчас с целью добычи радия. Месторождение это, находящееся во владении частной компании, очевидно не могло быть разведано сторонним учреждением так, как оно этого заслуживает, и вместе с тем владельцы рудника также не подвергли его достаточному изучению. Однако общие условия нахождения этих руд указывают на условия, которые заставляют ожидать широкого развития аналогичных руд на значительном районе и сомневаться, чтобы в Тюя-Муюнском руднике мы имели единственный случай, не повторяемый в других местах района, вроде того, что нами наблюдается в разных местах земной коры для месторождения криолита.

Соображения эти следующие. Радиевые минералы Ферганы представлены урановыми соединениями. Мы имеем здесь сложные ванадаты (отчасти арсенаты) уранила с разными металлами, главным образом с кальцием и медью, обычно с Ва, Sr, Li, Tl и т.д.; или ванадоуранаты тех же тел. К сожалению, химический характер этих соединений до сих пор не выяснен и находящийся в составе их уран может получить различное – химически противоположное – толкование. Едва ли однако можно сомневаться, что мы имеем здесь только производные UX_6 . Столь же неполное химическое представление можем мы дать и для других аналогичных случаев, в том числе и для тех, схожих с тюя-муюнскими, американских месторождений, где

¹² Предварительная проба электрическим путем дала Л.С. Коловрат-Червинскому примерно 5% ThO_2 , если допустить, что минерал не содержит урана.

сейчас добывается радиевая руда, дающая большую часть добываемого радия. Эти ванадаты или ванадоуранаты всюду находятся в областях земной коры тектонически очень нарушенных, выделились из водных растворов в осадочных породах, заполнивших трещины или пустоты и проникших из глубоких частей земной коры. Везде, где мы их наблюдаем – в Колорадо, Юте, Пенсильвании, Андалузии, Фергане – мы видим их аналогичные признаки, чрезвычайно характерным проявлением которых является то, что минералогический состав их не зависит от состава вмещающих их пород: он совершенно одинаков в песчаниках, глинистых сланцах, известняках. Очевидно, связь их с областью тектонически нарушенными и независимость шедших в водных растворах химических реакций от состава окружающих пород ясно указывает на то, что мы имеем здесь процесс, связанный с областями более глубоких участков земной коры, не имеющей узкоместного гнездового значения. Этот вывод не меняется оттого, что характер этого процесса, совместное нахождение U–V, как указывалось раньше, нам совершенно не понятен. Вероятнее всего мы имеем здесь дело с своеобразной формой подземной переработки «ювенильными» водами верхов кислых гранитных пород. Как бы то ни было, в тех местностях, где наиболее изучены эти месторождения – в Юте и Колорадо – мы имеем сотни гнездовых обогащений ванадоуранатами, рассеянные и на огромном протяжении осадочных пород, подвергшихся одной и той же дислокации.

Ввиду этих соображений план Ферганских работ был выработан следующим образом. Первой задачей было поставлено детальное геологическое изучение района Тюя-Муюна в составлении геологической карты, с точным определением возраста включающих ванадоуранаты пород, с выяснением характера их дислокаций и определением петрографической картины изверженных пород, связанных с этой дислокацией и выходящих в данном районе. Дело в том, что область около Тюя-Муюна (аналогично тому, что известно и для других месторождений этого типа) переполнена выходами разнообразных изверженных пород, может быть, генетически и не связанных с процессами образования U–V тел, но, несомненно, тесно связанных с геологической историей дислокационного процесса. Уже после составления такой карты, в кампанию следующего года, должны будут начаться разведки других аналогичных Тюя-Муюну ферганских месторождений, причем руководящими указаниями явятся: 1) геологически определенный горизонт осадочных пород, 2) петрографический характер изверженных пород, 3) характер дислокационных линий и 4) признаки медных руд (с которыми совместно здесь часто встречаются U–V тела). При тождественности всех этих признаков с тюямуюнскими можно ожидать нахождения в данной местности и аналогичных радиевых руд.

Вместе с тем, ввиду того, что в этой области наблюдаются многочисленные пещеры, заполненные разными осадками и лежащие как раз в тех же известняках, в каких лежит и Тюя-Муюнский рудник (сам представляющий одно из таких гнезд-пещер) и что, на продолжении тех же дислокационных линий известны термы, было одновременно поставлено задачей минералогическое и радиоактивное исследование пещер и терм.

Согласно этому, плану экспедиция этого года состояла из геологов, петрографа, минералога и физика.

2. В работах геологической партии принимали участие адъюнкт-геолог Геологического Комитета Д.И. Мушкетов и студенты Горного института Д.В. Наливкин, И.М. Москвин и Е.В. Иванов. Д.И. Мушкетову принадлежала выработка на месте плана работ экспедиции, выяснение тектоники района и редакция геологической карты, а также несколько отдельных рекогносцированных экскурсий совместно с Е.В. Ивановым в области северного склона Алайского гребта.

Целью этих экскурсий было нахождение и исследование палеозойских известняков зон, аналогичной тюямуюнской, а также осмотр медных месторождений. Главной целью экспедиции явилось составление детальной геологической карты, одноверстного масштаба, полевые работы для которой закончены и к изданию которой уже приступлено. Карта эта захватывает район, непосредственно окружающий и заключающий известное месторождение Тюя-Муюн, т.е. долину реки Араван на 30 верст в длину и 10 ширину (Скобелевского и частью Ошского уездов Ферганской области). Благодаря разделению работы по специальностям: В.И. Лучицкий – петрография, Д.В. Наливкин – палеонтология и стратиграфия и Д.И. Мушкетов – тектоника и общая геология, строение означенной местности может быть выражено весьма удовлетворительно. Д.В. Наливкину, целым рядом совершенно новых палеонтологических находок удалось выяснить возраст палеозойских известняков, как самого Тюя-Муюна, так и соседних, параллельных ему, гребней. Таким образом устанавливается возраст известняков, содержащих гнезда радиоактивных минералов, как нижнекаменноугольный (с *Productus striatus*); в гряде Тайрал-таш известняки среднедевонские, немного южнее селения Араван они верхнекаменноугольные, а на южном склоне Коклик-учара найдена своеобразная фауна с *Encrinurus*. Все эти находки интересны еще и тем, что дают возможность надежно связать строение долины Аравана со строением севернее расположенных «Ошских Горок», детально уже исследованных ранее Д.И. Мушкетовым и Д.В. Наливкиным, а тем самым значительно облегчается название тектоники всего района в совокупности.

Кроме исследований долины Аравана, Д.В. Наливкиным были совершены две отдельные экскурсии: до истоков реки Киргиз-ата, причем было осмотрено медное месторождение на ее притоке Шам-шали и чем второе – к ущелью Ак-буры; пересекаемые этим ущельем гряды, судя по всем данным, оказалась прямым продолжением гряды Тюя-Муюна и сложена нижнекаменноугольными известняками, прорванными в середине порфиритами, подстилающими сланцевую свиту, также содержащую выходы порфиритов.

Совместно с Д.В. Наливкиным все время работал И.М. Москвин, а при участии и Л.С. Коловрат-Червинского они оба совершили трудное посещение сталактитовой Араванской пещеры. Работы продолжались в течение мая, июня и июля.

3. Петрографические и минералогические работы велись профессором Киевского Университета В.И. Лучицким и хранителем Геологического и Минералогического музея Академии наук Б.А. Линденером. Ими собран достаточный материал для составления петрографической карты Араванской долины. Большая часть посвящена детальному изучению выходов изверженных пород в районе Тюя-Муюна. Благодаря любезному разрешению и содействию заведующего Тюя-Муюнским рудником Х.И. Антуновича они имели возможность спуститься в шахту, где теперь ведется добыча радиевой руды, а в отвалах

из новой выработки можно было собрать ценный материал урано-ванадиевых минералов, дополняющий привезенный в Академию раньше. Спускались также в имеющихся в известняках Тюя-Муюна пещеры, причем в одной из них, в самой глубокой, найдены примазки *малахита*; незначительные скопления малахита на хребте Тюя-Муюна найдены еще в одном месте. Обращено внимание на чрезвычайную распространенность в оврагах выцветов разнообразных солей. На Кырке-Коле, выше нарушенного стеклянного завода, найдено и изучено новое медное месторождение, представляющее некоторую аналогию с Тюя-Муюнским. После изучения Тюя-Муюнского района была совершена поездка на Киргиз-Ата. В верховьях этой речки и Карагоя встречены богатые минералами контакты сиенита и мрамора, содержащие руды железную, никелевую, медную и свинцовую.

Одновременно всюду собран петрографический материал для составления одноверстной карты. Полевая работа для этого закончена.

4. Радиоактивные исследования в Фергане были поручены исполняющему обязанность физика при Минералогической лаборатории Академии наук Л.С. Коловрат-Червинскому. Ближайшей их задачей являлось исследование радиоактивности источников и атмосферного воздуха, а также воздуха внутри пещер. Для этих целей, кроме имевшегося уже в лаборатории фонтаноскопа Энглера и Зивекинга, был выписан электрометр Силярда, представляющий большое удобство в обращении и перевозке, и дорожный электрометр Шмидта, который оказался весьма пригодным при исследовании источников. Кроме того, в лаборатории был построен ряд вспомогательных приборов, как, например, электрическая машинка по образцу реплиншера Кельвина, служащая для поддержания при 1700–1800 вольтах потенциала проволоки, которая протягивается в воздух для собирания активного осадка.

Л.С. Коловрат-Червинский, отправившись в Ферганскую область 20-го июня, прежде всего обратился к измерению степени радиоактивности вод лечебного места Хазрет-Аюб, близ селения Джелал-Абад, легенда о выдающейся радиоактивности которых была распространена в Туркестане. На деле оказалось, что ни один из исследованных им семнадцати источников не имеет активности, которая имела бы значение в терапевтическом смысле; активность не превосходит две или три так называемых единицы Махэ, тогда как радиоактивными обычно считаются лишь источники, которые имеют не менее 10 или 20 единиц.

Пробыв на этих источниках несколько дней, он отправился далее, и, в окрестностях селения Араван посетил, вместе с Д.В. Наливкиным, несколько пещер в хребте Чиль-Устун. В главную из них, несмотря на весьма трудную ее доступность, были доставлены все инструменты, включая и те, которые требуются для определения содержания эманации в воздухе путем собирания ее активного осадка на проволоке. Какой-либо радиоактивности, превышающей обыкновенную, не было обнаружено. В остальных пещерах того же хребта он ограничивался наблюдением скорости спадания электрометра Шмидта, по наполнению его камеры окружающим воздухом.

В районе рудника Тюя-Муюн в Араванской долине были посещены несколько пещер, существующих в хребте и исследованы все ближайшие источники, о каких можно было получить сведения; особой радиоактивности нигде не оказалось, и любопытно, что источники, вытекающие из самого хребта, поблизости к месторождению радиоактивных руд, имеют активность исклю-

чительно малую. В самом руднике были произведены довольно подробные измерения активности воздуха, которая оказывается громадной. В глубине рудника электроскоп спадает в 2000 раз быстрее нормального; интересные результаты дал опыт с протянутой проволокой.

Несколько повышенной радиоактивностью (7–8 единиц Махэ) оказалась обладающей группа источников в средней части той же Араванской долины.

Отдельная экскурсия была предпринята к укреплению Гульче, на большой дороге в Китайский Туркестан; там имеется источник, славящийся целебной силой. Его активность равна около 4 единиц Махэ; другие источники в окружающей местности также не представили ничего необыкновенного.

Общее число источников, которые были посещены, достигает 45; точные данные о них будут сообщены в отчете экспедиции. Что же касается активности воздуха, то она везде оказалась нормальной, как в открытых местах, так и внутри пещер, кроме конечно Тюя-Муюнского рудника.

8. ИССЛЕДОВАНИЯ НА КАВКАЗЕ

Как уже было указано, болезнь А.А. Твалчрелидзе помешала ему вести намеченные работы на Кавказе. Но геолог Геологического Комитета А.П. Герасимов, производящий исследование окрестностей Эльбруса, любезно взял на себя проверить указание барона Унгерн-Штернберга¹³ на нахождение урановой слюдки на северном склоне перевала Донгуз-орун, в долине Баксана. Вся местность, по А.П. Герасимову, сложена древними кристаллическими сланцами и гранитами, в которых не редкость пегматитовые жилы, особенно обильные в районе речки Ирик, левого притока Баксана. В этих жилах – в изученной части района – наблюдались из сторонних минералов только *мусковит* и *пирит*. Урановая слюдка не встречена.

9. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Заканчивая на этом краткое изложение сделанной в течение лета работы, необходимо отметить, что ввиду позднего ее начала она могла иметь только характер предварительных исследований – дело будущего продолжить начатое. С практической точки зрения, необходимо обратить особое внимание на Фергану и на Забайкалье. Но в виду глубокого научного интереса нельзя оставить без внимания Урал и Прибайкалье и необходимо продолжить работы среди пермских песчаников в Предуралье. Вместе с тем уже сейчас выдвигаются новые указания на нахождение радиоактивных минералов, которые не принимались во внимание при составлении плана работ и которые потребуют проверки – таковы указания на *монациты* в россыпях бассейна Селемджи, сделанные проф. П.П. Орловым¹⁴.

Ввиду требований военного времени кредиты сокращены, но, надо думать, они все-таки в таком размере, что работа сможет неуклонно продолжаться, хотя и не в том темпе, на какой она была рассчитана.

Сейчас идет усиленная минералогическая, химическая, физическая и геологическая обработка собранного материала, результаты которой будут напечатаны в «Трудах Радиевой экспедиции Императорской Академии наук».

¹³ См. В. Вернадский // Труды Радиевой экспедиции, 1914, № 1, с. 64.

¹⁴ См. Изв. АН. 1914. 11, с. 1157.

СОДЕРЖАНИЕ

Общее предисловие к собранию сочинений В.И. Вернадского	5
Предисловие к первому тому	9

РАННИЕ РАБОТЫ В.И. ВЕРНАДСКОГО ПО ПОЧВОВЕДЕНИЮ

Путевые заметки В.И. Вернадского о почвах бассейна р. Чаплынки, Новомосковского уезда, Екатеринославской губернии	12
Несколько соображений о происхождении солонцов	18
Геологическое описание между Большим и Малым Доскинским	18
Кременчугский уезд	21
Глава I. Орографический очерк	21
Глава II. Краткий геологический очерк	30
I. Окрестности Градижска и Максимовки	31
II. Окрестности Крюкова. Овраг Мейдеров около Маломановки	44
III. Разрезы между Омельником и Поповкой	46
IV. Отдельные разрезы на высоком плато уезда	50
V. Общие выводы	52
VI. Данные о строении второй и первой террасы	55
Глава III. Частное описание почв	57
I. Заливная долина и вторая терраса реки Сулы	58
II. Высокое плато от р. Кривой руды до Псла	62
А. Степь от р. Кривой Руды до р. Вырвихвиста	62
В. От Вырвихвиста до р. Кагамлыка	68
С. От р. Кагамлыка до р. Омельника	73
Д. Участок высокой степи от р. Омельника до Манжалии	76
Е. Высокая степь между р. Манжалией и долиною р. Хорола	78
III. Заливная долина и вторая терраса Днепра, до впадения р. Псла	80
IV. Почвы окрестностей Крюкова, на правом берегу Днепра	84
V. Запсиолье, от р. Псла до границ Кобеляцкого уезда	85
Глава IV. Общий очерк почв	95
1. Суглинистый, или горовой, чернозем и супесчаный чернозем	96
2. Солонцеватый чернозем, или окост	99
3. Супеси	100
4. Пески	101
5. Солонцы	102

ТРУДЫ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Основы кристаллографии	104
Введение	104
Примечания	108
Классификация векторов	109
Связь векторов с симметрией	112
Симметрия поверхности и симметрия внутренних слоев кристалла.....	113
Общая классификация физических свойств	114
Закон эллипсоида и его симметрия	115
Симметрия эллипсоида о трех осях	117
Сравнение симметрии эллипсоида с симметрией кристаллических классов.....	118
Несколько замечаний о характере физических явлений, выражаемых законом эллипсоида	120
Второй класс физических явлений	121
Понятие об основных свойствах жидкостей.....	123
О формах энергии кристаллического вещества.....	125
Несколько примеров проявления поверхностных сил кристалла.....	126
О трихитах, кристаллитах и первичных формах кристаллизации	129
Несколько общих замечаний о поверхностной энергии кристалла.....	131
Способы получения кристаллов (методы кристаллизации).....	133
Понятие о фазах и равновесии	143
Полиморфизм	149
Теория полиморфизма	157
Зарождение кристаллов.....	162
Приложение учения о свободной энергии к процессу кристаллизации.....	169
Формы кристаллизации.....	171
Псевдосимметрия	176
Законы двойниковых сростаний.....	179
Процесс кристаллизации.....	187
Кристаллизационные токи.....	197
Значение волосности в явлениях кристаллизации	201
Характер кристаллических граней.....	207
Видиальные плоскости	210
Приложение принципа Гиббса – Ле Шателье к явлениям кристаллизации.	
Принцип Ле Шателье	213
Очерк развития кристаллографии	220
Рост кристаллов (1900 г.)	262

СТАТЬИ И ЗАМЕТКИ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Кристаллография в XVII столетии	266
О пустых промежутках в изоморфных смесях	268
Некоторые соображения о химическом изучении алюмосиликатов	276
Введение	276

О задачах синтеза в области алюмосиликатов	278
Об искусственном получении силлиманита и составе фарфора	286
Об искусственном получении силлиманита.....	289
К теории силикатов	297
I. Простые силикаты	302
1. Ортосиликаты	304
2. Метасиликаты	308
II. Алюмосиликаты	309
1. Группа с хлоритовым ядром	313
2. Группа со слюдяным ядром	315
О воробьевите и химическом составе бериллов	322
1. Кристаллическая форма воробьевита по измерениям В.И. Воробьева	323
2. Химический состав воробьевита.....	325
3. Распространение цезия и рубидия в земной коре.....	325
4. О составе цезиевых бериллов.....	331
5. О химической формуле бериллов.....	331
Об изомерии в группе алюмо- и феррисиликатов	336
О химической формуле турмалинов	351
О хромовом турмалине из Березовска	364
О шаровых выделениях графита из Ильменских гор	369
О турингите и стильпномелане русских месторождений	371
О содержании буры в продуктах извержения грязевых вулканов Керчи и Тамани ...	373
К парагенезису золота из Семиградья	376
Об апатите из хоранта-хох на Кавказе	377
Об иксинолите из Ильменских гор.....	380
О рубидиевых и цезиевых полевых шпатах	384
О рубидиевом микроклине.....	385
Парагенезис химических элементов в земной коре.....	390
Об использовании химических элементов в России	407
Заметки о распространении химических элементов в земной коре (1909 г.)	414
К истории рубидия, цезия и таллия	414
О распространении таллия в земной коре	417
Заметки о распространении химических элементов в земной коре (1910 г.)	423
Наблюдения 1909–1910 г.....	423
Заметки о распространении химических элементов в земной коре (1911 г.)	439
О распространении индия	439
Заметки о распространении химических элементов в земной коре (1911 г.).....	444
Наблюдения 1910 года.....	444
История рубидия в земной коре	454
Висмут в земной коре.....	466
Материалы для спектроскопии земной коры	480
Общие замечания о задачах спектроскопии земной коры	480
Материалы для спектроскопии земной коры	494
Спектры слюд в кислородно-газовом пламени.....	494
К вопросу о распространении скандия	501
О цезии в полевых шпатах	502

ТРУДЫ ПО РАДИОГЕОЛОГИИ

Задача дня в области радия	504
Радиевые институты	513
Радиоактивные руды в земной коре	519
Об исследовании радиоактивных минералов	531
О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи ...	532
От автора.....	532
1. Значение радия.....	533
2. Радиоактивные руды вне России	536
3. Запасы радиоактивных элементов в земной коре	542
4. Уран в земной коре	546
5. Торий в земной коре	563
6. Радий и его аналоги в земной коре	568
7. Состояние знаний о радиоактивности поверхности России	571
8. Обзор месторождений радиоактивных минералов России.....	574
9. Общие задачи исследования радиоактивных минералов в России.....	583
О радиоактивных химических элементах в земной коре	585
Глава I. Рассеяние сильно радиоактивных химических элементов в земной коре	585
Глава II. Сильно радиоактивные элементы в урановых и ториевых минералах	607
Глава III. Радиоактивные руды и возможность их нахождения в России.....	638
Менделеевит – новый радиоактивный минерал	642
Записка в физико-математическое отделение ИАН о необходимости государственной субсидии на приобретение препаратов радия 12 апреля 1908 г.	643
Записка в физико-математическое отделение ИАН о необходимости организации летом 1910 года экспедиции в район Ферганы для изучения радиоактивных мине- ралов (апрель 1910 г.)	644
Выступление на заседании физико-математического отделения ИАН о программе исследования радиоактивных минералов в России (1911 г.)	646
Заявление в физико-математическое отделение ИАН о необходимости ежегодных финансирований дальнейших исследований месторождений радиоактивных мине- ралов России (1911 г.)	647
Записки в физико-математическое отделение ИАН об экспедиции и командировке для исследования радиоактивных минералов на Урале, в Ферганской области и на Кавказе летом 1911 г. (Извлечения из протоколов заседаний академии)	648
Выступление на общем собрании Академии наук о состоянии и неотложных нуждах исследований радиоактивных минералов России (1912 г.)	649
Доклад Комиссии по исследованию месторождений радиоактивных минералов (1913 г.)	650
Краткий отчет о ходе исследования радиоактивных месторождений Российской империи летом 1914 года	656
1. Предварительные замечания.....	656
2. Исследования на Урале	658
3. Исследования в Предуралье, в области Пермской губернии.....	661

4. Исследования в Оренбургской губернии.....	663
5. Район Слюдянки около Байкала	664
6. Исследования в области Забайкалья	669
7. Исследования в Ферганской области.....	674
8. Исследования на Кавказе	678
9. Общие замечания	678

Научное издание

ВЕРНАДСКИЙ
Владимир Иванович

СОБРАНИЕ СОЧИНЕНИЙ
в двадцати четырех томах

Т о м п е р в ы й

Труды первого периода
научной деятельности по биогеохимии почв,
кристаллографии, радиоактивности
(1894–1914)

*Утверждено к печати
Ученым советом*

*Института геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
Комиссией РАН по разработке научного наследия
академика В.И. Вернадского*

Художник *В.Ю. Яковлев*
Технический редактор *Н.А. Посканная*
Корректоры *З.Д. Алексеева, А.Б. Васильев,*
Т.И. Шеповалова
Компьютерная верстка *Н.В. Мелковой*

Подписано к печати 28.02.2013
Формат 70 × 100¹/₁₆, Гарнитура Таймс
Печать офсетная
Усл.печ.л. 56,7. Усл.кр.-отт. 56,7. Уч.-изд.л. 59,6
Тип. зак.

Издательство «Наука»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

E-mail: secret@naukaran.ru
www.naukaran.ru

ППП «Типография “Наука”»
121099, Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-02-038094-3



9 785020 380943

