

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. 4.** История минералов земной коры / науч. ред. и сост. академик Э.М. Галимов. – 2013. – 691 с. – ISBN 978-5-02-038099-8 (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.

Четвертый том собрания сочинений включает первый том работы В.И. Вернадского «История минералов земной коры» и книгу «Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги», написанную В.И. Вернадским совместно с С.М. Курбатовым. Хотя сегодня имеются более точные сведения о составе и строении минералов, включенные в настоящий том работы В.И. Вернадского являются бесценным источником сведений об истории химии земной коры и истории исследования минералов.

ISBN 978-5-02-038093-6  
ISBN 978-5-02-038099-8 (т. 4)

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

---

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ТОМУ\*

В IV том собрания сочинений включен первый том «Истории минералов земной коры». Он публикуется по тексту первой части четвертого тома «Избранных сочинений» В.И. Вернадского, изданных в 1959 году (ответственный редактор А.П. Виноградов, редакторы Г.П. Барсуков и Б.Л. Личков).

После публикации второго выпуска II тома «Опыта описательной минералогии» в 1922 году, посвященного сернистым соединениям, В.И. Вернадский оставляет незавершенным план последующих выпусков и приступает к работе над другим своим монументальным произведением – «Историей минералов земной коры». Первый выпуск I тома этого произведения состоялся в 1923 году, второй выпуск I тома – в 1927 году. Они посвящены изложению с новыми мыслями на новом уровне тех разделов, которые были разработаны уже в «Опыте описательной минералогии». В 1933 году издается II том «Историй минералов земной коры», посвященных истории природных вод. Он продолжает эту тему в последующих выпусках – в двадцатом выпуске в 1934 году и в третьем выпуске в 1936 году. Так же, как в случае «Опыта описательной минералогии», задуманный план «Истории минералов земной коры» остался незавершенным. История природных вод излагается в следующем пятом томе настоящего собрания сочинений.

В четвертый том настоящего Собрания сочинений включена также книга В.И. Вернадского, написанная им совместно с проф. С.М. Кубратовым, «Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги». Она предназначалась в качестве учебного пособия для студентов геолого-разведочных вузов. Здесь она печатается по тексту книги, изданной в 1937 году ОНТИ НКТП СССР. Работа представляет собой переработанное и приведенное к уровню знаний того времени (1933–1973 гг.) изложение курса лекций В.И. Вернадского, прочитанного им в Московском Университете еще в 1910–1912 гг.

Сегодня имеются более точные сведения о составе и строении конкретных минералов, однако работы В.И. Вернадского являются богатым источником сведений об истории исследования химии земной коры и истории исследования минералов. Ценность этих сведений

---

\* См. общее предисловие к данному собранию сочинений В.И. Вернадского в первом томе, с. 5–8.

усиливается обширной библиографией работ по минералогии того времени, публикуемой в томе.

Хотя, как указывает В.И. Вернадский «в настоящем своем состоянии минералогия является частью химии земной коры», но «ход научного развития нашего времени сейчас позволяет идти дальше. Развитие геологии, физики и химии дает нам возможность проникнуть за пределы земной коры и говорить о химии всей Земли, о *химии Земли как планеты*».

В.И. Вернадский заложил в своих трудах то, что мы называем сегодня сравнительной планетологией: «Минералогия и геохимия являются с этой точки зрения частями *небесной механики* на наших глазах растущей части *астрофизики*. Являющееся сейчас уделом научной работы минералога исследование минералов позволит, вероятно, в скором времени, когда будет выяснен генезис метеоритов и космической пыли, еще теснее связать минералогию и геохимию с астрофизикой».

*Э.М. Галимов*

**ИСТОРИЯ  
МИНЕРАЛОВ  
ЗЕМНОЙ КОРЫ**

---

Том I



---

---

## ОТ АВТОРА

(Предисловие к первому выпуску I тома)

«История минералов земной коры» не была напечатана в полном виде, но главные части книги были изданы несколько раз с 1899 г. В 1910–1912 гг. вышло последнее (третье) переработанное издание стараниями моего слушателя А. В. Казакова. Оно не было закончено из-за событий в Московском университете в 1911 г., прервавших правильный ход его жизни.

С 1911 г. минералогия находится в периоде давно небывалого в ее многовековой истории развития. Вследствие этого явилась необходимость большой переработки.

К сожалению, трудные условия жизни не позволили сделать это так, как я бы того желал.

В издаваемом виде книга не охватывает всех отделов минералогии, не касается кристаллографии. Я выпускаю ее, видя все ее недостатки, но думаю, что она все же может быть полезна, так как охватывает область минералогии с другой точки зрения, чем это обычно делается.

Надеюсь, что на этот раз ее удастся довести до конца.

В конце труда я дам кое-какие необходимые дополнения и новейшую литературу.

*Париж, февраль 1924*

---

---

## ОТ АВТОРА

(Предисловие ко второму выпуску I тома  
Ленинград, 1927)

Печатание «Истории минералов», частью по вине автора, шло очень медленно. Автор надеется, что следующие два выпуска, заканчивающие первый том и заключающие историю природных вод, сероводорода, углеводородов, будут закончены им и выйдут в течение 1927–1928 гг.

В конце этого выпуска приложены дополнения и исправления к обоим выпускам. Хотя автор не имел времени систематически пересмотреть весь текст, он решается поместить в конце тома замеченные им исправления. Только при этом условии книга будет оставаться на одном уровне знания, и первый выпуск не окажется устарелым. Такие же дальнейшие исправления и дополнения будут даваться при дальнейших выпусках. Пагинация их особая, они отнесены к соответствующим параграфам.

*Сентябрь, 1926*

---

---

## ВВЕДЕНИЕ В ИСТОРИЮ МИНЕРАЛОВ

### I. ЗАДАЧИ И ОБЛАСТЬ ВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛОГИИ

1. Минералогия – одна из древнейших отраслей естествознания. До нас дошел от IV века до н.э. – правда, в неполном виде – трактат о камнях Феофраста (371–286 гг. до н.э.), ученика Аристотеля (384–322 гг. до н.э.). В этих дошедших до нас обрывках, имеющих более чем 2000-летнюю давность, мы ясно чувствуем теснейшую генетическую связь с современной минералогией. Несомненно, многие вопросы, затронутые в этой книге, и сейчас составляют объект минералогии. И вместе с тем из нее ясно, что Феофраст не был первым творцом новой науки – он продолжал старую традицию.

И после него внимание человека неуклонно обращалось к этой отрасли естествознания. В различные исторические эпохи менялось понимание ее вопросов – человек подходил к ним с резко различных точек зрения, но область знания оставалась одной и той же. В средние века в так называемых лапидариях, составлявших главную минералогическую литературу того времени, видную роль играли фантастические магические свойства камней, в XIX веке одно время изучение кристаллов скрыло было от внимания исследователей основные задачи минералогии.

Но, помимо этих чуждых минералогии наслоений, основное содержание науки оставалось. Неуклонно все эти века происходила работа нередко чрезвычайно медленного собирания научных фактов, которые в конце концов являются незыблемой основой всякого точного знания. Они, а не захватывающие мысль человека теории, в конце концов строят науку. Точно научно установленный факт по существу всегда дает больше, чем основанная на нем, его объясняющая, теория. Он верен и для будущей теории, и в исторической смене теорий он остается неизменным. В истории минералогии мы на каждом шагу видим, как менялось понимание научных фактов в смене времени и как в каждое время они давали человеку все новые и новые представления – открывались их новые, раньше не видные значения.

Многие из наших самых современных теорий опираются в своей основе на старинные наблюдения. В далекую древность уходит наблюдение над электризацией янтаря (по-гречески – ἤλεκτρον) при трении, много веков насчитывает знание магнитных свойств магнетита (магнитного железняка), более 250 лет тому назад датчанином Э. Бартолином (E. Bartholinus, 1625–1698) открыты световые свойства двупреломляющего шпата (кальцита). На изучении этих свойств создались не только целые части минералогии, из них вытекли

новые отрасли знания – учения об электричестве, магнетизме, поляризованном свете. И сейчас на наших глазах в XX веке тщательное изучение свойств урановой смоляной руды (уранинита) не только привело к созданию новой науки радиологии, но и позволило понять множество старинных научных наблюдений, связанных со свечением минералов, сделанных в XVII–XIX веках.

Эти и многие другие точно научно установленные факты незыблемы и лишь точнее и полнее выявляются и выясняются при росте научного знания.

На них строятся научные теории. Теории имеют преходящее значение, хотя нередко являются живыми многие столетия и в глазах современников, благодаря своей стройной системе, кажутся главным содержанием научного знания.

Без научных теорий мы не в состоянии разбираться в научных фактах, теряемся и запутываемся в их бесконечном, неуклонно растущем – с ходом времени – разнообразии и количестве.

**2.** Факты минералогии получаются двумя путями, одновременно существовавшими всегда, поскольку мы можем проследить историю минералогии. Они существовали и 2000 лет тому назад во времена Феофраста, существуют и теперь.

С одной стороны, они исходили из техники, накопились вековым опытом рудокопа и рудоискателя, техника и металлурга, земледельца, художника и гончара. Они проявлялись вне воли и вне искания человека, их значение как фактов, строящих минералогию, не сознавалось. Эти знания, меняясь, передавались устно от поколения к поколению. Эти безымянные и бессознательные наблюдения всегда составляли и ныне составляют живой источник нашего научного знания.

Они тщательно собираются и сохраняются научными исследователями, и долгие века они составляли главную часть фактического содержания минералогии.

Специальная научная работа – работа отдельной человеческой личности, сознательно направляемая в научно поставленном опыте или наблюдении, – долгое время стояла на втором месте. Она выдвинулась – заняла господствующее положение в минералогии – лишь за последние столетия, после того как были научно сведены в заметной степени эмпирические знания практиков. Только после этого в науку вошло огромное количество научных фактов, полученных вне областей прикладного знания.

**3.** Вековой опыт немецких, итальянских и чешских рудокопов и рудоискателей был сведен в первой половине XVI века независимо друг от друга итальянцем Бирингуччио (V. Biringuccio, 1480–1539) и немцем-саксонцем Г. Агриколой (G. Bauer, иначе G. Agricola, 1490–1555).

Их труды представляют огромный шаг вперед, по сравнению с работой Феофраста, и особенно сочинения Агриколы в течение нескольких поколений оказывали влияние на научную работу в минералогии.

Со второй половины XVII столетия, в течение всего XVII века в другой стране, оказывавшей в эти годы большое культурное влияние в человечестве, в Швеции была вновь сделана более обширная и глубокая научная сводка известного в этой отрасли знания. Здесь работы Иерне (U. Hjärne, 1641–1724), Бромеля (M. v. Bromell, 1679–1731), Сведенборга (E. Swedenborg, 1688–1772),

Валлериуса (J. Wallerius, 1709–1785), Бергмана (T. Bergman, 1735–1784) и других в конце концов привели к эмпирическим обобщениям Кронштедта (A. Cronstedt, 1702–1765), придавшего минералогии ее современный облик и поставившего ей современные, неизменные с того времени, задачи. Кронштедт ставил для минералогии задачи как химии Земли еще задолго до создания новой химии и крушения старой химии флогистона, сторонником которой он был.

Шведское влияние было всюду сильно и ощущалось в течение долгих десятилетий.

В Саксонии, родине Агриколы, под влиянием шведов в начале XVIII века началась не прерывающаяся до сих пор научная работа по минералогии в Фрейберге, в лице Генкеля (J. Henkel, 1679–1744). У Генкеля учился и первый русский минералог М.В. Ломоносов (1711–1765), до конца своей жизни самостоятельно работавший в этой области знания. В Саксонии научная минералогическая работа, захватившая подряд несколько научных поколений, в стране с многовековым рудным делом и вековой горной традицией, привела в конце XVIII века к созданию Фрейбергской минералогической школы, которая в лице Вернера (A. Werner, 1750–1817) в конце XVIII столетия и Брейтгаупта (J. Breithaupt, 1791–1869) в первой половине XIX выдвинула крупных ученых, оказавших глубокое влияние на научное мышление последующего и нашего времени. И Вернер, и Брейтгаупт выдвинули на первое место в минералогии *наблюдение* – изучение морфологии природных тел и изучение условий их нахождения в природе.

Одновременно с Вернером во Франции, в Париже, аббат Гаюи (R.J. Haüy, 1743–1822) из морфологических признаков выдвинул те, которые поддавались геометрической и числовой обработке – кристаллографические – и в то же время, следуя в этом отношении Кронштедту, утвердил в научном сознании значение химии и химических свойств естественных природных тел – минералов.

В первой четверти XIX века этот последний признак в работах великого шведского химика Берцелиуса (J. Berzelius, 1779–1848) занял в научном сознании в общем то место, которое мы и ныне отводим ему в минералогии. Берцелиус рассматривал минералогию как *химию земной коры*. Ее задачей были задачи химии, изучаемые в области естественных тел, создаваемых в земной лаборатории.

4. Но эти идеи Берцелиуса долгое время не имели влияния. В течение многих десятилетий вопросы химического состава и кристаллической формы минералов отвлекали внимание минералогов от изучения того, что является основой химии, от изучения химических процессов в земной коре.

Это начало быстро меняться с конца XIX столетия. Минералогия стала принимать новый облик, и можно сказать, что процесс ее изменения заканчивается только теперь, на наших глазах.

В конце концов выявились ее содержание и ее задачи, близкие к тому, что выставлял Берцелиус, однако с его определением не вполне согласные.

Изменение содержания минералогии, нашего ее понимания, произошло под влиянием разнообразных причин – прежде всего под влиянием развития близких к ней наук: геологии, физики, химии, особенно физической химии.

Эти науки в XIX веке подверглись гораздо более сильному изменению, чем минералогия, а частью даже были вновь созданы, как физическая химия.

Но еще большее изменение произошло в ней под влиянием внутреннего ее развития, – выделения из минералогии особой науки – кристаллографии, физики анизотропного состояния материи.

Исторически сложилось так, что кристаллография и минералогия были тесно между собою связаны в течение XVII–XIX столетий. Законы твердых тел были сперва изучены на природных кристаллах, на минералах. Кристаллографией занимались главным образом минералоги, и в университетском преподавании обе эти науки были поручаемы одному и тому же преподавателю. Такое состояние сохраняется до сих пор, и очень медленно идет разделение этих отраслей знания.

К концу прошлого века выяснился окончательно резко отличный характер кристаллографии от минералогии. Кристаллография стала относиться к физике, тогда как минералогия принадлежит к циклу наук о земле – наук геологических.

Необходимость одновременной работы в двух столь разнообразных отраслях знания, объединенных в университетском преподавании в одном лице, отразилась на более медленном развитии одной из них – минералогии. Большинство университетских преподавателей минералогии были больше кристаллографами, чем минералогами.

Когда отличный от минералогии характер кристаллографии был выяснен и вошел в сознание научных работников (конец XIX – начало XX века), в науке резко стал вопрос о задачах и содержании той части минералогии, которая осталась после выделения из нее кристаллографии.

5. Идеи Берцелиуса вновь обратили на себя внимание, особенно в связи с успехами геологии. Но в это время, в XX веке, создание двух новых отраслей знания, развивавшихся в тесной связи с минералогией, сильно отразилось на ее понимании.

Эти две новые отрасли знания были геохимия и радиология. Геохимия имеет задачей изучение истории химических элементов в земной коре. Радиология занимается изучением явлений радиоактивности, т.е. явлений, связанных с распадом химических элементов.

Благодаря развитию радиологии и новым достижениям физики, совершенно изменились наши представления о химических элементах. Химические элементы оказались тождественными с атомами, количество различных родов или разновидностей которых отвечает количеству различных химических элементов.

Создание в последние 10 лет нового, стройного учения об атомах изменяет не только наше понятие о химическом элементе, но и все наши представления о химии и физике. Создаются новые отделы физики, атомная физика, отличная от старой физики, физики молекулярной – и новая химия – атомная химия, отличная от ранее известной молекулярной химии.

Радиология в своей физической и химической частях соответственно относится к атомной физике и атомной химии. К ним принадлежит и ряд других областей физики и химии, быстро на наших глазах принимающих облик новых научных дисциплин.

6. Эти быстро идущие глубокие изменения тех двух дисциплин, которые всегда теснейшим образом были связаны с минералогией – физики и химии, – позволяют нам сейчас определить область ведения и задачи минералогии гораздо более точно, чем мы это могли делать несколько лет тому назад.

Из двух химических дисциплин, связанных с земной корой, геохимия представляет *атомную химию земной коры*, а минералогия – *молекулярную химию земной коры*.

Вместе взятые, они образуют ту *химию земной коры*, создание которой Берцелиус считал 100 лет тому назад задачей минералогии.

Но ход научного развития нашего времени сейчас позволяет идти дальше. Развитие геологии, физики и химии дает нам возможность проникнуть за пределы земной коры и говорить о химии всей Земли, о *химии Земли, как планеты*.

И в этой планетной химии Земли геохимия будет рассматривать явления, связанные с атомами, а минералогия – явления, связанные с соединениями атомов, молекулами.

Однако до сих пор главный материал, подлежащий нашему изучению, связан с верхней частью нашей планеты, с земной корой; современная минералогия еще далека от того, чтобы считаться химией Земли. Фактически она есть химия земной коры в области химических процессов между молекулами. Но ясно, что это есть временное, переходное ее состояние, и я везде буду указывать на те новые возможности выхода за пределы земной коры, которые сейчас намечаются<sup>1</sup>.

Являясь таким образом химией, изучаемой в области процессов Земли как планеты, минералогия (и геохимия), очевидно, в дальнейшем будущем должны так или иначе связываться с изучением химии других планет. Сейчас здесь, кроме мало удачных попыток, еще нет ничего. Но эта связь ясно вырисовывается перед нами, и в своей работе мы не должны ее забывать, так как она, с одной стороны, позволяет нам правильно оценивать значение минералогических фактов и обобщений, а с другой, – только видя отдаленную цель, к ней стремясь, мы можем в будущем к ней подойти.

Больше того, единство материального субстрата Космоса, так ярко установленное еще в XVII веке Гюйгенсом (С. Huyghens, 1629–1695) и точно доказанное в XIX веке Гюггинсом (W. Huggins, 1824–1910), связанное с наблюдаемой нами в картине неба эволюцией материи и построенных из нее небесных светил, позволяет уже теперь считаться с этими явлениями при изучении истории отдельных минералов, особенно газов. Минералогия и геохимия являются с этой точки зрения частями *небесной химии*, на наших глазах растущей части *астрофизики*.

Являющееся сейчас делом научной работы минералога исследование метеоритов позволит, вероятно, в скором времени, когда будет выяснен генезис метеоритов и космической пыли, еще теснее связать минералогию и геохимию с астрофизикой.

7. В настоящем своем состоянии минералогия является частью химии земной коры.

---

<sup>1</sup> См., например, ниже гелий, азот, водород, железо, никель, силикаты и т.д.

Очевидно, все задачи и вопросы химии, поскольку они проявляются в земной коре и ее явлениях, подлежат ее изучению.

Между общей химией, изучаемой в наших лабораториях, и химией, изучаемой в природной лаборатории земной коры, есть теснейшая связь. Химия земной коры дает, однако, более грандиозную картину явлений, отличающуюся не только масштабом, по сравнению с химией наших лабораторий, но и своей сложностью – проявлением в ней таких химических закономерностей и правильностей, которые пока не вошли еще в круг изучения химии.

Объектами земной химии, как и объектами общей химии, будут тела разного физического состояния – газообразные, жидкие и твердые. Они получаются в результате химических реакций.

В земной химии – в минералогии – эти тела называются *минералами*, причем эти минералы в огромной своей части являются телами твердыми.

Из рассмотрения минералогии исключаются тела, образующиеся в живых организмах, которые изучаются в *биохимии*. Но продукты их разрушения, после отмирания организмов, входят в состав минералов и являются объектом минералогии,

Благодаря исключению продуктов химических реакций, идущих в организмах, количество минералов чрезвычайно уменьшается. Сейчас насчитывается от 2000 до 3000 минералов. Но количество всех их далеко еще не известно, и ежегодно открывается их несколько, обычно немного, десятков. Количество это ничтожно по сравнению с количеством искусственно полученных соединений тех же химических элементов, исчисляемых многими десятками тысяч, превышающих 200 000, и количеством соединений, находящихся в живом веществе, в организмах, где количество известных тел тоже исчисляется десятками тысяч. Теоретически ясно, что в организмах количество различных в них существующих соединений исчисляется миллионами, а количество тел, могущих быть полученными в лабораториях, не ограничено. Ничего подобного нет в минералогии. Здесь число минералов едва ли превысит в конце концов тысячи.

**8.** Огромное количество этих минералов тела твердые, кристаллические. Успехи кристаллографии за последние годы, в связи с изучением явлений дифракции X-лучей при прохождении их через кристалл (открытие в 1912 г. рентгенограмм М.Ф. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом), позволили тесно связать физическую структуру кристалла с его химическим составом, т.е. с его химией.

Эти явления доказали реальную правильность представлений о кристаллах как пространственных решетках, открытых гением Бравэ (А. Bravais, 1811–1863). В узлах этих решеток находятся атомы, или ионы, химических элементов, причем кристалл состоит из не смешивающихся, не проникающих друг друга, правильно геометрически расположенных в пространстве систем атомов, или ионов. Старое представление о молекуле, перенесенное в учение о твердом веществе, должно получить изменение. Молекул в обычном виде в кристаллах нет. Кристалл является как бы одной молекулой. Мы видим в нем отдельные атомы, иногда (например, в кальците –  $\text{CaCO}_3$ ) их группы (например для  $\text{CO}_3$ ), колеблющиеся в пространстве около определенных его точек.

Выражаясь на обычном языке физико-химических представлений, мы должны здесь ждать ионов, правильно расположенных в пространстве и, вероятно, сопровождаемых соответствующими им электрическими зарядами.

Такое своеобразное химическое строение кристаллов, несомненно, отражается и на химических реакциях, в их среде идущих. А так как эта кристаллическая среда составляет главную, почти господствующую среду в химии земной коры, то мы и в ней в очень многих случаях не можем говорить о химических молекулах в обычном их понимании.

Мы должны определить минералогию как *химию молекул и кристаллов в земной коре*, молекулярную и кристаллическую химию земной коры.

9. Продукты химических реакций земной коры – минералы – всегда или почти всегда доступны нашему изучению. Их точное физическое и химическое исследование является главным объектом минералогии.

Оно приобретает в ней гораздо большее значение для выяснения природных химических явлений, чем то, которое оно имеет в общей химии. Ибо изучение *химических процессов* в минералогии нередко отходит на второй план.

Химический процесс идет нередко медленно, в течение долгих периодов времени, тысяч, десятков тысяч, сотен тысяч лет. Нередко он происходит в недоступных нашему изучению частях земной коры.

В огромном большинстве случаев мы должны его восстанавливать, реконструировать, основываясь на свойствах и на условиях совместного нахождения продуктов этого процесса – минералов.

Это явление сразу ставит большое методологическое различие между работой химика и минералога.

В химии на первое место выступает лабораторный *опыт*. Для испытания природы химических явлений химик ставит естественные тела, им самим сочетаемые, в определенные условия. В этих, им установленных, условиях он *наблюдает* ход процесса и изучает свойства получаемых в этих условиях продуктов.

Минералог имеет в своем распоряжении большей частью готовые продукты реакций, сочетание которых вне его воли. По этим продуктам и по их сочетанию он восстанавливает образовавший их и вызвавший их сочетание химический процесс и его условия. *Наблюдение* в природе выступает для минералога на первый план, и среди этих наблюдений особое значение получает изучение законностей сочетания продуктов химических реакций Земли – минералов – их *парагенезиса*.

Но на одном наблюдении минералог остановиться не может. Он должен проверить свои результаты на опыте. При изучении природных химических процессов мы постоянно сталкиваемся с такими их чертами, которые не отвечают нашим химическим представлениям, основанным на опыте наших лабораторий, и возбуждают новые вопросы в химии. В то же время природные реакции идут при условиях, чуждых в огромном большинстве случаев тем, которые обычны для химика. Все это заставляет вносить опыт в минералогию, так как наблюдение нередко не имеет достаточно данных для такого восстановления земных химических процессов, которое не возбуждало бы многих толкований.

Опыт был введен в минералогию уже в XVIII и даже в XVII столетии, но систематическое его применение началось во Франции, в Париже, в великом

своими научными традициями старейшем исследовательском учреждении человечества – Collège de France. Два французских ученых, учитель и ученик – Мишель-Леви (A. Michel-Lévy, 1844–1911) и Фуке (F. Foviqué, 1828–1904), свели вековую работу в единое целое и положили основу современной *синтетической минералогии*. Через поколение позже них был создан новый центр работы в этой области в Северной Америке, в Вашингтоне, – Геофизическая лаборатория Карнеги (она была создана на средства А. Карнеги).

**10.** Но все же *наблюдение в поле* и для минералогии, как и для геологии, является основным методом искания истины.

Оно получает свой настоящий объем и свое значение только благодаря тому, что научному наблюдению подвергается работа, связанная с техникой. Горное дело и *изыскание полезных ископаемых* являются той областью, откуда искони, извека, минералог черпает главный материал для своей научной работы.

Неотложной и важной задачей всего прогресса знания является систематическое использование для научной работы опыта и труда рудокопов. К счастью, это является необходимым и для успешности самой техники.

Там, где это создается, и где есть достаточный простор для свободно-го проявления человеческой личности, наибольший в наше время – в Северо-Американских Соединенных Штатах, видим мы в настоящее время теснейший союз минералогии и изыскания полезных ископаемых. Особенно с конца XIX, начала XX века, американские горные инженеры дали колоссальный научный материал для научных заключений. Они научно использовали тот великий подъем горного дела, который после междуусобной войны 1861–1865 гг. сумели создать для своего экономического возрождения воля и труд свободных граждан Американской республики. Трудно сейчас учесть то значение, какое имеет для минералогии эта тесная связь науки и техники, использованная американскими инженерами, собиравшими и собирающими научные факты, пользуясь всем объемом знаний в области геологии, физики, химии и минералогии.

**11.** Основываясь таким образом на опыте и наблюдении, минералогия и до сих пор, как это было много веков тому назад, является по существу *наукой описательной*.

В основе ее лежит научная *классификация* естественных продуктов земных химических реакций – минералов.

Благодаря такому своему характеру, минералогия входит в круг других классификаторских наук – зоологии и ботаники. И совершенно не случайно, но по существу дела, в своей истории минералогия теснейшим образом была связана одно время в одно целое с этими отраслями знания.

В единой Природе еще алхимики вековой традицией, связанной с научно-философскими исканиями средневековья и эпохи Возрождения, выделили царства природы, и впервые, по-видимому, Д'Эспанье (I. d'Espagnet, начало XVII столетия) указал их на земле три – царство животных, царство растений и царство минералов. В XVIII веке под влиянием двух величайших натуралистов, шведа Линнея (C. Linné, 1707–1778) и француза графа Леклерк де Бюффона (Comte Leclerc de Buffon, 1707–1788), эти царства были охвачены во всем их объеме научной мыслью. Линней выдвинул статическую точку зрения – *системы природы*, Бюффон динамическую – *естественной истории*.

Каждый из них дал научную обработку материала своего времени и оказал огромное влияние на весь ход мысли и работы последующих десятилетий.

С течением научной работы внешняя логическая связь, объединяющая «три царства» природы, отпала, так как не отвечала логической однородности объектов исследования. Виды минералов не могут быть помещены в одну реальную категорию тел с видами животных и растений.

Но две точки зрения на царство минералов сохранились незыблемо и сыграли огромную роль в понимании природы. Судьба их была не одинакова. Статический охват минералов Линнеем – через одно, два поколения после него – овладел научными работниками. История минералов, выдвинутая Бюффеном, совершенно замерла в их сознании, хотя на ближайших его современников она и оказала большое влияние и является одним из блестящих созданий этого человека, сумевшего сочетать свою волю с вечным исканием истины в охвате всей природы как целого и прожившего все долгие годы своей жизни только этим идейным исканием.

Наше время, когда историческое чувство проникло глубочайшим образом в научное мировоззрение человека и эволюционные идеи охватили всю мысль натуралиста, мы неизбежно возвращаемся к динамическим воззрениям Бюффона, позволяющим удобно охватить бесконечно разросшуюся и разрастающуюся область фактов минералогии<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Здесь необходимо сказать несколько слов о роли предшественников В.И. Вернадского в этом вопросе в *России*. В своей автобиографии, напечатанной в Биографическом словаре Академии наук, В.И. Вернадский говорит о том, что «глубокое сознание недостатков преподавания минералогии и кристаллографии» было у его учителя В.В. Докучаева, хотя он «был далек» от этих наук. Как выразился П.В. Отоцкий, В.В. Докучаев ни к минералогии, ни к кристаллографии не чувствовал влечения. Однако именно Докучаев, который был, по выражению Вернадского, замечательным русским натуралистом, дал известный толчок самому Вернадскому в сторону интереса к генезису минералов, а в дальнейшем поддерживал этот интерес. «Благодаря почвоведению, – писал В.И. Вернадский в своих очерках геохимии, – интерес к генезису минералов у В.В. Докучаева был очень силен, и это отразилось на его лекциях и на беседах» с учениками. «Пробудившийся у меня интерес к этим вопросам встретил у В.В. Докучаева полное сочувствие» («Очерки геохимии», 4-е изд., 1934, с. 292). «По его настоянию, – продолжает Вернадский, – появилась моя статья о генезисе минералов в Энциклопедическом словаре Брокгауза» (там же).

Несомненно, у В.И. Вернадского были именно в русской науке и более далекие хронологические предшественники, уже из числа минералогов, в особенности – В.М. Севергин и С.С. Куторга.

Будучи прямым продолжателем бессмертного Ломоносова, В.М. Севергин (1765–1826) близко подошел к идее о парагенезисе минералов, называя его «их смежностью». Хотя его направление было по преимуществу все-таки описательным, тем не менее следы историчности у него проявляются ясно.

Еще более это можно сказать о С.С. Куторге. Широко образованный естествоиспытатель, автор «Естественной истории Земли», С.С. Куторга близко подошел к эволюционному взгляду на природу и так же смотрел на минералы. Можно думать, что у этих русских ученых старого времени В.В. Докучаев получил свой подход к генезису минералов и что во всяком случае их идеи не остались без влияния на него. «В своих лекциях по минералогии, – говорят современные историки науки, – Докучаев особенно подчеркивал ее динамическую сторону. Этим его курс резко отличался от читавшихся в то время обычных курсов, трактовавших главным образом вопросы описательной минералогии» (Д.П. Григорьев и И.И. Шафрановский, выдающиеся русские минералоги, 1949, с. 33). К сожалению, лекции не были напечатаны. – [Прим. ред.]

В течение долгих лет, с 1890 по 1911 г., автор этой книги в Московском университете, в полном несогласии с преподаванием минералогии, на Западе и в России, стоял не на точке зрения системы природы, а на точке зрения истории минералов Бюффона. Теперь, оглядываясь в прошлое, он видит, что он стоял на том пути, по которому пошло научное развитие мысли.

Однако, охватывая минералогию как историю минералов, автор этой книги отнюдь не думает видеть в этом течении мысли единственный правильный взгляд на Природу и не считает, что всегда при изучении минералогии надо идти только этим путем.

Оглядывая общим взором ход истории человеческой мысли и ее современное движение и напряжение, мы, правда, видим огромное значение динамических представлений. Учение об эволюции небесных светил и органических форм, кинетическая теория газов, явления радиоактивного распада химических элементов, теория строения атомов Резерфорда – Бора, теории теплоты и света, теория исторического прогресса, исторической эволюции научных достижений – дают нам, вместе с многим другим, прекрасное выражение силы и значения динамического взгляда на окружающее.

Однако наряду с этим мы видим возможности проявления и другого аспекта Природы. Величайшее обобщение, достигнутое человеком в учении о симметрии в области физических наук, теория Гиббса (W. Gibbs, 1839–1903) равновесий неоднородных сред с ее многочисленными и разнообразными применениями, метод моделирования явлений природы с помощью потенциалов и силовых линий, наконец обращающие на себя внимание в данный момент идеи Эйнштейна об относительности открывают нам другую точку зрения на природу. Система Природы Линнея по существу подходила к этой форме представлений, и к ней же подходят многочисленные философские и этические построения,

Не в противоречии между этими двумя аспектами Природы, а в их синтезе надо искать правильного решения.

Но этот синтез недоступен отдельной личности. Он достигается коллективной суммой мысли и труда всех отдельных научных работников, которую представляет наука, взятая в целом, тогда как работа отдельного научного работника неизбежно идет по тому или по другому пути.

## **II. ЛИТЕРАТУРА МИНЕРАЛОГИИ**

### **1. Литература по истории минералогии**

**12.** При каждом отдельном вопросе указана главнейшая литература, исходя из которой читатель может более подробно, точно и полно ознакомиться с предметом, его интересующим.

Здесь я хочу лишь привести главнейшие работы, касающиеся методов и библиографии минералогии, и общие обзоры ее содержания. При этом я даю не полную библиографию, а лишь перечисление главнейших, наиболее важных работ. В указанных библиографиях или сводках легко найти дальнейшие нужные справки.

Старинная литература древней Греции и эллинистической эпохи до нас дошла в жалких отрывках, литература средневековья, Индии и Дальнего Востока имеет лишь исторический интерес. Сочинения XVI века Агриколы и

других, еще во второй половине XVIII века читавшиеся с пользой и поучением, давно имеют для нас тоже почти только исторический интерес.

Современная минералогия начинается со второй половины XVIII столетия, когда начался тот рост описательного естествознания, который с тех пор непрерывно продолжается уже второе столетие. Некоторые работы XVIII века еще до сих пор не потеряли своего значения при решении тех или иных вопросов дня, и знакомство с ними может быть чрезвычайно полезно для современного ученого. Хотя значительная часть точных наблюдений, сделанных старыми мастерами нашей науки, и вошла большей частью – в обезличенной форме – в содержание нашей науки и может быть при анализе найдена в любой современной работе, все же обращение к старым подлинникам нередко дает новые, пропущенные наблюдения, не замеченные современниками или ближайшими поколениями и ясные только для нас, более отдаленных потомков. Поэтому в указания литературы мною включены и более старые работы. Литература расположена по возможности в хронологическом порядке.

13. К сожалению, мы до сих пор не имели истории минералогии, сколько-нибудь отвечающей современным научным данным. История естествознания не написана, и старые ее обзоры, сделанные Уивелом, Гёфером или Кювье, давным давно не отвечают имеющимся данным и не дают точного представления о ходе развития этой стороны человеческого мышления. Многочисленные новые попытки, связанные с переходом в новое – XX – столетие, не дали нам ничего важного. Наиболее полная история минералогии Кобэлла (F. Kobell, 1803–1882) выдвигает, согласно своему заданию (она принадлежит к серии «Geschichte d. Wissenschaften in Deutschland», издаваемой Баварской Академией наук), работы ученых немецкого языка в ущерб ходу развития науки в других странах и сверх сего заканчиваются на обзоре первой половины XIX века.

В нижеприведенном списке я даю лишь перечисление главных работ по истории минералогии, оставляя в стороне сочинения по истории близких к ней наук – геологии, химии и физики, где всякий интересующийся найдет много исторических данных по отдельным вопросам минералогии. В больших обзорах минералогии, например Дана, Квенштедта, Чермака и др., точно так же заключаются многочисленные исторические указания. В нижеследующем обзоре из общих работ по истории естествознания приведены лишь главнейшие.

Список этот, как и другие, ниже приводимые, является выборным списком, но отнюдь не представляет полной библиографии<sup>1</sup>.

1. *J. Wallerius. Brevis, introductio in historiam literariam mineralogiae*, 2-е изд., Ups. et Abo, 1779.

2. *L. De Launay. Minéralogie des anciens*, I–II, Br., 1803.

3. *А.М. Теряев. История минералогии*, СПб., 1819.

4. *K. Marx. Geschichte d. Krystallkunde*, Karl sr., 1829.

5. *G. Cuvier, Histoire des sciences naturelles depuis leurs origines*, Publ. par de Saint-Agy, I–V, P., 1841–1845.

<sup>1</sup> См. более подробный указатель литературы по истории минералогии и близких дисциплин у меня: «Опыт описательной минералогии». I, СПб., 1914, с. 45, 716 [Избр. соч., III, 1959, с. 386].

6. *W. Whewell*. History of inductive sciences, 3 ed., I–III, Lond., 1857 (есть неважный русский перевод).
7. *J. Fournet*, De l'influence du milieu sur la marche de la civilisation, Lyon, 1861 (Mémoires de l'Acad. de Lyon, XI–XII).
8. *H.O. Lenz*. Mineralogie d. alten Griechen u. Römern, Gotlui. 1864.
9. *F. Kobell*. Geschichte d. Mineralogie, München, 1864.
10. *G. Delafosse*. Rapport sur les progrès de la mineralogie, P., 1867.
11. Die Fortschritte d. berg u. hüttenwesen Wissenschaften in d. letzten 100 Jahren, Freib., 1867.
12. *H. Fischer*. Chronologischer Überblick tiber d. allmähliche Einführung d. Mikroskops in d. Studium d. Mineralogie, Freib., 1868.
13. *G. Brush*. A sketch of American mineralogy. Sal., 1882 (Reports of Amer. Assoc. f. advancem. of Sci.).
14. *Schultze*. Die Entwicklung d. Lehre v. d. Mineralpseudomorphosen, Dr., 1891.
15. *M. Steinschneider*. Lapidarien. Ein Knturgesch. Versuch «Semitic studies in memoriam of Dr. A. Kohut», B., 1891.
16. *R. Caverni*. Storia del metodo sperimentale in Italia, III, F., 1893,
17. *A. Schrauf*, Über d. Einfluss d. Bergsegens auf Entwicklung d. mineralogischen Wissenschaft, W., 1894.
18. *A. Wrany*. Die Pflege d. Mineralogie in Bömen, Pr., 1896.
19. *L. Fiuot*. Les lapidaires indiens, P., 1896.
20. *F. de Mely*. Les lapidaires de l'antiquité et du moyen âge, I–V, P., 1896–1900.
21. *I. Rostafinski*. Sredniowieczna historia naturalna. System, zestawienie roslin, zwierzat, mineralow... uzyw. w Polsce od XII do XVI w., I–II, Kr., 1900.
22. *S. Günther*. Geschichte d. anorganischen Wissenschaften, B., 1901.
23. *P. Wagner*. Die mineralog. geolog. Durchforschung Sachsens in ihre geschichtlichen Entwicklung, «Sitzungsberichte und Abhandlungen d. naturf. Ges. Isis.», Dr., 1902.
24. *E. Beekmann*. Geschiedenis d. system, mineral., Haag, 1906.
25. *F. Gonnard*. La minéralogie dans le dep. de Puy de Dome, Lyon, 1908.
26. *F. Zambonini*. La mineralogia in Italia negli ultimi cinquant anni, R., 1912 (Atti d. Soc. Ital. per il progresso d. Scienze, V., 1911).
27. *E. Wiedemann*. Zur Mineralogie in Islam, «Sitzungsber. d. medic, phys. Ges. in Erlangen», XLIV, 1913 (из его «Beitr. z. Gesch. d. Naturw. bei d. Arabern», № 30).
28. La Science Francaise, I, P., 1915 (История минералогии, состав. A. Lacroix).
29. *E.S. Dana*. A century of science in America, with especial reference to American Journal of Science, 1818–1918, N. H., 1918; дополненное издание из «Amer. Journal of Sci». По минералогии статьи W. Ford и R. Sosman.
30. *Ф. Левинсон-Лессинг*. Успехи петрографии в России, Пг., 1923.

## 2. Литература но библиографии минералогии

14. Библиография минералогии, как вообще библиография естествознания, находится сейчас в очень хорошем положении. Старая литература, до XIX века, собрана в ряде больших указателей, которые здесь даются, новая за XIX и XX столетия собрана коллективным трудом ученых всех стран.

В «Catalogue of scientific papers», издаваемом Английским королевским обществом, сведена литература для XIX века. В настоящее время энергично и систематически королевское английское общество пополняет замеченные дефекты. Для XX века из года в год издается библиография международным союзом академий.

К сожалению, русская литература стала точно собираться лишь в последнее время, а старая литература до середины XIX века собрана все еще не очень полно. Для библиографии очень много дают журналы – особенно такие, как старый «*Neues Jahrbuch f. Mineralogie*», дающие не только библиографические указатели, но и рефераты научных работ по минералогии более чем за 80 лет. Помимо общих указателей по естествознанию, куда входит литература (книжная и журнальная) по минералогии, имеется огромная топографическая литература, где дается описание минералов данной страны. Эта литература мною здесь не приводится<sup>1</sup>. Очень важное значение имеют каталоги специальных минералогических библиотек; из таких каталогов можно указать: Минералогического общества в Петербурге (*П. Пузыревский*, Каталог библиот. Петерб. минерал. общ., СПб., 1867), Британского Музея, его естественно-исторического Кенсингтонского отделения (*Catalogue of books, manuscripts, maps a. drawings of British Museum Natural History*), I–IV, L., 1903–1913 (не окончен, до Sn), Минералогического отделения Венского музея (*C. Hlawatsch. Bibliothekskatalog der Mineralog. Petrogr. Abtheilung d. K.-K. Naturhist. Museums in Wien*. I–II, W., 1910–1912, также в *Annalen d. Hofmuseum*), Военно-медицинской академии в Петрограде (Систематический каталог библиотеки Медико-хирург. академии, I–IV, СПб., 1871–1879, Доп. 1882 и сл.).

В нижеследующем списке помещены, помимо чисто минералогических указателей, также некоторые важнейшие общие указатели литературы по естествознанию. Можно отметить из таких указателей следующие<sup>2</sup>.

1. *L.T. Gronovius*. *Bibliotheca regni animalis atque lapidei*, Lugd. Bat., 1760.

2. *J.F. Gmelin*. *Linné's Vollständiges Natursystem d. Mineralreichs*, I, Nümb., 1777, 83.

3. *C.F.W. Schall*. *Anleitung z. Kenntniss d. besten Bücher in Mineralogie*, 2 Aufl., W., 1789.

4. *J.H. Kopp, K.C.v. Leonhard u. H. Gärtner*. *Propedeutik d. Mineralogie*, Fr. a. M., 1817.

5. *J.C. Poggendorff*. *Biographisch-literarisches Handwörterbuch z. Geschichte d. exact. Wissensch.*, I–II, Lpz, 1863; III, her. v. B. Feddersen u. A. v. Oettingen, Leipz., 1898; IV, her. v. A. v. Oettingen, L., 1904.

6. *Catalogue of scientific papers of Royal Society*, I–XVII, Lond., 1867–1921.

7. *Repertorium d. mineralogischen u. krystallographischen Literatur u. Generalregister d. Zeitschrift f. Krystallographie*, I–IV, Lpz., 1886–1914.

<sup>1</sup> См. список литературы по топографической минералогии в моем «Опыте описательной минералогии», I, Пг., 1914, с. 48, 717, 776. [В новом, подготовлявшемся автором, издании (1959) этот список сильно пополнен.]

<sup>2</sup> Более подробный список см. в моем «Опыте описательной минералогии», I, стр. 26, 711, 776 [Избр. соч., III, 1959, с. 376].

8. International Catalogue of scientific literature, G. Mineralogy, including petrology a. crystallography, I–XII, Lond., 1902–1914.

Более полная литература указана в больших общих сводках по минералогии, например Dana, Hintze, моем «Опыте описательной минералогии».

### 3. Литература журналов

15. Огромное значение в конце концов приобрели, особенно со второй половины XIX столетия, специальные научные журналы по минералогии. Такие журналы, сперва в виде неопределенных и небольших сборников, появились в самом конце XVIII столетия, но еще раньше статьи минералогического характера появлялись в журналах общего характера, в изданиях академий или ученых обществ или в журналах, посвященных горному делу или химии<sup>1</sup>. Журналы имели значение не только потому, что они помещали статьи по минералогии, но и потому, что они давали рефераты новых работ по минералогии, которые в удобной форме позволяли следить за все разраставшейся минералогической литературой. Такие рефераты давались и специальными обзорами, которые или излагали литературу по минералогии в виде сжатых извлечений, или классифицировали по специальным иногда узким вопросам<sup>2</sup>.

Из журналов главнейшие следующие:

1. American Journal of Science, New Haven, 1818–1922.
2. Горный журнал, СПб., 1825–1917; М., 1922.
3. Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Stuttg., 1830–1922.
4. Verhandlungen d. St. Petersburger Mineralog. Gesellschaft, SPb., 1842–1865.
5. Записки С.-Петербургского минералог. общества, СПб., 1866–1922.
6. Transactions of American Institute of Mining Engineers, N.Y., 1871–1922.
7. Mineralogische u. petrographische Mitteilungen, Wien, 1871–1922.
8. Mineralogical Magazine, Lond., 1876–1922.
9. Zeitschrift f. Mineralogie u. Krystallographie, Lpz., 1877–1922.
10. Bulletin de la Société franç. de Minéralogie, P., 1878–1922.
11. Rivista di mineralogia e cristallografia, Pad., 1887–1922.
12. Centralblatt f. Mineralogie, Geologie u. Palaeont, Lpz., 1900–1922.
13. Arkiv. f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Stockh., 1903–1922.
14. Economic Geology, Chicago, 1906–1922.
15. Труды Геологического и минералогического музея Академии наук, СПб. – Пг., 1906–1922.
16. Записки Горного института, СПб. – Пг., 1908–1917.
17. Fortschritte d. Mineralogie, Jena, 1911–1922.
18. Труды радиевой экспедиции Академии наук, Пг., 1914–1922.
19. Beiträge zur Krystallographie u. Mineralogie, Lpz., 1914–1922.
20. Chemie d. Erde, Jena, 1914–1922.
21. American Mineralogist, Lane., 1916–1922.

<sup>1</sup> Список главнейших журналов, имеющих значение для минералогии, см. мой «Опыт», I–II, 1914, с. 41, 716 [Избр. соч., т. III, 1959, с. 375].

<sup>2</sup> Библиографию таких рефератов см. мой «Опыт», I, II, 1914, с. 24 и сл., 711.

22. Schweizerische mineralogische u. petrographische Mitteilungen, Zur., 1920 и сл.

23. Bulletin suisse de minéralogie et petrographie, Fr., 1921 и сл.

24. Труды Института прикладной минералогии, М., 1921 и сл.

25. Revue de géologie et de sciences connexes, Liège, 1923 и сл.

26. Труды Научно-исследовательского института по минералогии и петрографии, I, М., 1925. Журналы № 12 и 3 разделились на две серии – геологическую и минералогическую.

Все указанные журналы (кроме Verhandlungen d. Miner. Ges., № 4) продолжаются.

#### 4. Общие обзоры и большие руководства по минералогии

16. Несомненно, главный материал по минералогии сосредоточивался, в специальных трактатах, больших руководствах по минералогии, нередко составлявшихся мастерами своего дела, величайшими специалистами своего времени, охватывавшими в общей переработке весь научный материал, им доступный. Поэтому очень многие из таких больших трактатов, нередко вытекшие из курсов, читанных в высших учебных заведениях, сохранили свое значение до настоящего времени. К ним приходится обращаться как к первоисточнику не только для выяснения генезиса тех или иных представлений, но и для получения новых фактов, впервые здесь опубликованных. Нижеприводимый список захватывает лишь главнейшие из таких трудов, расположенные в хронологическом порядке<sup>1</sup>. В этот список помещены немногие из трудов по топографической минералогии, которые довольно близко подходят к тому же типу общих обзоров содержания науки<sup>2</sup>. Из таких больших обзоров и курсов можно отметить:

1. (1747)1772. *J. Wallerius*. Systema mineralogicum, I–II, 1772–1775 (1-е изд. в 1747 под заглавием «Mineralogia», Stuttg., 1747. Есть русский перевод 1-го изд. Н. Шлюттера, СПб., 1763).

2. 1794. *F. Estner*. Versuch einer Mineralogie, I–III, W., 1794–1804.

3. (1793)1799. *L. Emmerling*. Lehrbuch d. Mineralogie, 2-е изд. I–II, Giessen, 1799–1802 (1-е изд. в 1793–1797).

4. 1801. *F. Reuss*. Lehrbuch. d. Mineralogie, I–IV, Lpz., 1801–1806.

5. 1811. *C.A. Hofmann*. Handbuch d. Mineralogie, I–IV, Freib., 1811–1818 (последние тома изданы Брейтгауптом).

6. (1804)1820. *R. Jameson*. A system of minéralogy, 3 ed., I–III, Ed., 1820 (1-е изд. в 1804).

7. (1800)1823. *R.J. Haüy*. Traité de minéralogie, 2 ed., I–IV, P., 1823 (1-е изд. в 1800).

8. 1825. *F. Mohs*. Treatise on mineralogy, Translated with additions by W. Haidinger, I–III, Ed., 1825.

9. 1832. *Д. Соколов*. Руководство к минералогии, I–II, СПб., 1832. Дополнение, СПб., 1838.

<sup>1</sup> Хороший список таких общих трактатов по минералогии см. *Dana*, System of Mineralogy, N. Y., 1892, и в дополнениях.

<sup>2</sup> Список по топографической минералогии у меня: «Опыт» I, 1914, I. с.

10. (1824)1832. *F. Beudant*. Traite èlémentaire de minéralogie, 2 ed., I–II, P., 1832 (1-е изд. в 1824).
11. (1832)1836. *F. Mohs*. Anfangsgründe d. Mineralogie, bearb. v. Zippe, I–II, W., 1836–1839 (1-е изд. в 1832).
12. (1802)1836. *T. Thomson*. Outlines of mineralogy, I–II, Lond., 1836 (1-е изд. в 1802).
13. 1836. *J. Breithaupt*. Vollständiges Handbuch d. Mineralogie, I–III, Lpz. u. Dresd., 1836–1847.
14. (1831)1839. *E. Glocker*. Handbuch d. Mineralogie, 2. Aufl., Nurnb., 1839 (1-е изд. в 1831).
15. 1841. *J. Huot*. Manuel de minéralogie, I–II, P., 1841.
16. (1829)1843. *C. Hartmann*. Handbuch d. Mineralogie, 2. Aufl. I–II, Weim., 1843–1850 (1-е изд. в 1829).
17. 1844. Э. Эйхвальд. Ориктогнозия, СПб., 1844.
18. (1816)1844. *W. Phillips*. Treatise on mineralogy, 5 ed. with additions by Alger., Bost., 1844 (4-е изд. было дано R. Allan в 1837 г.; 1-е изд.—в 1816).
19. 1844. *P. Dufrenoy*. Traité de minéralogie, I–III, P., 1844–1847 (2-е издание I–V, P., 1859, хуже).
20. (1813)1845. *Hausmann*. System u. Geschichte d. Mineralkörper, I–II, Gött., 1845–1847 (1-е изд. в 1813).
21. 1845. *W. Haidinger*. Handbuch d. bestimm. Mineralogie, W., 1845.
22. (1832)1852. *Ch. Shepard*. Treatise on mineralogy, 3 ed., I–III, New Haven, 1852 (1-е изд. в 1832).
23. (1816)1852. *J. Brooke a. W. Miller*. Introduction to mineralogy by late W. Phillips, with additions a. alterations, Lond., 1852 (1-е изд. Phillips'a вышло в 1816 г., ср. № 18).
24. 1853. *A. Egdmann*. Lärabok i mineralogieri, Stockh., 1853.
25. 1862. *A. Des Cloiseaux*. Mannuel de minéralogie, I–II, P., 1862–1863.
26. 1873. *J.R. Blum*. Lehrbuch d. Mineralogie, I–II, Stuttg., 1873–1874.
27. 1873 *L. Bombicci*. Corso di mineralogia, 2 ed., I–II, Bol., 1873–1874.
28. 1875. *J. Senft*. Synopsis d. Mineralogie, Hann., 1875.
29. (1853)1877. *F. Quenstedt*. Handbuch d. Mineralogie, 3. Aufl., Tüb., 1877 (1-е изд. в 1853).
30. (1845)1879. *I. Domeyko*. Elementos de mineralogia, 3-е изд., I и Append. I–II, Saul., 1879–1883 (1-е изд. в 1845 г. Перепечатано без изменений. Sant., 1897–1898).
31. (1850)1887. *J. Dana*. Manual of mineralogy, 4 ed., N. Y., 1887, (1-е изд. в 1850).
32. 1891. *S. Hunt*. Systematic mineralogy, N. Y., 1891.
33. (1837)1892. *I.S. Dana*. The system of mineralogy, 6 ed. by J.D. Dana, N.Y., 1892, App. I–III, 1899 (1-е изд. этой лучшей сейчас сводки наших сведений по минералогии вышло в 1837 г. В 1911 г. она переиздана без изменений).
34. 1895. *A. Laczoix*. Minéralogie de la France, I–V, P., 1895–1914.
35. 1897. *C. Hintze*. Handbuch d. Mineralogie, I–II, Lpz., 1897– 1922. Не до-кончено. Продолжается Линком (Самый подробный свод минералогических фактов).
36. 1900. *A. Renard et Stöber*. Notices de minéralogie, Gand, 1900.

37. 1902. *H. Miers*. Mineralogy, Loud., 1902 (новое издание – под редакцией Bowman).
38. (1886)1904. *M. Baues*. Handbuch d. Mineralogie, 2-е изд., 1904 (1-е изд – в 1886).
39. (1900)1906. *M. Rivas Mateo* s. Compendio de mineralogia aplicada, 2 ed., Madr., 1906 (1-е изд. в 1900).
40. (1846)1907. *F. Naumann*. Handbuch d. Mineralogie, bearb. von F. Zirkel, 15-е изд., Lpz., 1907 (1-е изд. в 1846).
41. (1884)1908. *A. de Lapparent*. Cours de minéralogie, 4 ed., P., (1-е изд. в 1884).
42. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I–II, СПб. – Иг., 1908–1922 [Избр. соч., II, 1955; III, 1959].
43. 1911 *C. Doelter*. Handbuch d. Mineralchemie, I–IV, Lpz., 1911–1922 (продолжается). Самая большая сводка по химическим свойствам минералов. Дёльтер – редактор и составитель некоторых отделов.
44. (1892)1920. *F. Klockmann*. Lehrbuch d. Mineralogie, 10. Aufl., Stuttg., 1923 (1-е изд. в 1892).
45. *P. Niggli*. Lehrbuch d. Mineralogie, B., 1920; 2. Aufl., 1924–1926.
46. (1881)1921. *G. Tschermak*. Lehrbuch d. Mineralogie, 8. Aufl., bearb. v. F. Becke, W., 1921 (1-е изд – в 1881).
47. (1877) 1922. *E.S. Dana*. A textbook of mineralogy, N. Y., 1922 (1-е изд. в 1877).
48. (1920) 1924–1926. *P. Niggli*. Lehrbuch d. Mineralogie, 2-е изд., I, B., 1924–1926 (1-е изд. в 1920).
49. 1926. *В. Болдырев*. Курс описательной минералогии, I, Л., 1926,

## 5. Определители минералов<sup>1</sup>

17. Определение минералов давно составляет одну из важных отраслей практической минералогии, причем, конечно, дело идет исключительно об определении твердых минералов. Определение минералов микроскопически мелких выросло в совершенно особый отдел науки, вошедший в петрографию, хотя по существу методы этого определения захватывают более широкую область явлений (при синтезе минералов, при изучении почв, рыхлых осадков и т.д.). Они основаны на оптических приемах. Здесь приведены только главнейшие определители минералов, как макроскопических, так и микроскопических, причем по отношению к последним необходимо иметь в виду неполноту методов, т.е. то, что приняты во внимание главным образом порообразующие минералы. Из определителей приводятся здесь только новейшие, вышедшие или переизданные в XX веке<sup>2</sup>. Таковы:

1. *I. Schroeder* v. *d. Kalk*. Der Strich d. sogenannten opaken Mineralien, Centralblatt f. Miner., St., 1901.

<sup>1</sup> Новейший список всех известных минералов, расположенный по химической системе, см. *P. Grothu K. Mieleitner*, Mineralogische Tabellen, M. u. B., 1921. Обзоры новых минералов постоянно помещаются в «Mineralogical Magazines (JT. Спенсером) и «American Journal of Science» (W. Ford).

<sup>2</sup> См. библиографию у меня «Опыт описательной минералогии», I, Пг., 1914, с. 16, 21, 708–709 [Избр. соч., III, 1959, с. 370].

2. *Brush*. A manual of determinative mineralogy, 16 ed. by S. Penfield, N. Y., 1903 (1-е изд – в 1875; до сих пор лучший определитель).
3. *A. Eacle*. Mineral tables for determination of minerals by their physical properties, N. Y., 1904.
4. *J. Schroeder v. d. Kalk*. Tabellen zu mikroskopischen Bestimmung d. Mineralien nach ihren Brechungsexponenten, 2 Aufl. v. E. Bockmann, Wies., 1906 (1-е изд – в 1900).
5. *J.P. Iddings*. Rock minerals, N. Y., 1906.
6. *A. Plattner*. Die Probierkunst, 7-е изд., 1907 (1-е – в 1835).
7. *L. Duparc et F. Pierce*. Traite de technique minéralogique, I-II, L., 1907–1913.
8. *J. Landauer*. Löthrohranalyse, 3-е изд., Lpz., 1907 (1-е изд – в 1875; есть русский перевод старого издания).
9. *A. Johannsen*. A key to determination of minerals in thin sections, N.Y., 1908.
10. *Z. Rozeni S. Kamecki*. Klucz do oznaczania mineralów na podstawie cech zewnstrenych, Wars., 1908.
11. *И. Танатар*. Таблицы для определения минералов, Ек., 1908.
12. *E. Wright*. Methods of petrogr.-mineral, researches, Wash., 1911.
13. *C. Fuchs*. Anleitung z. Bestimmen d. Mineralien, 6. Aufl., bearb. v. R. Brauns, Gies., 1913.
14. *A. Johansen*. Manual of petrograph. methods, N. Y., 1914.
15. *F. Wahnshaffe u. F. Schucht*. Anleitung z. wissensch. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., B. 1919.
16. *R. Reinisch*. Petrograph. Praktikum, I, 3. Aufl., B., 1914 (1-е изд. – в 1901).
17. *E. Weinschenk*. Gesteinsbild. Mineralien, 3. Aufl, Fr., 1915.
18. *G. Berg*. Die mikrosk. Untersuchung d. Erzlagerstätten, B., 1915.
19. *В. Понов*. Оптический определитель важнейших пороодообразующих минералов, Пг., 1916.
20. *J. Murdoch*. Microscopic determination of opaque minerals, Loud. 1916.
21. *A. Weisbach*. Tabellen z. Bestimmung d. Mineralien mittelst d. ausseren Kennzeichn., 10. Aufl., bearb. v. F. Kolbeck (1-е изд – в 1866; есть русский перевод), Lpz., 1917.
22. *H. Grubenmann*. Tabellen z. Bestimmung d. Mineralien, 3. Aufl., Z., 1917.
23. *J. Hirschwald*. Anleitung z. pyrochem. Analyse, B., 1920.
24. *H. Schneiderhohn*. Die mikroskopische Untersuchung d. undurchsichtbaren Mineralien in auffalend Licht, Stuttg., 1920.
25. *W. Davy a. C. Farnham*. Microsc. examination of the ore minerals, N. Y., 1920.
26. *H. Rosenbuch*. Mikroskopische Physiographie d. mass. Ge- steine, I, 5. Aufl., herausg. v. Wülfing, Lpz., 1921.
27. *F. Kobell*. Anleitung z. Bestimmung d. Mineralien, 17. Aufl v. Oebbecke, München, 1921 (1-е изд – в 1830 г.; 1-е русск. изд – в 1832., 4-е русск. изд. А. Лёша, СПб., 1911).
28. *J.Lewis*. Determinative mineralogy, 3 ed., N. Y., 1921.

29. *F. Steinriede*. Anleitung z. miner. Bodenanalyse, 5. Aufl., Lpz., 1921.
30. *E. Larsen*. The microsc. determination of non opaque minerals, W., 1921. Вышло сокращенное издание: Таблица светопрелом. минералов [Извл. Д. Белянкина по Ларсену, Л., 1926 (НХТИ)].
31. *A. Lane*. Tables for recognition of minerals., Ph., 1920.
32. *Н. Федоровский*. Определитель минералов, М., 1923.
33. *В. Зильберминц*. Руководство и таблицы для определения минералов при помощи паяльной трубки, М., 1923.
34. *R. Vander Veen*. Minerography and ore deposits, I, Н., 1925.
35. *Д. Белянкин*. Сборник таблиц для определения минералов, Л., 1926. Вышло 4-е издание таблиц Ваншаффэ, обработанных *F. Schucht*, В., 1924.
- Для полевой минералогии:
- А. Ферсман*. Краткое руководство к собиранию минералов, Пг., 1920 (НХТИ).
- E. Fischer*. Taschenbuch f. Mineralsammler, 6. AufL, Lpz., 1920.
- К. Keilhack*. Lehrbuch d. praktischen Geologie, 2. Aufl., 1–2, В., 1922.
- Очень важен в некоторых случаях микрохимический анализ. Лучшая новая сводка: *C. Kley*. Mikrochemische Analyse, I–II, В., 1921 (4-е изд. Anleitung z. mikroch. Analyse v. H. Behrens).

### [III. ЗЕМНАЯ КОРА]

#### 1. Оболочки земной коры

**18.** «Земной корой» мы называем верхнюю поверхностную оболочку земного шара, доступную в настоящее время непосредственному наблюдению и исследованию. В минералогии в настоящее время изучаются главным образом химические процессы, идущие в этой части нашей планеты. Мы не можем переносить целиком полученные здесь результаты в глубокие слои Земли хотя бы потому, что совершенно неясно, является ли внутренняя часть земного шара областью каких бы то ни было химических изменений. Очень возможно, что в ней не идут никакие химические реакции, что в ней установилось термодинамическое равновесие, так как в ней не будет притока и изменения энергии. Допустимо, что внутри земного шара мы имеем *область химического бездействия* или область таких химических реакций, скорость которых чрезвычайно мала и, следовательно, с точки зрения наших обычных представлений совсем не подходит к быстрым химическим изменениям, которые мы привыкли называть химическими процессами. Нечто подобное представляют разреженные газовые слои верхних частей атмосферы Земли или междупланетное пространство.

Но помимо этих, по необходимости гипотетических, соображений мы можем сейчас совершенно точно утверждать, что области земного шара, лежащие глубже доступной непосредственному изучению его поверхностной оболочки, химически – по своему валовому составу – должны отличаться от состава земной коры. Так, прежде всего удельный вес ( $\alpha$ , следовательно, и

химический состав) земного шара иной, около 5,6<sup>1</sup>, чем удельный вес поверхностных слоев, состав которых нам известен, равный 2,6–2,8, в среднем по Вашингтону (1920) – 2,7.

Земля в целом действует как магнит, но это необъяснимо с точки зрения состава ее наружных горных пород. Приходится допустить, что состав ее внутренних слоев иной, вызывающий ее магнитные (ферромагнитные) свойства.

С другой стороны, изучение землетрясений показывает нам с несомненностью, что в земных глубинах вещество находится в физическом и механическом состоянии резко ином, чем то, которое мы наблюдаем кругом нас. Распространение движений, связанных с большими землетрясениями, идет во внутренних частях земного шара совершенно иначе, чем в наружных, – оно встречает в них другое сопротивление. На глубине приблизительно  $\frac{1}{5}$  земного радиуса движения – сотрясения – не распространяются нацело, но часть их отражается от более плотных масс внутренности Земли. Это явление не может быть объяснено изменением пород от давления, а указывает на материальное изменение их состава.

Наконец к тому же самому заключению приводят наблюдения геодезистов над аномалиями тяготения на земной поверхности, В верхнем слое земного шара, на глубине до 122–124 км (по О.А. Баклунду, 1846–1916), распределение масс не однородное, и они находятся в неустойчивом подвижном равновесии. Впервые Пратт (J.H. Pratt, 1809–1871) в 1852 г. высказал предположение, что под возвышенностями (горами, континентами) скопляются более легкие массы, в местах впадин (океаны) более тяжелые. В общем тяжелые и легкие части в земной коре уравниваются друг друга. Это явление было названо *изостазисом* и сейчас может считаться подтверждающимся все более и более значительным количеством фактов. Можно считать, что оно наблюдается только в земной коре: за ее пределами (изостатическая поверхность) слои Земли однородны. Земная кора состоит в разных своих участках из неоднородных по удельному весу оболочек. Ниже в земном шаре идут оболочки, однородные по удельному весу<sup>2</sup>.

Может быть, правильно принять *изостатическую поверхность* за нижнюю границу земной коры, причем необходимо признать, что наши знания уже по отношению к нижним частям земной коры чрезвычайно неясны<sup>3</sup>. Все химические процессы, здесь существующие, имеют совершенно иной характер, чем на земной поверхности, хотя бы потому, что, давление здесь достигает многих тысяч атмосфер.

Ничтожность наших точных знаний об этих областях земной коры делает понятным, почему до сих пор в науке существуют и могут уживаться вмес-

<sup>1</sup> Из наблюдений над тяжестью на разных высотах:

Менденхолл	5,77
Штернек	5,90

Из наблюдений при помощи крутильных весов:

Корню и Байль	5,56
Вильсинг	5,58

<sup>2</sup> Эти представления Пратта надо принять с поправками к ним Эри.

<sup>3</sup> Новые определения Хейфорда и Боуи (Bowie, 1917) дают глубину 95–97 км.

те диаметрально противоположные представления о строении внутреннего ядра земного шара. Внутренность Земли одни считают горячей, расплавленной магмой (например сторонники теории Лапласа), другие – твердой массой. Наконец возможны представления о ней как о массе холодной – может быть, в виде скопления холодных газов (теория Риттера). Между этими крайними течениями есть разнообразные переходы.

Одновременное существование в науке взаимно исключающих представлений ясно указывает нам на степень достоверности наших познаний. Поэтому мы можем оставить в стороне без рассмотрения все части нашей планеты, кроме земной коры.

Замечу, что название «земная кора» тесно связано с одним из представлений о строении Земли, с предположением, что Земля была некогда огненножидкой, затем застывала с поверхности, покрылась «корой», которую мы и изучаем.

Я буду употреблять это слово, не связывая с ним этих представлений, так как уже давно геологи убедились, что в верхних слоях земной поверхности – в земной коре – нет никаких следов этой гипотетической первичной коры нашей планеты<sup>1</sup>.

19. Итак, *земной корой* мы будем называть верхнюю оболочку нашей планеты, резко отличную и по составу, и по физическому состоянию составляющего ее вещества от внутренних ее частей. Принимая ее мощность в 100–125 км, мы видим, что она составляет незначительную часть земного радиуса. В общем эта поверхностная оболочка будет составлять  $1,5-1,9 \cdot 10^{-2}$  часть среднего земного радиуса, т. е. меньше  $\frac{1}{52}$  его части<sup>2</sup>. Если мы примем во внимание газы, сопровождающие Землю в ее вращении, и возьмем максимальную высоту атмосферы в 600 км, то эти числа увеличатся, но не очень значительно. Взятая вместе с такой газовой оболочкой земная кора будет составлять не более  $\frac{1}{10}$  части земного радиуса, колебаться в пределах  $1-1,04 \cdot 10^{-1}$  ее части.

Огромное большинство самых грандиозных явлений геологии далеко не достигает пределов этой оболочки; так, землетрясения вызываются причинами, в крайних и редких случаях происходящими на глубине 60 км, а обычно лишь на глубине до 30 км; еще гораздо ближе к поверхности лежат очаги вулканических извержений; причины, вызывающие образование самых могучих горных цепей, смещение континентов, не идут глубже 50 км, и едва ли можно относить их к явлениям, превышающим 70 км.

Можно без ошибки сказать, что область, подлежащая геологическому изучению, из которой к нам обычно доходят те или иные отголоски происходящих там явлений, не превышает 50–60 км, т. е. не превышает  $7,2-8,6 \cdot 10^{-3}$  земного радиуса в случае принятия во внимание атмосферы и  $7,8-9,4 \cdot 10^{-3}$  его величины в тех случаях, когда мы оставим в стороне газовую оболочку Земли.

Но и из этой области в 50–60 км к нам доходят редкие отголоски, и едва ли мы имеем значительное проникновение вещества с этой глубины на земную поверхность. Может быть, только некоторые газы, как азот,

<sup>1</sup> Сводка о Земле с космографической точки зрения: *H. Jeffreys. The Earth. Its origin, history and physical condition*, С., 1924.

<sup>2</sup> По Хэйфорду (1906), величина земного радиуса колеблется в пределах 6356,87–6378,28 км.

водород или благородные газы, приходят в заметном количестве на земную поверхность из этих глубин<sup>1</sup>.

Для этих глубин мы, несомненно, имеем область не только высокого давления, но и высокой температуры.

**20.** Область земной коры еще больше сократится, если мы остановимся на химических явлениях, составляющих объект минералогии.

Явления, изучаемые в минералогии, едва ли выходят за пределы 20–25 км. Только в этих пределах мы имеем указания на интенсивную циркуляцию вещества и на обмен и перемещение его во время химических процессов; отсюда мы можем изучать продукты природных химических реакций, изучать их строение. Эта область составляет всего около  $3 \cdot 10^{-3}$  части земного радиуса, если мы оставим в стороне атмосферу.

Верхние части атмосферы тоже нам непосредственно недоступны, и из 600 ее километров только нижние 15–20 км (§ 24) могут быть непосредственно изучаемы. Таким образом, вся область непосредственного минералогического исследования составит всего 35–45 км, т.е.  $5 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$  часть земного радиуса. Тонкая пленка нашей планеты, являющаяся непосредственным объектом минералогии, составляет  $\frac{1}{5} - \frac{1}{6}$  часть земной коры, взятой без атмосферы, или  $3 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$  часть ее, взятую с газовой оболочкой.

Даже по отношению к области геологических явлений, т.е. глубины 70 км (§ 19), область минералогических явлений не составляет и половины ее мощности.

**21.** В основе всех явлений, изучаемых в минералогии, должны быть поставлены законы равновесий, которые в яркой форме были выяснены в 1874–1878 гг. американским ученым У. Гиббсом (W. Gibbs, 1839–1903), развившим в оригинальной и удобной для работы форме эту область термодинамики. История минералогии последнего времени представляет постепенное проникновение в нее этих основных идей, лежащих в основе современной физической химии.

Прилагая к минералогии учение о равновесиях, мы выдвигаем неизбежно на первое место изучение ее явлений в связи с параметрами этих равновесий – температурой ( $t$ ) и давлением ( $p$ ), их компонентами (химическим составом –  $k$ ) и фазами – состояниями вещества, участвующего в равновесиях ( $\phi$ ).

Принимая во внимание эти величины –  $t$ ,  $p$ ,  $k$  и  $\phi$ , мы можем, в связи с ними, разбить земную кору на области, ими характеризующиеся, которые мы будем называть *земными оболочками*.

Многие из этих оболочек были установлены много раньше, чем стали применять законы равновесий к явлениям минералогии; они устанавливались чисто эмпирическим путем, и только много позже – целые научные поколения спустя – увидели, что, создавая эти оболочки, в действительности вносили в явления минералогии учение о равновесиях.

Исходя из параметров равновесий – температуры и давления, мы имеем *термодинамические оболочки*, исходя из фаз – состояния вещества, мы выделяем для земной коры *фазовые оболочки*. Менее ясны оболочки, связанные с

<sup>1</sup> Обычно землетрясения наблюдаются с глубин, не превышающих 50–60 км, большей частью в пределах сотен метров и десятков километров (Зибберг, 1923). Но есть указание на более глубокие явления – с 100–200 км (Тернер-Ольдгем, 1926).

химическим составом различных областей земной коры. Однако и здесь мы можем с некоторой степенью достоверности (§ 26) их выделить как *химические оболочки*.

Фазовые, термодинамические и химические оболочки целиком отвечают элементам систем равновесий. Но в земной коре приходится вводить еще такие факторы, которые не являются факторами равновесий, изучаемых в физической химии. Таким фактором является мир организмов, живое вещество, точно так же определяющий области – оболочки – земной коры (*биосфера*) и приводящий к явлениям, подчиняющимся законам равновесия.

**22.** Мы можем говорить об оболочках земной коры, потому что области, находящиеся в особых состояниях температуры, давления, химического состава вещества, его физической фазы, животного и растительного мира, охватывают концентрическими слоями весь земной шар. Каждая оболочка характеризуется определенными минералами, в ней образующимися, и представляет совершенно особую область химических процессов. Минералы, устойчивые в одной области, неустойчивы в другой, и химические элементы, дающие в одной области одни тела, дают в другой совершенно иные соединения. Простой переход – вследствие каких бы то ни было причин – минерала из одной оболочки в другую совершенно неизбежно вызывает в нем изменения и перегруппировки, отвечающие новым условиям его существования.

Эти оболочки не вполне совпадают друг с другом, частью захватывают разные области земной коры. В одной и той же термодинамической оболочке могут находиться несколько фазовых или химических, и, наоборот, в одной и той же фазовой – несколько химических и т.п.

Несмотря, однако, на эти совпадения и на неясность границы между разными оболочками, их различие является чрезвычайно важным, так как: 1) позволяет легко охватывать общие законности минералогии и 2) сразу указывает, что эти законности связаны не с географическим местом, но общи для всей земной коры и связаны с положением изучаемой области от центра нашей планеты. В этом, например, сказывается резкое отличие минералогических законностей от большинства законностей физико-географических.

Не менее важно и то, что мы можем этим путем ввести в наше изучение элемент времени. Оболочки меняются в размерах, смещаются и перемещаются в течение *геологического времени*<sup>1</sup>. Благодаря геологическим процессам, область земной коры (т.е. составляющие ее минералы), находившаяся в одной оболочке, оказывается передвинутой в другую. Эти смещения совершаются медленно, могут быть замечены лишь по прошествии тысячелетий, обычно многих тысячелетий. Однако в геологии мы наблюдаем следы процессов, длившихся десятками миллионов лет, и, очевидно, в ней мы постоянно изучаем перенесения участков земной коры из одной оболочки в другую и соответствующие изменения составляющих их минералов.

Насколько мы можем судить, все эти геологически длительные смещения не выходят за пределы тех 20–25 км, которые определяют земную кору, минералогически изучаемую. В этих пределах помещаются в своей мощности

<sup>1</sup> Геологическое время начинает получать конкретные очертания. Это время – от древнейших слоев археозоя до нашей эпохи. Оно выражается числами в пределах нескольких *миллиардов* лет (порядка  $1,2-1,4-10^9$  лет).

все более или менее измененные осадочные слои, от самых нижних архейских и альгонкских до новейших, собранные на протяжении многих десятков миллионов лет. Они являются результатом накопления осадков, их изменения и их размывания. Отдельные перемещения, шедшие в одном направлении, например отложение осадков или денудация, их смывание, процессы, связанные с поднятием слоев или с их опусканием, редко когда выходят за пределы 5–15 км.

И хотя эти смещения, взятые в сумме, едва ли составляют  $\frac{1}{450}$  часть земного радиуса и с планетной точки зрения мелки и ничтожны, с точки зрения минералогической они огромны, так как целиком совпадают с той частью земной коры, которая может быть минералогически изучаема. Только благодаря им мы имеем минералы из разных глубин – из разных термодинамических оболочек.

**23.** Раньше всего – уже в древние века эллинской цивилизации – были выделены некоторые из *фазовых оболочек*. Они бросались в глаза при самом начале научного охвата нашей планеты, и несомненно, они являются наиболее яркой чертой ее планетного характера. Газовая оболочка – атмосфера, как мы знаем, свойственна не только земле, она наблюдается и на других планетах – на Марсе, Венере и т.д.

Мы можем в основу нашего рассмотрения положить эти фазовые оболочки, тем более что, очевидно, характер всех минералов и характер их образующих реакций будет резко отличаться для газообразного, жидкого и твердого состояния вещества.

Фазовых оболочек мы имеем три – столько же, сколько нам известно физических состояний вещества.

Это будут: 1) верхняя газовая оболочка – *атмосфера*, 2) промежуточная жидкая оболочка – *гидросфера*, 3) нижняя твердая оболочка – *литосфера*.

В пределах этих оболочек мы будем различать термодинамические, химические и биологические оболочки.

**24.** *Атмосферой*, или воздушным океаном, мы называем слой газов, следующую за суточным движением Земли. Очень вероятно, что какой-нибудь верхней границы ее совсем не существует, и что в тонко разреженном виде газы, следующие за суточным движением Земли, незаметно переходят в разреженную среду междупланетного пространства. Есть ряд данных, указывающих на то, что между атмосферами разных планет есть обмен газовыми молекулами.

Наблюдения над метеоритами и «падающими звездами» показывают, что они раскаляются от сопротивления воздуха или фосфоресцируют на средней высоте 120 км, часто 150–200 км, в некоторых случаях больше. Следовательно, даже на этих высотах есть заметные количества газовых частиц. Другие, главным образом оптические, явления атмосферы делают возможным увеличить пределы газов, следующих за суточным движением Земли, до 450–500 км. Изучение северных сияний подымает эту границу свыше 600 км (607 км – по Штёрмеру, 1920). Едва ли можно сомневаться, что некоторые формы вещества, связанного с Землей, идут еще дальше.

Однако нашему точному исследованию доступна и в вопросах минералогии имеет большое значение лишь небольшая по объему часть атмосферы, та ее часть, которая вступает в непосредственные химические взаимодействия с

остальными фазовыми оболочками земной коры. Высота этой доступной нам части атмосферы, несомненно, не превышает 30 км. Возможно, что вещество вышележащих слоев совершенно выходит из общего обмена Земли и никогда не возвращается на земную поверхность. Даже вещество верхних слоев этой 30-километровой оболочки, вероятно, слабо участвует в циркуляции газов.

Главная масса атмосферы – 80% по весу ее – сосредоточена в нижних 10,5 км (тропосфере) и составляет по весу  $1,3-1,6 \cdot 10^{-20}$  той части земной коры, которая имеет значение в минералогических процессах (на глубину 20–25 км). Несомненно, для этих процессов значение атмосферы гораздо больше, чем это можно было бы ждать по тому малому влиянию, какое она имеет на массу Земли. Слой газов первых 10 км от земной поверхности является по весу  $1 \cdot 10^{-50}$  веса Земли. Значение атмосферы еще более увеличивается, благодаря ее составу, богатству свободным кислородом (§ 26).

**25.** В атмосфере мы можем различать *термодинамические и химические* оболочки.

Термодинамических оболочек можно различать по крайней мере две: нижнюю – *тропосферу* высотой в 10,5 км – и верхнюю – *стратосферу*, верхняя граница которой не ясна.

Тропосфера термодинамически принадлежит к одной и той же оболочке, как и верхняя часть гидросферы (§ 27) и литосферы (кора выветривания – § 29). В ней температура и давление те же самые, в каких мы обычно живем. Она находится в тесной зависимости от жидкой и твердой оболочек Земли, и газы, ее составляющие, вертикально постоянно перемещаются вверх и вниз.

Стратосфера не зависит от твердой и жидкой оболочек Земли. Это область свободной атмосферы метеорологов. Она обладает, по-видимому, очень низкой постоянной температурой и очень низким давлением. Давление быстро уменьшается по мере удаления от поверхности – твердой и жидкой – Земли, оно в нижних ее слоях не достигает 100 мм. Температура ее, по-видимому, меняется только в вертикальном направлении, переходя в холодную температуру междупланетного пространства.

Нельзя сомневаться, что эта разреженная область газов – их молекул, ионов и осколков атомов (электронов) – представляет термодинамическую среду, резко отличную от той, которую мы имеем на земной поверхности.

**26.** С химической точки зрения мы имеем в атмосфере несколько – не меньше четырех – различных *химических оболочек*.

В общем химический их состав довольно прост, если взять главные составные их части. Нижняя, наиболее нам известная – наша обычная атмосфера (вся тропосфера) – является *азотной* или *азотно-кислородной* оболочкой. Ее валовой состав, по Ледюку, выразится:

	По весу	По объему
Азот	75,5%	78,06%
Кислород	23,2	21,0
Аргон	1,3	0,93

По весу она захватывает почти целиком все газы атмосферы и простирается до высоты 70–110 км<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Очень возможно, что выше 70 км кислород отходит на задний план и мы имеем чистую азотную оболочку, богатую гелием.

Верхние слои нам только начинают быть известными. По-видимому, мы имеем перерыв в физических свойствах атмосферы, на значение которого обратил внимание Вегенер (A. Wegener, 1911), на высоте 200 км.

Все как будто указывает на то, что на высоте 100–200 км вместо азота преобладает или играет очень видную роль *гелий*. Выше наблюдается *водородная оболочка* (ср. § 33)<sup>1</sup>.

Как меняется ее состав выше, мы не знаем. Эта область явлений только начинает изучаться, и сейчас мы не имеем о ней сколько-нибудь точных и неопровержимых данных.

27. Ниже газообразной оболочки лежит *жидкая оболочка*, та, которая давно нам известна в виде *океанов* и которая получила в последнее время название *гидросферы* (мировой океан). Впервые в конце XVIII столетия граф К. де Флерье (Comte C. Claret de Fleurieu, 1738–1810) выдвинул представление о едином мировом океане, а в XIX столетии Э. Зюсс (E. Suss, 1831–1910) утвердил понятие гидросферы.

В отличие от газообразной оболочки, она не охватывает сплошь весь земной шар. Однако ее характер как оболочки ясен: 1) так как она охватывает большую часть земного шара и 2) она геологически является меняющейся по времени и пространству, местами занимая большую, временами меньшую поверхность земного шара. Возможно, что были геологические эпохи, когда она более приближалась к сплошной оболочке, чем в эпоху, нами переживаемую.

В настоящее время отношение между морем и сушей в среднем для всей земной поверхности может быть выражено как 70,8% моря и 29,2% суши. Но это выражение не дает нам ясного впечатления о характере явления, так как море и суша распределены неравномерно. При нашем обычном делении на южное и северное полушария мы видим еще более резкое преобладание океана в южном полушарии: в северном полушарии водная поверхность занимает 61%, а в южном – 81%. Но и это деление не отвечает всецело действительности; можно разделить Землю на два полушария так, что в одном будет 53% моря, в другом – 91%<sup>2</sup>. Мы видим, таким образом, что всегда поверхность гидросферы больше, чем поверхность суши. Это еще больше подчеркивает значение океанов как водной оболочки планеты.

Этот характер выдерживается и при рассмотрении распределения моря и суши по широтам. Суша преобладает только в одном поясе, между 60–70° с.ш., в то же самое время между 50–60° ю.ш. находится почти сплошь свободная водная поверхность.

В связи с таким распределением суши и моря можно различать океаны (89% поверхности гидросферы) и моря, вдающиеся или окружающие сушу (11% поверхности гидросферы)<sup>3</sup>.

Несомненно, гидросфера на этом не кончается. Она проникает сушу, занимая в ней значительные площади в виде озер, рек, прудов, проникая все по-

<sup>1</sup> Вегенер предполагал новые неизвестные легкие газы в более высоких частях атмосферы.

<sup>2</sup> Ось этого деления не совпадает, конечно, с земной осью. Она выходит на севере на о-в. Дизо около Луары, на юге к востоку от Новой Зеландии (Belot).

Другое деление А. Берга (1916). Один полюс у о-ва Дюме, севернее устья Луары, другой – к востоку от Новой Зеландии: континентальное полушарие 47,5% суши, водное полушарие 88,9% воды (11,1% суши).

<sup>3</sup> По Шокальскому (1917), средиземные моря 9% и крайние моря 2%.

роды в виде грунтовых и артезианских вод. В общем яшдкая вода и в верхней части литосферы играет огромную роль, резко отличая ее от нижних ее частей (§ 29). Но количество всей пресной воды, проникающей сушу, ничтожно по сравнению с весом воды гидросферы. Оно не достигает и  $2 \cdot 10^{-2}\%$ .

Мощность гидросферы около  $3,8 \pm 0,1$  км<sup>1</sup>, причем для разных океанов она выражается (по Шокальскому):

Атлантический	океан	3,86 км
Индийский	»	3,93 »
Тихий	»	4,10 »

Оболочка эта очень неравномерна, что может быть видно из следующих чисел:

Глубины от 0 до 200	м	8,4%	Материковая отмель
200–2000	»	9,3%	Материковый склон
2000–6000	»	80,8%	Ложе мирового океана
6000–10000	»	1,5%	Глубокие впадины

Отсюда мы видим, что глубины от 2 до 6 км занимают 80,8% океанической поверхности, т.е. 57,2% всей поверхности нашей планеты.

Отдельные глубины океана, занимающие небольшие площади, значительно выходят за пределы этих средних глубин, от 2 до 6 км. Самая большая глубина, до сих пор наблюдавшаяся, достигает 9,79 км (на восток от о-ва Минданао, найдена в 1912 г. германским судном «Planet»)².

Гидросфера с термодинамической точки зрения является одной оболочкой; она принадлежит, вместе с тропосферой, к одной и той же верхней термодинамической оболочке, к коре выветривания.

Точно так же к одной оболочке она должна быть отнесена и с химической точки зрения. Это *водная* или *кислородно-водородная* оболочка. Эти два элемента в ней резко преобладают.

Кислород	85,8%	} 96,5% (по Кларку)
Водород	10,7	

Из других элементов только хлор (2,1%) и натрий (1,1%) присутствуют в заметных количествах, хотя в гидросфере сейчас констатировано присутствие более 30 элементов, и вероятно, находится еще до 10 не найденных элементов (всего до 40). Четыре элемента – кислород, водород, хлор и натрий составляют 99,7% по весу гидросферы.

**28.** Твердая оболочка земного шара – *литосфера* – содержит почти все известные нам минералы и является главной областью химических реакций Земли.

К ней принадлежит вся суша, и на ней лежит гидросфера. Она является сплошной оболочкой Земли.

Объем всей суши, поднимающейся от уровня океана, незначителен по сравнению с объемом океана. Объем океана в 12,7 раз больше (по Шокальскому)³

<sup>1</sup> Число, полученное Коссинна (1919), – 3,7 км. Оно близко к исчислению А. Тилло (1889). Меррей (J. Murray, 1841–1914) исчислял ее в 4,0 км, Карстен – в 3,65 км.

<sup>2</sup> Около Курильских островов японцами найдена (1924) глубина в 9,95 км (почти 10 км).

<sup>3</sup> Для определения объема суши Шокальский принял числа Вагнера (1895) для ее средней высоты в 700 м над уровнем океана. В действительности, принимая более вероятное число в 900 м, это отношение будет значительно меньше.

объема этой суши, средняя высота которой равна, по Шокальскому (1917), 900 м.

Вниз граница литосферы едва ли далеко выходит за пределы тех 25 км, которые изучаются в минералогии, так как, по-видимому, мы встречаем ниже ее новую жидкую или полужидкую оболочку, состоящую из расплавленных масс иного состава, так называемую *барисферу* (§ 30).

Неясность наших знаний в этой области заставляет очень осторожно относиться к этим определениям. Практически вошло в употребление определение пределов литосферы 16 км, и эта величина принята для всех исчислений ее химического состава.

В толще 16–25 км для литосферы выражены очень резко и термодинамические, и химические оболочки.

**29.** Литосфера резко распадается на три различные *термодинамические оболочки*.

Верхняя ее часть вместе со всей гидросферой (§ 27) и с тропосферой (§ 25) образует первую (I) термодинамическую оболочку – *кору выветривания*, характеризуемую низкой температурой и низким давлением. Ниже ее лежит вторая (II) термодинамическая оболочка, *область метаморфизма*, характеризующаяся давлением, недостаточным для перевода твердых тел Земли в пластическое состояние, и все повышающейся температурой, достигающей сотен градусов. Ниже идет третья (III) термодинамическая оболочка – *область магматическая* – область высоких температур и высоких давлений.

*Область выветривания*, температура которой лежит в пределах колебаний, наблюдаемых на земной поверхности<sup>1</sup>, характеризуется невысоким давлением. Только в некоторых случаях оно достигает нескольких атмосфер, например на дне гидросферы. Нижнюю границу коры выветривания представляет так называемая *кислородная поверхность*, разделяющая области Земли, где находится и где отсутствует свободный кислород. Пользуясь этим признаком, все значение которого выясняется на каждом шагу при изучении истории минералов, ее пределы можно определить в среднем от 0,5–0,8 км (на суше) до 4–4,5 км (в гидросфере). Мы увидим, что химическая область выветривания резко отличается от всех других областей земной коры, но *она отличается и по физическому состоянию наблюдаемой в ней материи*. Как правильно отметил талантливый, рано умерший австрийский минералог Корню (F. Cornu, 1882–1909), только в этой области находятся коллоидальные системы и аморфные твердые тела. Мы знаем сейчас, что коллоидальные системы являются своеобразными смесями твердых (кристаллических) молекул с жидкими, а аморфные тела образованы тончайшей смесью мелких кристаллических образований<sup>2</sup>. И те, и другие могут существовать лишь в

<sup>1</sup> Максимальная температура, наблюдавшаяся на земной поверхности для воздуха, достигала 69,8°С, минимальная –56,2°С, не считая температур, связанных с процессами других термодинамических оболочек, хотя и наблюдававшихся на земной поверхности, например температура продуктов вулканов или терм.

По Г. Гельману (1925), наибольшая температура почвы (в пустынях) 70°С; наибольшая температура воздуха (внеся все поправки) 55–56°, наименьшая –68°С (может быть, по Вильду, –76° для Верхоянска). Средняя наибольшая годовая 30,8° (Юба, около залива Сомали), самая низкая –20–22° (Антарктика).

<sup>2</sup> Существование однородных аморфных тел, твердых, отличных от кристаллов, все еще не может считаться доказанным.

определенных термодинамических полях с низкой температурой и низким давлением.

Вторая термодинамическая оболочка – *область метаморфизма* – тесно связана с циркуляцией воды. Этим определяется ее нижняя граница: она лежит там, где пластичность вещества недостаточна для превращения всякого твердого тела в текучее, и где в твердом теле могут еще существовать свободные, не заполненные им, пространства. Эта граница проходит на 6–10 км от земной поверхности, причем, судя по работам Ф. Адамса, более вероятно последняя цифра, и может быть даже она должна быть еще увеличена. Температура быстро повышается по мере углубления, и на глубине немногих километров мы имеем дело с температурой выше 100° С. В этой второй термодинамической оболочке мы должны, по-видимому, резко отличать две области – *верхнюю и нижнюю*. Это различие проявляется иногда очень резко. В верхней, которая ближе к коре выветривания, температура не настолько высока, чтобы не могли существовать водные растворы, и в связи с этим мы имеем здесь резкое проявление их свойств. В нижней – свойства обычных водных растворов отходят на второй план<sup>1</sup>.

Уже в этой нижней области мы находимся в области явлений нам чуждых, так как тут химические реакции идут под сильными давлениями. На 1 км давление увеличивается почти на 250 ат, так что на глубине 10 км оно исчисляется в 2500 ат. Одновременно увеличивается температура, и в следующей *магматической оболочке* мы имеем дело с веществом, в значительной мере потерявшим свойства твердого тела, с веществом текучим, может быть полужидким, переполненным газами. И химические, и физические, и механические свойства этих средин являются нам чуждыми и мало известными – мы не имеем достаточного количества данных для конкретных научных заключений.

От этой магматической оболочки мы, по-видимому, непосредственно переходим в нижнюю часть земной коры, может быть, еще более потерявшую свойства твердого тела.

**30.** В тесной связи с этими термодинамическими оболочками литосфера распадается и на три различные *химические оболочки*. К сожалению, эта химическая их характеристика не может быть сделана с большой точностью и определенностью, благодаря современным неполным фактическим данным.

Верхняя химическая оболочка охватывает кору выветривания и верхнюю метаморфическую оболочку. Она характеризуется тем влиянием, какое имеют в ней свободный кислород, вода, соединения углерода. Это область живого вещества и продуктов его изменения. К сожалению, мы не можем для нее дать ясного выражения ее состава в ее химических элементах. По-видимому, ее можно разбить на две химические оболочки, довольно точно совпадающие с корой выветривания и верхней метаморфической оболочкой. *Взятую в целом ее можно назвать осадочной оболочкой*, так как механические и химические осадки водного происхождения играют первенствующую роль в ее строении. Богата O, Si, Al, H, C, Ca...

Вторая промежуточная оболочка захватывает нижнюю часть метаморфической оболочки и верхнюю часть магматической. В ней резко преобладают

---

<sup>1</sup> В связи с этим К. Ван Хайз верхнюю часть называет областью цементации.

(составляют 99% по весу) O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, H. В общем ее состав почти отвечает среднему составу земной коры. Она по весу составляет главную часть массы земной коры; поэтому осадочная оболочка мало сказывается в валовом составе земной коры (на глубину 16 км), который дан ниже (§ 35). *Эту оболочку можно назвать, гранитной*, как это делает из других соображений Дэли. Это название дано по той обычной горной породе – граниту, – состав которой близок к среднему составу земной коры и которая преобладает среди других массивных пород.

Мы имеем, несомненно, ниже ее – в магматической оболочке – третью химическую оболочку, характеризующуюся значительным увеличением количества Mg и Fe, резким уменьшением Si, Al и, должно быть, остальных металлов, характерных для гранитной оболочки. Количество SiO<sub>2</sub> в этой оболочке не превышает 40–45%, тогда как в гранитной оно достигает 60–70%. Состав ее нам точно не известен. Она начинается на глубине 15–20 км. *Эту оболочку, согласно Дэли, можно назвать базальтовой оболочкой* по той породе, базальту, которая является как бы наиболее обычным продуктом отвечающей ей магмы.

Очень возможно, что ниже ее, даже не достигая изостатической поверхности (§ 32), находится химическая область, бедная кислородом и чрезвычайно обогащенная железом (может быть, никелем?) и отчасти магнием, может быть составляющая переход к той металлической оболочке, которая – по некоторым данным – может быть составляет внутренние, ближайшие к земной коре слои нашей планеты. Это так называемая *барисфера* некоторых авторов. Изучение метеоритов и некоторых форм самородных металлов заставляет нас считаться с этой возможностью. Но нельзя считать существование такой оболочки доказанным; оно лишь очень вероятно.

Из высокого удельного веса Земли ясно, что в более глубоких слоях земной коры и ниже изостатической поверхности в земном ядре мы должны встретиться с преобладанием относительно более тяжелых элементов, чем это видим в земной коре (например таких, как железо).

**31.** Нельзя не обратить внимания еще на одно явление, которое тоже проявляется на земной поверхности в виде оболочки, не подходит целиком ни к фазовым, ни к термодинамическим, ни к химическим оболочкам, но тем не менее играет огромную роль в истории земной коры и, в частности, в явлениях, изучаемых в минералогии.

Явлением этим надо считать *живое вещество*<sup>1</sup>. Живое вещество тоже распространено концентрически в земной коре. Область, им занятая, образует в земном шаре оболочку, которую мы называем *биосферой*. Эта биосфера охватывает часть литосферы и атмосферы и всю гидросферу. Термодинамически и химически область ее определяется очень точно: к ней принадлежат первая термодинамическая оболочка (тропосфера, гидросфера, кора выветривания) и три химические оболочки (азотно-кислородная, водная и часть осадочной). Живое вещество имеет огромное значение в химической истории земной коры. На каждом шагу мы будем сталкиваться с его ролью при образовании минералов. Роль эта очень характерна: живое вещество является

---

<sup>1</sup> Под именем живого вещества мы будем подразумевать совокупность живых организмов, сведенных к их весу, составу и энергии.

источником энергии, на счет которой идут природные химические реакции, т.е. образование минералов. Оно собирает энергию солнца и переводит ее в энергию химическую. Оно таким образом является своеобразным носителем и аккумулятором космической энергии. В химических равновесиях, наблюдаемых в природе, в тех случаях, когда оно принимает участие, оно должно стоять совершенно отдельно от других параметров – температуры, давления; оно нередко резко меняет ход химических процессов.

Живое вещество образует тонкие пленки на земной поверхности, нигде не покрывая ее сплошным покровом, но в то же самое время, всюду рассеянное в виде отдельных неделимых и особей, оно стремится захватить все пространство, находясь в непрерывном движении.

Пределы его нахождения постепенно расширяются в связи с ростом, человеческой культуры. Сейчас область, куда достигает живое вещество, хотя бы в единичных представителях, представляет сплошную оболочку, облегающую Землю, мощностью более 40 км, но в этой оболочке главная масса живого вещества сосредоточена в очень узком поясе. В атмосфере только изредка оно подымается выше области распространения пыли над сушей (пылевой атмосферы), т.е. 5 км. В гидросфере главная его масса сосредоточена в верхнем ее слое в 400 м (куда достигает солнечный луч), хотя вся гидросфера пропитана жизнью и является главным ееместилищем. Не будет ошибкой считать всю гидросферу, т.е. водную оболочку, в среднем в 3,7–4 км, за носительницу жизни. В литосфере живое вещество сосредоточено узкой пленкой в немногие метры толщиной, являясь более мощным только в водных бассейнах. Нижняя граница живого (в виде микробов) нам в литосфере неясна.

Таким образом, мы видим чрезвычайную связь живого с гидросферой и вообще с водой. Этому отвечает и состав организмов, заключающих 60–99,7% по весу воды.

**32.** Сводя все вышесказанное, строение земной коры можно выразить, следующей схемой:

Фазовые оболочки	Термодинамические оболочки	Химические оболочки
I. Атмосфера (газообразная) +600 км	1. Стратосфера +10,5 – 600? км	A. Водородная? 200–? км
II. Гидросфера (жидкая) –3,7 км	2а. Тропосфера +10,5 км	B. Гелиевая? 110–220? –200? C. Азотная? 70–110? C. Азотно-кислородная 0–70 км
III. Литосфера (твердая) –16–25 км	2б. Гидросфера –3,7 км 2в. Кора выветривания –0,8 км 3а. Верхняя метаморфическая, до –3–4 км? 3б. Нижняя метаморфическая, до –6,5–10 км?	D. Водная –3,7 км E. Осадочная оболочка (верхняя и нижняя), до –3–4 км? F. Гранитная, до –16 км?
IV. Магмосфера (жидкая?) Изостатическая поверхность 100–125 км?	4. Магматическая – до –16–25 км?	G. Базальтовая H. Металлическая?

33. Деление земной коры на ряд оболочек проникло в науку медленно и одновременно с разных сторон. Трудно сейчас сказать, кто первый дал ясное представление об этом явлении. Несомненно, в физической географии и геологии была раньше всего, еще в древности, выделена газовая оболочка атмосферы. Уже ученые первой половины XIX столетия, такие как Филлипс (W. Phillips, 1773–1828), Де ля Беш (H. De la Beche, 1796–1885), фон Гумбольдт (A. v. Humboldt, 1769–1859), Эли де Бомон (J. Elie de Beaumont, 1798–1874), имели ясное понятие о гидросфере и литосфере, хотя названия такого и не употребляли. Названия «гидросфера» и «литосфера» даны Э. Зюссом и вошли в жизнь после выхода его «*Antlitz der Erde*». Однако отдельные ученые XVIII века, например Бюффон, имели очень яркое представление о сути наблюдаемого явления. Стратосфера и тропосфера выделены лишь в XX веке, и наиболее полно явления эти выражены Вегенером и затем Джинсом. В минералогии почти одновременно высказаны аналогичные идеи Л. Де Лонэ, И. Лукашевичем, К. Ван Хайзом, Ф. Кларком и др. Независимо от них, еще в самом начале 1890-х годов, те же идеи введены и мною в преподавание минералогии Московского университета.

Главнейшая литература, где можно найти дальнейшие указания: *C. Van Hise. Treatise on metamorphism*, Wash., 1904 (Monographs of U. S. Geol. Survey); *F. Clarke. Data of geochemistry*, 4 ed., Wash., 1920 (в Bulletin of U. S. Geol. Survey); *В. Вернадский. Опыт описательной минералогии*, I–II, 1908–1914 [Избр. соч., II, 1955; III, 1959]; *R.A. Daly. Igneous rocks and their origin*, N. Y., 1914 (новая работа Дэли, сводящая его прежние работы, выходит в 1920–1921 гг. русский перевод); *E. Suess. Antlitz d. Erde*, I–IV, Wien, 1882–1910 (французский перевод E. de Margerie с дополнениями: *La face de la terre*, I–III, P., 1897–1918).

Хорошие указания дают современные курсы геологии, такие как например: *E. Haug. Traité de géologie*, I, 2 éd., P., 1915 (есть русский перевод первого тома с дополнениями акад. А. П. Павлова, М., 1916; 2-е изд., 1922); *L. Pirsson and C. Schuchert. A textbook of geology*, I–II, № 4, 1915; 2 ed., 1924.

Работы Гиббса (§ 19). См. *W. Gibbs. Scientific works*, I–II, 1909. Первоначально напечатаны в «*Transactions of Connecticut Academy of Science*».

Для атмосферы см. *A. Wegener. Thermodynamik d. Atmosphaere*, 1913; *его же. Physikalische Zeitschrift*, XII, B., 1912, с. 170 и сл.; *А. Клоссовский. Основы метеорологии*, I, Одесса, 1910; *W. Trabert. Lehrbuch d. kosmischen Physik*, Lpz., 1911.

Для гидросферы см. *O. Krümmel. Handbuch d. Oceanographie*, I, Lpz., 1907–1911; *L. Hjort and J. Murray. The depth of the Sea*, Lond., 1913; *Ю. Шокальский. Океанография*, Пг., 1917. Для гидросферы новые данные: *Kossinna. Die Tiefen d. Weltmeeres*, Veroffentl. d. Inst. f. Meereskunde, N. F., 9, B., 1921.

Работы *F. Cornu* (§29) см. *Centralbl. f. Min.*, 1909, с. 324; *Zschr. prakt. Geol.*, 1909, с. 81 – прерваны смертью.

Об изостазисе еще: *A. Born. Isostasis u. Schwermessung, Ihre Bedeutung f. geolog. Vorg.*, Fr., 1923; *Nölike. Geotektonische Hypothesen*. Lpz., 1925.

О делениях земной коры: *S. v. Bubnoff. Die Gliederung d. Erdrinde*, B., 1923.

Из общих обзоров о землетрясениях: *A. Sieberg (u. B. Guttenberg)*. Geologische physikalische u. angewandte Erdbebenkunde, I, 1923; *R. Oldham*. Quart. Journ. of Geol. Soc., 82, Lond., 1926, с. 67;

*A. Holmes*. Geol. Magazine, (7), 1, Lond., 1926. Общий обзор Journ. Washington Acad. Sci., 1926, с. 233.

О гелиевой оболочке: *C. Störmer*. Geofys. Publikationer, I, 5, Kr., 1921 – ср. § 250.

Об оболочках земной коры в новом освещении см.: *W. Vefnadsky*. La géochimie, P., 1924, с. 64 и сл. [Избр. соч., I, 1954, с. 61];

*B. Вернадский*. Биосфера, Л., 1926, с. 86 (НХТИ).

О стеклянной оболочке: *R. Daly*. Amer. Journ. Sci., (5), 5, N. H., 1923, с. 358 и сл.

## 2. Химический состав земной коры и ее оболочек

**34.** Основным фактором среды, обуславливающим химические реакции, в ней происходящие, является, конечно, ее *химический состав*. Определение состава гидросферы теоретически не вызывает больших затруднений, так как она и химически и термодинамически представляет единое целое. Уже труднее определять состав атмосферы, где мы можем это сделать только для тропосферы.

Гораздо труднее определить состав литосферы ввиду того, что она распадается на ряд термодинамических и химических оболочек, далеко не всегда совпадающих друг с другом (§ 32). В сущности мы знаем главным образом состав гранитной ее оболочки и берем его с некоторыми поправками как средний состав литосферы (до глубины 16 км<sup>1</sup>). Ибо, если предполагать гранитную оболочку распространенной на 16 км, то ее вес будет резко преобладать над весом гидросферы, тропосферы и осадочной оболочки, и потому внесение состава этих последних очень мало меняет полученные средние числа для всей коры.

Постоянство химического состава гидросферы выяснилось в XIX столетии после работ датского ученого И. Форхгаммера (*J. Forchhammer*, 1794–1865), доказавшего, что отношения между компонентами солевого состава в морской воде остаются почти неизменными и не зависят от того, где мы берем воду. Меняется лишь концентрация морской воды. *Благодаря этому возможно вычислить не только состав гидросферы, но, зная ее вес, также и количество захваченных гидросферой химических элементов*. Точно так же можно было вычислить состав и вес тропосферы, составляющей по весу  $\frac{4}{5}$  атмосферы. Зная вес всей земной коры, можно было определить процентный состав гидросферы и тропосферы по отношению к изучаемой части земной коры (16 км).

Гораздо труднее вычислить состав литосферы. Здесь мы встречаемся с разными породами, часто весьма различного химического состава, например на земной поверхности кругом нас наблюдаются известняки –  $\text{CaCO}_3$ , песча-

---

<sup>1</sup> Эти 16 км приблизительно отвечают всей совокупности слоев, нами реально наблюдаемых, т.е. минералогически непосредственно доступных. Мощность этих слоев в действительности больше (20–25 км, см. § 20). Цифра 16 получена потому, что американские и английские ученые относили все свои исчисления к другим мерам – 10 милям, приблизительно равным 16 км.

ники –  $\text{SiO}_2$ , глины –  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и т.д. Их мощность и распространение в разных местах различны. И в одной и той же местности в вертикальном ее разрезе они сменяют друг друга. Вместе с ними наблюдаются нередко проникающие их массивные породы очень различного состава. На земную поверхность выступают и метаморфические, и вулканические, и плутонические породы.

Таким образом, для того чтобы выявить химический состав литосферы, надо для каждой площади земной поверхности знать: 1) геологическое и петрографическое строение данного участка земной коры до глубины 16 км и 2) химический состав слагающих его пород. Затем, суммируя полученные результаты, взять ту среднюю величину, которая отвечает среднему химическому составу литосферы.

Очевидно, такая задача может быть сделана только вековой долгой работой поколений ученых, и она может быть воспроизведена только в том случае, если возможно подметить правильности в строении разных участков земной коры. Это, действительно, было подмечено, и на этом основании можно было составить таблицу валового химического состава земной коры, имеющую огромное значение не только в минералогии, но в геологии и геохимии.

Таблица, помещенная в § 35, была достигнута вековой работой. Первые числа для немногих элементов были получены У. Филлипсом в 1817 г., затем улучшены в 1830-х годах Де ля Бешем, в 1840-х годах Эли де Бомоном и, наконец, в 1880-х годах сведены воедино американцем Ф. Кларком и позже в 1890-х – норвежским ученым И. Фохтом. Особенно велика заслуга Ф. Кларка, систематически направившего для исчисления этой таблицы работу химической лаборатории Геологического комитета Соединенных Штатов в Вашингтоне. В основу ее положено *несколько тысяч* полных химических анализов. Приведенная в § 35 таблица изменена, дополнена и исправлена на основании всей совокупности новых данных и отличается поэтому от последних исчислений Кларка, сделанных в 1920 г. Числа Кларка подвергнуты критическому пересмотру<sup>1</sup>.

Мы сейчас можем считать эту таблицу в значительной мере проверенной эмпирически, благодаря росту нашего знания. За 30 с лишком лет, после первой таблицы Кларка 1889 г., она постепенно исправлялась, и новые исправления для наилучше изученных элементов давали все меньшие и меньшие для нее изменения. Но она получила и другие проверки. Оказалось, что независимые исчисления, исходившие из значительных участков земной коры (например значительных частей Великобритании, Западной Европы, Северо-Американских Соединенных Штатов), давали числа для среднего состава литосферы, колебания которых не меняют, общей картины. Здесь повторилось то же явление, какое наблюдается для состава тропосферы или гидросферы. Состав воздуха, где бы он ни был взят, в общем дает одни и те же количественные отношения для химических элементов. Состав воды разных океанов и разных глубин оказывается и качественно, и количественно неизменным. Точно так же и качественно, и количественно близок состав участков литосферы, взят ли он в Европе или в Америке. Но здесь колебания больше, так как в некоторых участках (например на островах среди океана) больше сказыва-

---

<sup>1</sup> См. литературные данные – § 49 и дополнения.

ется влияние глубинных слоев земной коры, как это показывают вычисления Г. Вашингтона (1920). Однако в общем можно думать, что полученные сейчас числа, неизбежно все еще очень неполные благодаря огромной недостаточности нашего геологического знания, едва ли очень сильно изменятся при дальнейшем их исправлении.

**35. Таблица валового элементарного химического состава земной коры<sup>1</sup> на глубину до 16 км**

Элементы		Атомное число	Атомный вес	% литосферы (93% земной коры)	% гидросферы (7% земной коры)	% тропосферы (0,03% земной коры)	% земной коры	Декада для земной коры
*1.	Аргон N	7	14,01	—	0,37	75,7	$4 \cdot 10^{-2}$	VI
2.	Актиний Ac	89	226	—	—	—	—	X
*3.	Алюминий Al	13	27,1	7,85	$x \cdot 10^{-5}$	—	7,27	II
4.	Аргон Ar	18	39,88	—	—	$9 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$	VI
*5.	Барий Ba	56	137,37	—	—	—	$8 \cdot 10^{-2}$	IV
6.	Бериллий Be	4	9,1	—	—	—	$x \cdot 10^{-3}$	V
7.	Бор B	5	11,0	—	$2 \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-2}$	IV
8.	Бром Br	35	79,92	—	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—	$1 \cdot 10^{-2}$	IV
9.	Ванадий V	23	51,0	—	—	—	$x \cdot 10^{-2}$	IV
10.	Висмут Bi	83	209,02	—	—	—	$x \cdot 10^{-6}$	VIII
11.	Водород H	1	1,008	0,22?	10,67	—	1,0	II
12.	Вольфрам W	74	184,0	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	VI
13.	Гадолиний Gd	64	157,3	—	—	—	—	VIII
14.	Галлий Ga	31	69,9	—	—	—	—	IX
15.	Гелий He	2	4,0	—	—	$n \cdot 10^{-6}$	—	IX
16.	Германий Ge	32	72,5	—	—	—	—	IX
17.	Диспрозий Dy	66	162,5	—	—	—	—	VIII
18.	Европий Eu	63	152,0	—	—	—	—	IX
19.	Железо Fe	26	55,84	4,50	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	4,16	II
20.	Золото Au	79	197,2	—	$1,2 \cdot 10^{-5}$	—	$5 \cdot 10^{-7}$	IX
21.	Индий In	49	114,8	—	—	—	—	IX
22.	Иридий Ir	77	193,1	—	—	—	—	X
23.	Иттербий Yb	70	173,5	—	—	—	—	IX
24.	Иттрий Y	39	88,7	—	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	V
25.	Иод J	53	126,92	—	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	VI
26.	Кадмий Cd	48	112,40	—	—	—	$x \cdot 10^{-4}$	VI
27.	Калий K	19	39,10	2,46	$4 \cdot 10^{-2}$	—	2,27	II
28.	Кальций Ca	20	40,07	3,47	$5 \cdot 10^{-2}$	—	3,20	II
29.	Кельтий <sup>2</sup> Cf[Hf]	72	(178)	—	—	—	—	X

<sup>1</sup> В этой таблице для каждого атомного числа указан только один самый обычный изотоп; атомный вес взят средний, наблюдаемый для обычного природного нахождения элемента.

<sup>2</sup> [В настоящее время – гафний (Hf)].

Элементы		Атомное число	Атомный вес	% литосферы (93% земной коры)	% гидросфе- ры (7% земной коры)	% тропосферы (0,03% земной коры)	% земной коры	Декада для зем- ной коры
30. Кислород	O	8	16,0	47,33	85,8	–	49,66	I
31. Кобальт	Co	27	58,97	–	–	–	$x \cdot 10^{-3}$	V
32. Кремний	Si	14	28,3	27,74	$n \cdot 10^{-4}$	–	25,69	I
33. Криптон	Kr	36	82,92	–	–	$1,4 \cdot 10^{-5}$	–	X
34. Ксенон	Xe	54	130,2	–	–	$2,6 \cdot 10^{-6}$	–	X
35. Лантан	La	57	139,0	–	–	–	$x \cdot 10^{-4}$	VI
36. Литий	Li	3	6,94	–	$6 \cdot 10^{-6}$	–	$1 \cdot 10^{-2}$	IV
37. Лютеций	Lu	71	175,0	–	–	–	–	X
38. Магний	Mg	12	24,32	2,24	$1,4 \cdot 10^{-1}$	–	2,07	II
*39. Марганец	Mn	25	54,93	–	–	–	$9 \cdot 10^{-2}$	IV
40. Молибден	Mo	42	96,0	–	–	–	$x \cdot 10^{-4}$	VI
41. Мышьяк	As	33	74,96	–	$1 \cdot 10^{-6}$	–	$x \cdot 10^{-4}$	VI
42. Медь	Cu	29	63,57	–	$x \cdot 10^{-6}$	–	$1 \cdot 10^{-2}$	IV
*43. Натрий	Na	11	23,00	2,46	1,14	–	2,35	II
44. Неодимий	Nb	60	144,3	–	–	–	$x \cdot 10^{-5}$	VII
45. Неон	Ne	10	20,0	–	–	$1,2 \cdot 10^{-3}$	–	X
46. Никель	Ni	28	58,68	–	–	–	$x \cdot 10^{-2}$	IV
47. Ниобий	Nb	41	93,5	–	–	–	–	VII
48. Нитон <sup>1</sup>	Nt	86	222,0	–	–	–	–	X
49. Олово	Sn	50	118,7	–	–	–	$x \cdot 10^{-3}$	V
50. Осмий	Os	76	190,9	–	–	–	–	X
51. Палладий	Pd	46	106,7	–	–	–	–	IX
52. Платина	Pt	78	195,2	–	–	–	$x \cdot 10^{-7}$	IX
53. Полоний	Po	84	(210,0)	–	–	–	–	X
54. Празеодимий	Pr	59	140,9	–	–	–	$x \cdot 10^{-6}$	VIII
55. Протактиний	Pa	91	(230)	–	–	–	–	X
56. Радий	Ra	88	226,0	–	–	–	$n \cdot 10^{-10}$	XII <sup>2</sup>
57. Родий	Rh	45	102,9	–	–	–	–	X
58. Ртуть	Hg	80	200,6	–	–	–	$x \cdot 10^{-5}$	VII
*59. Рубидий	Rb	37	85,45	–	$1,5 \cdot 10^{-3}$	–	$5 \cdot 10^{-2}$	IV
60. Рутений	Ru	44	101,7	–	–	–	–	X
61. Самарий	Sm	62	150,4	–	–	–	$x \cdot 10^{-5}$	VII
62. Свинец	Pb	82	207,20	–	–	–	$2 \cdot 10^{-3}$	V
63. Селен	Se	34	79,2	–	–	–	$x \cdot 10^{-6}$	VIII

<sup>1</sup> [В настоящее время – радон (Rn)].<sup>2</sup> См. § 37.

Элементы		Атомное число	Атомный вес	% литосферы (93% земной коры)	% гидросфе- ры (7% земной коры)	% тропосферы (0,03% земной коры)	% земной коры	Декада для зем- ной коры
*64. Сера	S	16	32,06	—	$9 \cdot 10^{-2}$	—	$1,5 \cdot 10^{-1}$	III
65. Серебро	Ag	47	107,88	—	$1 \cdot 10^{-4?}$	—	$1 \cdot 10^{-5}$	VII
66. Скандий	Sc	21	45,1	—	—	—	$x \cdot 10^{-6}$	IX
*67. Стронций	Sr	38	87,63	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	IV
68. Сурьма	Sb	51	120,2	—	—	—	$x \cdot 10^{-5}$	VII
69. Таллий	Tl	81	204,0	—	—	—	$x \cdot 10^{-5}$	VIII
70. Тантал	Ta	73	181,5	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	VI
71. Теллур	Te	52	127,5	—	—	—	$1 \cdot 10^{-6}$	VIII
72. Тербий	Tb	65	159,2	—	—	—	—	X
*73. Титан	Ti	22	48,1	—	—	—	$6 \cdot 10^{-1}$	III
74. Торий	Th	90	232,15	—	—	—	$x \cdot 10^{-4}$	VI
75. Тулий	Tu	69	168,5	—	—	—	—	X
*76. Углерод	C	6	12,00	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	$4 \cdot 10^{-1}$	III
77. Уран	U	92	238,2	—	—	—	$x \cdot 10^{-2}$	IV–V
		15	31,04	0,12	$x \cdot 10^{-4}$	—	$x \cdot 10^{-3}$	
*78. Фосфор	P				$x \cdot 10^{-5}$	—	$1,5 \cdot 10^{-1}$	III
*79. Фтор	F	9	19,0	—	$3 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-1}$	III
*80. Хлор	Cl	17	35,00	$6 \cdot 10^{-2}$	2,07	—	$2 \cdot 10^{-1}$	III
81. [Гольмий]	Ho	67	163,5	—	—	—	—	X
82. Хром	Cr	24	52,0	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	IV
83. Цезий	Cs	55	132,81	—	—	—	$x \cdot 10^{-3}$	V
84. Церий	Ce	58	140,25	—	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	V
85. Цинк	Zn	30	65,37	$x \cdot 10^{-6}$	—	—	$4 \cdot 10^{-2}$	IV
86. Цирконий	Zr	40	90,6	—	—	—	$3 \cdot 10^{-2}$	IV
87. Эрбий	Er	68	167,7	—	—	—	—	VIII <sup>1</sup>

*Примечание к § 35.* Эта таблица приноровлена так, что количество всех элементов исчисляется равным 100,00, причем, согласно Кларку, количество 63 элементов более редких, за исключением 20 более обычных, принято равным 0,5%. Эти 20 обозначены звездочкой. Буквой *x* в дробях обозначены числа, превышающие 1, но точно не известные. В X группе находятся многие элементы, распространение которых не известно. Все определения состава гидросферы требуют поправки на состав проникающего их живого вещества, не принятого во внимание.

<sup>1</sup> См. дополнения к § 35 и 36 – числа Кларка 1924 г.

36. Как уже указано (§ 34), значение этой таблицы для литосферы, а следовательно, для всей коры, основывается на эмпирических данных, указывающих на неизменность состава земной коры в самых различных ее участках.

Эта неизменность является результатом двух обстоятельств:

1) Всюду на некоторой различной, в общем не очень большой, глубине мы встречаем одну и ту же свиту горных пород – гранитов и гнейсов, приближающихся по своему составу к обычному граниту. В таком смысле гранитная оболочка не является только теоретическим представлением, но отвечает реально наблюдаемым фактам.

2) Исходя из этих наблюдений, мы предполагаем, что эта гранитная оболочка продолжается и дальше на глубину до 16 км. Признаки ее заметного замещения другими более основными (базальтовыми) породами существуют, но мы не вводим на это поправки в числа, так как базальтовые породы, по видимому, сильно развиты только глубже 16 км. Эти массивные, следовательно главным образом гранитные, породы составляют преобладающую по весу часть земной коры, и их состав в общем будет отвечать ее среднему составу. По исчислению Кларка они составляют 95% по весу всей земной коры, и очевидно влияние остальных 5 %, к тому же более легких (осадочных и метаморфических), пород сказывается относительно мало.

Пользуясь эмпирическими данными, можно вычислить средний состав массивных пород. Это было сделано Ф. Кларком в последнее время на основании более новых данных Г. Вашингтоном (1920). Вашингтон воспользовался имеющимися 8602 анализами всех известных массивных горных пород, из которых он использовал 5179. В совместной новой переработке Кларк и Вашингтон дали (1922) следующие числа:

SiO <sub>2</sub>	59,12	TiO <sub>2</sub>	1,050	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,34	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,299	NiO	0,025
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	MnO	0,124	BaO	0,055
FeO	3,80	CO <sub>2</sub>	0,101	SrO	0,022
MgO	3,49	ZrO <sub>2</sub>	0,039	Li <sub>2</sub> O	0,008
CaO	5,08	S	0,052	Cu	0,010
Na <sub>2</sub> O	3,84	Cl	0,048	Zn	0,004
K <sub>2</sub> O	3,13	F	0,030	Pb	0,02
H <sub>2</sub> O	1,14	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,055		

Легко убедиться в ее близости к числам таблицы § 35<sup>1</sup>.

37. Таблица § 35 может быть приведена в более удобный вид, если расположить элементы по *декадам*, т.е. по рядам, приблизительно в 10 раз отличающимся по распространенности. Эти декады для всей земной коры указаны в таблице § 35 римскими цифрами в последнем столбце.

Распределяя элементы по декадам, можно расположить их приблизительно в порядке их относительной распространенности в пределах каждой декады:

<sup>1</sup> Нельзя не отметить, что все же в этих анализах, а следовательно и в принимаемом нами составе земной коры, сказывается не только для земной коры, но и для массивных пород влияние базальтической оболочки Г. В действительности состав чистой гранитной оболочки будет несколько иной.

**Распространенность химических элементов в земной коре  
(в % веса, по декадам)**

Декады	Весовые %	Элементы	
I	100–10	O, Si	2 эл.
II	10–10 <sup>0</sup>	Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H	7 »
III	10 <sup>0</sup> –10 <sup>-1</sup>	Ti, C, Cl, S, P, F	6 »
IV	10 <sup>-1</sup> –10 <sup>-2</sup>	Mn, Rb, N, Ba, Zn, Zr, Sr, Li, V, Br, Си, Ni, B, Cr	14 »
V	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-3</sup>	Sn, Th, U, Cs, Be, Pb, Ce, Co, Y	9 »
VI	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-4</sup>	As, Ta, Ar, W, J, Cd	6 »
VII	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-5</sup>	Mo, La, Sb, Nd, Nb, Ag	6 »
VIII	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-6</sup>	Se, Pr, TI, Hg, Te, Bi	6 »
IX	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-7</sup>	Au, Ge, In, Er, Pt, Pd, Ga, Sc, He	9 »
X	10 <sup>-7</sup> и меньше	Yb, Rh, Kr, Eu, Ir, Os, Ru, Gd, Sm, Tb, Tu, Dy, Ho, Lu, Hf, Ra, Xe, Ne, Po, Pa, Ac, Rh	22 »

Поправки к таблице – см. дополнения.

**38.** В этой таблице в литосфере не принято во внимание различие в химическом составе осадочной области Е (см. § 32), совпадающей с термодинамической оболочкой 2в (корой выветривания). Хотя эта область составляет очень небольшую часть доступной нашему изучению земной коры (не более 5%), она химически резко отличается от того среднего состава литосферы, который здесь приведен (главным образом для оболочки F)<sup>1</sup>. К сожалению, сейчас очень трудно дать о ней представление по отношению ко всем химическим элементам, так как минералогия и химия оболочки Е чрезвычайно мало изучены. Можно лишь указать, что для нее мы имеем по отношению к главным элементам состав, стоящий между гидросферой и теми числами для литосферы, которые даны в таблице § 35.

Состав этой осадочной оболочки для главных химических элементов можно представить из следующей таблицы среднего валового состава 676 осадочных пород, данного Кларком (4% «сланцев», 0,75% песчаников, 0,25% известняков):

SiO <sub>2</sub>	58,71%	K <sub>2</sub> O	2,80%	Cl	0,01%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,11%	FeO	0,54	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%
CaO	5,46	MgO	2,55	TiO <sub>2</sub>	0,56
Na <sub>2</sub> O	2,91	H <sub>2</sub> O	4,30	CO <sub>2</sub>	4,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	SO <sub>3</sub>	0,52		

Несомненно, в этой форме мы имеем только первое приближение, так как в этой оболочке сконцентрированы и некоторые другие химические элементы как, например, Ba, Sr, F, C, которые не приняты во внимание<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> По Кларку и Вашингтону (1921), 5% осадочных пород (3,67 по Ван Хайзу, 1904) в земной коре мощностью 16 км дали бы при полном покрытии земной поверхности оболочку почти в 1 км.

<sup>2</sup> Эти числа Кларка вызывают сомнения. Для сравнения можно привести наблюдения В.Н. Чирвинского (1917) осадочных пород для Киева, основанные на точных данных: O – 52,11%; Si – 35,91; Al – 3,00; Fe – 2,15; Ca – 3,43; Mg – 0,36; Na – 0,10; K – 0,28; H – 0,39; Ti – 0,26; P – 0,09; S – 0,43; Cl – сл.; C – 1,08 = 99,89. Мощность 380 м.

**39.** Мы должны помнить, что эти числа дают понятие не о чистых химических элементах. Если считать изотопы, количество химических элементов значительно превышает те 87 элементов, которые мы наблюдаем в природе. Очень многие из них являются сложными телами, состоящими из смеси изотопических элементов.

Мы имеем сейчас три разных способа выявления изотопических элементов: 1) непосредственное изучение образования их во время радиоактивного распада элементов ряда урана и тория; U, Th, Pa, Po, Rn, Ra всегда в природе являются сложными смесями изотопов (см. ниже № 84–92); 2) изучение положительно заряженных частиц в газообразном состоянии (метод Томсона и Астона) в магнитном поле; 3) разрушение, атомов химических элементов под влиянием их бомбардировки быстро движущимися  $\alpha$ -частицами (Резерфорд).

Все эти явления имеют место не только в наших лабораториях, но наблюдаются в природе. Наши знания могут быть сведены в таблицу земных изотопов<sup>1</sup>.

**Таблица изотопов**

Атомное число	Атомный вес изотопов	Количество вероятных изотопов	Количество установленных изотопов
3	Li 6, 7	2	9
4	B 10, 11	2	2
10	Ne 20, 22, (21?)	3	2
12	Mg 24, 25, 26 .	3	0
14	Si 28, 29 (30?)	3	2
17	Cl 35, 37 (39?)	3	2
18	Ar 40, 36	2	2
19	K 39, 41	2	2
28	Nr 60 (58) (56)	3	1
35	Br 79, 81 .	2	2
36	Kr 84, 86, 82, 83, 80, 78	6	6
37	Rb 85, 87?	2	1
54	Xe 129, 131, 132, 134, 136 (128, 130?)	7	5
80	Hg 202, 204 (197–200)	4	2
81	Tl 204, AcC'' 206, ThC'' 208, RaC'' 210	4	4
82	Pb 207,2, RaG 206, AcD 206, ThD 208, RaD 210, AcB 210, ThB 212, RaB 214	8	7
83	Bi 208, RaE 210, AcC 210, ThC 212, RaC 214	5	4
84	Po 210, AcC' 210, ThC' 212, RaC' 214, AcA 214, ThA 216, RaA 218	7	7
86	Rn 222, AcEm 218, ThEm 220	3	3

<sup>1</sup> Для тех элементов, для которых атомный вес не представляет целых чисел, мы имеем смесь изотопов, например Tl, Pb и т.д.

Атомное число	Атомный вес изотопов	Количество вероятных изотопов	Количество установленных изотопов
88	Ra 226, AcX 222, ThX 224, MsTh <sub>1</sub> 228	4	4
89	Ac 226, MsTh <sub>2</sub> 228	2	2
90	Th 232,15, RdAc 226, RdTh 228, Io 230, UY 230, UX <sub>1</sub> 234	6	5
91	Pa 231, UX <sub>2</sub> 234, UZ 236	3	3
92	U <sub>I</sub> 238,2, U <sub>II</sub> 234	2	2
		85	77

Из этой таблицы мы видим, что из 87 атомных чисел, нам теперь известных, для 24 (т.е. 27,4%) мы уже знаем изотопы. Но это только начало, так как работа здесь в полном разгаре, и надо думать, что это число быстро увеличится<sup>1</sup>. Считая ныне известные элементы, мы сейчас знаем 138–147 химических элементов<sup>2</sup>, вместо тех 87, с которыми мы обычно имеем дело.

Отдельные изотопы одного и того же атомного числа различно распространены в земной коре, и, очевидно, минералог должен принимать это во внимание при изучении химически чистого элемента. Мы знаем уже теперь, что химически чистый свинец, выделенный из обычной свинцовой руды – свинцового блеска, имеет другой атомный вес, т.е. представляет другую смесь изотопов, отвечающих атомному числу № 82, чем химически чистый свинец, выделенный из минерала ториянита. Атомный вес первого равен 207,20–207,15, второго – 207,7–207,9. И их распространение в природе различно.

Несомненно, в ближайшем будущем эти и близкие вопросы приобретут в минералогии огромное значение, но сейчас мы имеем в этой области чрезвычайно мало точных данных. Работа здесь только что начинается.

Но все же мы должны помнить, что таблица распространенности химических элементов дает представление только о распространенности в земной коре родов материи, отвечающей различным атомным числам, а не чистым элементам. Распространение химических элементов, т.е. всех отвечающих этим атомным числам изотопов, дало бы во многом совершенно иную картину, если бы мы только могли ее получить.

Для изучения распространения изотопов приобретает особое значение изучение не весового количества того или иного элемента (изотопа) в земной коре, а количество его атомов. А. Е. Ферсман (1912) попытался дать такую таблицу, исходя из обычных атомных весов. Эта таблица приобретет особое значение, когда будут известны количества изотопов<sup>3</sup>.

**40.** С минералогической точки зрения достаточно остановиться на атомных числах уже потому, что с химической точки зрения изотопы одного и того же атомного числа не различимы, следовательно, во время изучаемых

<sup>1</sup> Так, уже сейчас Гаркинс (W. Harlins, 1921) указывает для железа изотопы 56 54? 52? Эти указания требуют проверки.

<sup>2</sup> А принимая количество атомных чисел, несомненно существующих, – 143–152.

<sup>3</sup> См. дополнения.

в минералогии естественных химических процессов их разделения происходить не будет.

Рассматривая таблицы распространения химических элементов, мы видим, что немногие химические элементы являются резко преобладающими над всеми остальными. Элементы первой декады:

	Атомн. вес	Атомн. число
O	16	8
Si	28,29	14

составляют по весу 75,2% всей земной коры. Нельзя не отметить, что такое распространение кислорода и кремния отнюдь не имеет аналогий в известной нам картине нахождения этих элементов в звездных мирах или на Солнце. Там и кислород, и кремний отходят на второй план по сравнению, например, с H, Fe, He, Ca, Na. Иную картину дает и изучение достигающих Земли космических тел – метеоритов, по крайней мере железных (§ 43), и космической пыли. По-видимому, и для нашей планеты кислород и кремний характеризуют не химический элементарный состав Земли, а состав земной коры. И здесь мы видим ясное уменьшение их значения для глубинной оболочки G (базальтической)<sup>1</sup>. Ниже ее идут слои, богатые железом, и, по-видимому, еще более бедные кремнием и кислородом.

Еще более резко сказывается такой поверхностный характер явлений для следующего по распространенности элемента – *алюминия* (атомный вес 27,1, атомное число 13). Кислород, кремний, алюминий характерны для земной коры и, вместе взятые, составляют по весу 82,65%, т.е. более  $\frac{5}{6}$  всей земной коры. Эти три элемента находятся здесь в соединениях типа:

$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{SiO}_5$	окислы
$p\text{MO}q\text{SiO}_2$	простые силикаты
$\text{MAl}_2\text{O}_4$	шпинели
$p\text{MO}q\text{Al}_2\text{O}_3r\text{SiO}_2$	сложные силикаты

(где M – разнообразные металлы – Fe, Mg, Ca, K, Na, также H и т.д.). Эти четыре группы тел составляют, вероятно, много более  $\frac{9}{10}$  по весу земной коры и химически характеризуют ту среду, в которой идет образование минералов.

Но и это явление не является свойством химического состава нашей планеты, но лишь свойством земной коры.

**41.** Элементы первой и второй декад, вместе взятые, составляют около 98,2% по весу земной коры. Это в огромном большинстве элементы четных атомных чисел – O, Si, Fe, Ca, Mg. Очевидно, и для них надо считать, что такое их нахождение указывает нам свойства земной коры, но не Земли.

Из числа остальных химических элементов я остановлюсь еще на двух – на *титане*, распространение которого для нас является неожиданным, и на *углероде*, малое количество которого точно так же не отвечает нашим обычным представлениям. Причина большого распространения титана для нас сейчас совершенно не ясна, но нельзя не отметить, что титан широко распространен и на Солнце, и в небесных мирах.

Углерод же, несомненно, концентрируется в верхних частях земной оболочки. Уже из исчисления осадочных пород (§ 38) ясно, что количество его

<sup>1</sup> Так, например, для одной из глубинных пород – дупита (§ 70) из Колумбии – мы имеем по весу 18,8% Si и 45,3% O (анализ Чатарда).

здесь, равное 1,24%, значительно превышает то число, какое можно придать для всей земной коры<sup>1</sup>. Но исчисление его количества в осадочной оболочке, несомненно, еще меньше его содержания в самой верхней ее части – в биосфере. Мы находимся сами в биосфере, и потому наши обычные представления о значении углерода явно находятся в противоречии с ничтожным средним валовым его содержанием в земной коре.

Четырнадцать элементов (I–III декады) – O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H, Ti, S, Cl, S и P – составляют по весу около 99,55% веса земной коры, и на остальные 73 элемента приходится всего 0,45%.

**42.** Таблица § 35 дает нам представление о химическом составе земной коры, как он наблюдается в настоящее время, т.е. как он сложился в результате долгой геологической истории нашей планеты.

Но неизбежно возникает вопрос: *представляет ли этот состав нечто законченное, постоянное и неизменное или он подвержен изменению во времени?*

Вполне точного и обстоятельного ответа на этот вопрос мы пока дать не можем. Однако можно с несомненностью утверждать, что состав земной коры есть величина непрерывно меняющаяся.

Земная кора, с одной стороны, постоянно получает вещество извне, а с другой стороны, она его постоянно теряет.

Соотношение между этой потерей и приобретением вещества и химический характер того и другого процесса не вполне ясны, и не исключена возможность, что между потерей и приобретением вещества в земной коре установилось равновесие, аналогичное тому, которое наблюдается для многих других земных процессов, например для состава океанов (гидросферы) или атмосферы.

**43.** Земная кора приобретает вещество с двух сторон: во-первых, она получает космическое вещество «сверху», и, во-вторых, в нее постоянно входит вещество «снизу», из частей Земли, лежащих глубже самых глубоких оболочек земной коры. Так как в минералогии мы изучаем далеко не всю земную кору, то для той ее части, которая изучается в минералогии (16 км, валовой состав которых дан в таблице § 35), имеет значение не только вещество, попадающее снизу в земную кору из земных слоев, к ней не принадлежащих (из земного ядра), но и вещество, приходящее в верхние 16 км из лежащих ниже слоев той же самой земной коры.

Явления первого рода – привнос космического вещества – связаны с процессами различного рода: 1) с улавливанием Землей газообразных частиц, попадающих в ее поле тяготения и участвующих в движении ее вещества вокруг оси Земли; 2) с таким же захватом тончайшей твердой космической пыли, частью остающейся в верхних слоях атмосферы, частью падающей на земную поверхность; 3) с падением на Землю более крупных небесных тел – метеоритов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> 0,4% (§ 37). Обычно количество его исчисляют значительно меньше, например Кларк (1920) – 0,2%.

<sup>2</sup> Явления, здесь наблюдаемые, более сложны. Помимо атомов, улавливаются и электроны, как это начинает выясняться в структуре северных сияний и зодиакального света. Электроны, по крайней мере их часть, идут из Солнца. Очень возможен привнос и отдельных атомов в связи с явлениями рассеяния элементов.

Едва ли можно сомневаться как в захвате, так и в потере Землей газообразных частиц. При движении в небесных пространствах постоянно происходит медленный, но, несомненно, заметный в геологическое время, газовый обмен между небесными телами, в частности между планетами. Явление это очень мало изучено, однако оно уже служило для объяснения разнообразных явлений; так, им объяснялось образование атмосфер вокруг планет или потеря атмосфер более мелкими телами, в частности Луной. Более крупные планеты захватывают атмосферы более легких. В частности, по отношению к Земле этим путем могли бы захватываться частицы легких газов – H, He и другие благородные газы, N, может быть, O, CO<sub>2</sub>. По-видимому, эта причина увеличения (и изменения) вещества земной коры может вполне и качественно, и количественно покрываться соответственной потерей тех же газов Землею при тех же условиях (§ 45).

Количество твердой космической материи, падающей на Землю, так называемой космической пыли, огромно, но, к сожалению, в полном несоответствии с его значением, явление это чрезвычайно плохо изучено. Требующие подтверждения и вызывающие сомнения в своей количественной стороне выводы А. Норденшельда приводят к заключению, что ежегодно падают на Землю миллионы тонн космической пыли. Во всяком случае, хотя количественная сторона и неясна, несомненно постоянное падение на Землю твердого (и может быть жидкого?) вещества из мировых пространств, химически отличного от состава земной коры. В течение колоссального ряда лет, в течение геологического времени, масса этой пыли отнюдь не может считаться безразличной для земной коры. Она должна увеличивать, например, количество Fe и Ni, может быть и всех тех элементов, которые входят в состав более крупных космических тел – метеоритов.

Наконец, третья причина космического роста земной коры, связанная с падением метеоритов, тоже должна менять состав земной коры, так как незначительная по весу в год, она в геологическое время должна дать, несомненно, большие массы нового для земли вещества. К сожалению, мы можем учитывать сейчас лишь небольшую часть этого вещества, так как большая часть его сгорает при падении в атмосферу или превращается в газы или космическую пыль (болиды и падающие звезды). По отношению к дошедшим до земной поверхности твердым телам – метеоритам – можно установить их резкое отличие от состава земной коры. Их ежегодно падает до 20 000 т. Их состав виден из следующей сводки анализов, данной Фаррингтоном (O. Farrington, 1911)<sup>1</sup>:

*Состав метеоритов*

Fe	72,01%	Ca	0,46%	C	0,04%
Ni	6,49	S	0,49	K	0,04
Mg	3,82	Co	0,44	Mn	0,03
O	9,89	Na	0,17	Cu	0,01
Si	5,20	P	0,15		
Al	0,39	Cr	0,09%		
					99,72%

<sup>1</sup> Эти числа дают приблизительное выражение действительности, так как анализы метеоритов из металлического железа сильнее в них выражены, чем это должно быть в действительности. Такие метеориты более представлены в наших собраниях, так как они легче сохраняются.

Все остальные элементы дают еще меньшие числа. Таким образом, несомненно, падение метеоритов увеличивает в земной коре содержание железа, никеля, магния, серы, кобальта, хрома<sup>1</sup>.

**44.** Еще более затруднительны наши выводы по отношению к внутренним слоям земной коры. Один вывод мы можем сделать с несомненностью: в пределах земной коры, 16–25 км, химический обмен должен происходить. Мы имеем бесспорные указания на проникновение на земную поверхность таких газов, как гелий, азот, водород, аргон и др., из самых глубоких участков земной коры. С другой стороны, в наиболее глубоких участках земной коры, породы которых вынесены ближе к поверхности геологическими изменениями, мы видим явные признаки проникновения в земную кору вещества из области химической оболочки G (базальтической).

По-видимому, однако, этот обмен не очень интенсивен и едва ли простирается на большую глубину. Лишь для газов очень вероятно их проникновение из еще более глубоких слоев.

Этим путем в земной коре могут увеличиваться: H, N, He, Mg, Fe, Ni, Cr, благородные газы.

Очень возможно, что в геологические периоды этот процесс в конце концов дал значительное изменение состава земной коры, но мы пока не можем это точно констатировать.

**45.** Наряду с таким приносом вещества происходит его *унос из земной коры*. При этом и унос вещества происходит различно для разных элементов, продолжается миллионы лет в течение геологических периодов, а потому, понятно, мог и должен отражаться на составе земной коры.

К сожалению, мы имеем здесь еще менее данных, чем для приноса вещества. Уход вещества из земной коры может совершаться в двух направлениях: 1) отходом его в небесные пространства или захватом его другими большими, относительно близко приближающимися к Земле, небесными телами и 2) поглощением вещества земной коры более глубокими ее участками или даже областями Земли, лежащими вне коры. При этом по отношению к последнего типа явлениям мы сколько-нибудь реальных сведений не имеем и потому оставим их без внимания<sup>2</sup>.

В небесное пространство могут уходить легкие газы, особенно H и He, а также N и O, и затем та тончайшая пыль, которая получается при распадении твердых веществ<sup>3</sup>.

Еще менее выяснен возможный обмен оболочек G–F (см. § 32) с ближайшими участками более глубоких ее слоев, в частности с химической оболочкой G. Едва ли можно сомневаться, что такой обмен происходит: туда должны, например, проникать газы, особенно такие тяжелые, как CO<sub>2</sub>. С другой стороны, явления поднятия на земную поверхность глубинных базальтовых

<sup>1</sup> Состав метеоритов по Ферсману – см. дополнения.

<sup>2</sup> По вопросу о внутренних слоях земного шара мыслимо, как я уже указывал (§ 18), представление о них как об областях, лишенных химических изменений, вполне химически инертных. В таком случае они не будут находиться в вещественном обмене с более близкими к поверхности слоями земной коры. Не имея ясных указаний или необходимости признать приход или поглощение вещества этими слоями, будет более осторожным временно оставить эту возможность в стороне.

<sup>3</sup> Эта пыль может изменяться в своем положении еще под влиянием светового давления.

(§ 71) пород указывают на возможные смещения (потопления) верхних участков земной коры вниз, растворение в породах оболочки G пород более верхних участков литосферы.

46. Пока мы можем, однако, только и остановиться на этих указаниях, которые позволяют утверждать, что химический состав земной коры не есть что-нибудь неподвижное, но, наоборот, непрерывно меняющееся в течение геологического времени<sup>1</sup>.

Однако, к сожалению, нам не известны законы такого изменения валового состава земных оболочек. Гораздо большее значение имеют в минералогии более частные изменения в пределах каждой химической оболочки, обусловленные ее неполной однородностью. Тот химический состав, который указан в § 23–24, дает только самое общее представление о химическом составе оболочки – он дает средние числа, которые подвержены изменению; это проявляется очень ясно, как только мы перейдем к изучению отдельных участков оболочек. Здесь мы всегда встретимся с неоднородностью: некоторых элементов будет меньше, чем их находится в среднем валовом составе, других будет больше. Эти химические изменения имеют огромное значение в минералогии, так как увеличение каких-нибудь химических элементов обычно связано с образованием особых их соединений – минералов, и, наоборот, недостаток того или иного элемента по отношению к среднему валовому составу связан с изменением химических реакций, резко отражающихся на образующихся при этом минералах. Минералогия, в сущности говоря, всегда основывалась, на изучении обогащений элементов. «Руды», которые извлекал человек, представляют собой не что иное, как участки земной коры, которые чрезвычайно обогащены тем или иным нужным человеку металлом. Руды железа, например, представляют такие участки земной коры, где процентное содержание железа составляет 50% и выше. Жилы кварца или слои песчаника и кварцита дают до 99,5% SiO<sub>2</sub>. Слои антрацита дают скопления углерода свыше 90% и т.д.

Задачей минералога является изучение таких участков земной коры, их формы, состава и свойств составляющих их химических элементов.

47. Удобно ввести сюда некоторые общие определения, которые позволят нам легче разбираться в наблюдаемых явлениях.

Мы будем в дальнейшем называть *концентрацией химического элемента в земной коре* нахождение его в данном ее участке в большем количестве, чем должно было бы его находиться в этом участке по валовому среднему для данного участка в данной химической оболочке. Очевидно, концентрации резко меняются в зависимости от данного элемента или данной области; так например, для слоя F литосферы для Fe 4% не будет концентрацией железа, а 5% и выше уже будет его концентрацией, для Ti концентрацией будет уже 0,6%, для золота – уже 0,001 % и т.д. В то же самое время нахождение в гидросфере и 0,01 % Fe будет его концентрацией.

---

<sup>1</sup> Есть еще одна причина изменений, которая связана с радиоактивным распадом химических элементов в течение времени и с характером атомов химических элементов. Она только начинает являться объектом нашего научного исследования. Геолог и особенно минералог не может забывать о ее существовании, но пока в этой области явлений минералог может оставить ее в стороне. С ней должен считаться сейчас геохимик.

Во всякой химической оболочке земной коры мы можем таким путем выделить *химические области*, которые будут различаться по тем элементам, которые в них концентрированы в количествах выше среднего их нахождения в земной коре. Изучение этих областей имело огромное значение и указывает нам на очень важные явления в истории земной коры; например для гранитных пород, их пегматитовых жил<sup>1</sup>, мы имеем резко различные классы, на значении которых нам придется останавливаться не раз:

- 1) пегматитовые жилы с концентрацией Cs, Rb, Be, F, Li;
- 2) пегматитовые жилы с концентрацией Nb, Ta, U, Th, редких земель.

В огромных массивах горных пород мы нередко видим концентрацию Mg, Ca, Na или K, связанную со своеобразным ходом в них химических процессов. В озерах на земной поверхности нередко происходит концентрация бора, магния, иода или брома. Таких примеров можно привести бесконечное множество, и они на каждом шагу будут нам встречаться при дальнейшем изучении (см. § 115 и сл.).

Исследование химических областей, их изменения в глубине, в разных оболочках земной коры, географического расположения, для отдельных химических элементов составляет задачу *геохимии* и не будет являться предметом нашего изучения в дальнейшем изложении. Но при изучении минералов мы должны будем всегда не только определять точно ту фазовую, термодинамическую и химическую оболочки, в которых находится исследуемое тело, но и ту *химическую область*, в которой оно образуется.

**48.** Есть еще одно явление, на котором нельзя здесь долго останавливаться, ибо оно тоже принадлежит к области геохимии, но которое не может быть нами оставлено совсем без внимания, так как оно определяет общую картину явлений, изучаемых в минералогии. Явление это заключается в самом характере состава земной коры. Отчего в ней преобладают немногие элементы? Отчего одних элементов в ней много, а других содержатся только следы? Является ли это явление чистой случайностью или оно обусловлено особыми законностями? И если оно является случайностью, какими явлениями вызван наблюдаемый нами результат?

На эти и многие другие вопросы мы точно ответить не можем. Однако уже сейчас выясняется, что причиной такого распределения элементов не являются минералогические или геологические процессы. Она лежит глубже, и ее ищут сейчас в явлениях, связанных с характером самих химических элементов или с характером космических стадий истории Земли.

В основе всех предлагаемых теорий лежат эмпирические наблюдения. Не касаясь здесь объяснений, которых очень много и которые в общем все еще не дали ясного ответа, вкратце остановимся на этих главных эмпирических обобщениях. Их пока немного.

Прежде всего чрезвычайно характерно, что все наиболее распространенные элементы, те, которые составляют 99,5% по весу земной коры, являются: 1) легкими элементами – ни один из них не тяжелее 55,8 (железо), и 2) обладают в огромном большинстве четными и небольшими атомными чис-

---

<sup>1</sup> Выделенных при участии газов и относительно невысокой (не выше в средней 500° C) температуры при последних стадиях застывания гранитных массивов.

лами. Это видно из следующей таблицы 11 наиболее распространенных элементов:

Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	H	Ti	O
Атомный вес	16,0	28,3	27,1	55,8	40	24,3	23,0	39,1	1,008	48,1	12
Атомное число	8	14	13	26	20	12	11	19	1	22	6

Небольшой атомный вес распространенных химических элементов обратил на себя внимание уже давно, его заметили уже первые исследователи XIX века Филлиппс, Деберейнер. Это наблюдение совпадало с очень распространенными представлениями об образовании Земли (и солнечной системы) из газовых сгущений, в которых тяжелые элементы сконцентрировались в центрах этих сгущений. Вещество Земли и планет принадлежало, по этим теориям, к перифериям таких сгущений, т.е. в нем должны были преобладать легкие элементы.

Связь с атомными числами была отмечена лишь в последнее время сперва Оддо (1914), потом Гаркинсом (1916). Элементы с четными атомными числами для метеоритов (§ 46) составляют по весу около 99% их состава, а для земной коры – около 87%. Так как элементы с четным атомным числом имеют иное строение своего центрального ядра, такое их распространение не может быть случайностью, а зависит от строения атома. На то же самое, очевидно, указывает и малое значение самого атомного числа (maximum 26 из 92), т.е. малый положительный заряд ядер атомов наиболее распространенных в земной коре и в метеоритах химических элементов.

Едва ли можно сомневаться в том, что все эти особенности распространенных в земной коре химических элементов не являются случайностью и указывают на какие-то законности, связанные так или иначе с прошлым истории той материи, из которой построена земная кора.

Но эти законности нам сейчас не известны. Мы можем только утверждать, что химический состав земной коры не случаен и не обусловлен геологическими причинами. В минералогии мы его принимаем как факт, объяснение которого лежит за пределами ее ведения.

**49.** Литература по вопросу о химическом составе земной коры указана у меня в «Опыте описательной минералогии», I, Пг., 1914, с. 121, 740 [Избр. соч., III, 1959, с. 365]. Из неуказанных работ см. еще: *H. Washington*. *Transact. Amer. Inst. Min. Eng.*, 39, 1908, с. 735 (перепечатано в сборнике «*Ore deposits*», ed. by S. Emmons, N. Y., 1913, с. 729); *R. Daly*. *Proc. Amer. Acad. Sci.*, 45, N. H., 1911, с. 211; *R. Daly*. *Igneous rocks*, N. Y., 1914, с. 13 и сл.; *H. Washington*. *The chemistry of the Earth's crust*, «*Journ. of Franklin Inst.*», 190, 1920, с. 765.

В § 33 намечен исторический ход развития этих идей, – начатых в начале XIX века в трудах Филлиппса и Деберейнера, оригинальных и самостоятельных ученых, английского минералога и немецкого химика. Эти идеи обратили на себя внимание только через десятки лет в конце XIX и в начале XX века – после работ Кларка и Фохта. Из работ в этой области наиболее важны: *F. Clarke*. *Data of geochemistry*, 4 ed., Wash., 1920; *его же*. *Proc. Amer. Philos. Soc.*, 51, Phil., 1912, с. 214 и сл.; *J. Vogt*. *Zschr. prakt. Geol.*, B., 1898, с. 225, 314, 377; 1899, с. 10, 274; 1906, с. 233 и сл.; *H. Washington*, 1. с.; 1920; *A. Ферсман*. *Изв. Акад. наук*, 1912, с. 367 (Исчисление состава земной коры по % количеству атомов); *F. Clarke a. H. Washington*. *The composition of the*

Earth's crust, W., 1924 (U. S. Survey Profession papers, № 127); *W. Vernadsky*. La géochimie, P., 1924 [Избр. соч., I, 1954]; *А. Ферсман*. Химические элементы Земли и Космоса, НХТИ, Л., 1924.

Об изотопах: *F. Aston*. Isotopes, 2 ed., Lond., 1925 (русск. перевод 1-го изд.); *M. Curie*. Les isotopes, P., 1924; Новые идеи в химии, № 9, Изотопы, Л., 1924 (НХТИ).

О концентрации элементов и о химических областях см. *В. Вернадский*. Изв. Акад. наук, СПб., 1914, с. 999 и сл.

Состав метеоритов см. *O. Farrington*. Publications of Field Columb. Museum, 151, Chic., 1911. В составе, указанном в § 46, приняты во внимание и метеориты, состоящие главным образом из никелистого железа. Если мы обратим внимание только на каменные метеориты, то анализ их, вычисленный Меррилом (1909 г.), дает другие числа:

<i>Состав метеоритов</i>					
O	35,98%	Al	1,48%	Mn	0,44%
Fe	24,85	Ni, Co	1,32	K	0,28
Si	18,30	Ca	1,22	Cr	0,22
Mg	13,88	Na	0,71	P	0,11
S	1,85				

Кларк указывает, что, вычтя из этого состава железо-никель, шрейнберзит и троилит, мы получим состав базальтовых пород (оболочка G). См. *G. Merrill*. Amer. Journ. Sci., (4), 27, N.H., 1909, с. 469.

Значение атомного числа было впервые правильно угадано Ридбергом в 1896 г. В 1914 г., исходя из идей Ван дер Брэка, оно было доказано блестящими работами Мозли. См. *G. Oddo*. Zschr. anorg. Chem., 87, 1914, с. 266. *W. Harkins*. Journ. Amer. Chem. Soc., 38, N. Y., 1916; Philos. Mag., 42, Lond., 1921, с. 366.

#### IV. НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О ХАРАКТЕРЕ ПРИРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**50.** Несомненно, выяснение общих закономерностей в ходе химических реакций в земной коре должно было бы являться главной задачей минералогии. Однако сейчас мы еще очень далеки от возможности подойти к ее разрешению. Минералогия находится в такой стадии своего развития, что главной ее задачей является изучение продуктов этих природных химических реакций – минералов. История минералов в земной коре и явится сейчас главной целью этой книги, причем, описывая минералы, я буду стремиться восстановить по возможности те химические процессы, в результате которых они образуются. Эти химические реакции отличаются очень значительно от обычных химических реакций, происходящих в наших лабораториях. Во-первых, они иногда длятся многие тысячелетия, во-вторых, идут нередко в твердой среде, под большим давлением и при высокой температуре, происходят в сложной химической среде, где одновременно присутствуют многочисленные элементы и где происходят различные химические процессы. Понятно поэтому наше затруднение объяснять природные реакции, исходя из данных нашего лабо-

раторного опыта и из изучения свойств и форм нахождения продуктов этих реакций в земной коре, минералов.

Помимо общих представлений о химии находящихся в земной коре элементов и наблюдения в природе, разбираться в природных реакциях помогает и *опыт* – воссоздание в наших лабораториях предполагаемых условий хода природных реакций и искусственное получение минералов в формах, отвечающих их природному нахождению.

Эти опытные методы исследования привели в последнее время к целому ряду важных выводов, особенно для силикатов. Они сейчас вылились в очень большой отдел минералогии – *синтетическую минералогию*. Пользуясь важнейшими достигнутыми в ней результатами, я не могу здесь входить в ее систематическое изложение.

**51.** При изучении природных реакций бросается в глаза гораздо большая их простота, чем это можно было ожидать а priori из известных нам свойств химических элементов земной коры; число минералов и число отвечающих им реакций, известных в земной коре, очень невелико. Но сверх того далеко не все химические элементы дают минералы, многие же, если их и дают, то эти их минералы не играют видной роли в их истории и захватывают малую часть их количеств, находящихся в земной коре. Эти элементы не собираются в земной коре в отдельные соединения и являются в ней рассеянными в ее живой и мертвой части. Такие элементы как бы совершенно исчезают из рассмотрения при изучении минералогии.

Таков, например, иод, находящийся в земной коре во многих миллионах тонн и распространение которого очень значительно. Присутствие небольших количеств иода можно доказать в огромном количестве минералов и горных пород: можно утверждать, что он находится в каждом граните, в каждой глине, известняке, почве. Из них он попадает в наземные организмы, например в грибы. При разрушении и выщелачивании горных пород иод попадает в морскую воду, и, хотя мы не находим его нашими химическими методами ни в морской, ни в речной воде, мы знаем, что он там находится. Ибо он улавливается в этих водах организмами и переводится ими в необходимые для их жизни соединения. Некоторые морские водоросли и губки собирают этим путем значительные количества иода. Как мы знаем, значительная часть употребляемого человечеством иода добывается из золы некоторых морских водорослей (ламинарии, филофоры и т.п.). Иод находится во всяком организме, и при разрушении организмов он или вновь попадает в живое вещество или рассеивается. На земле существуют какие-то неблагоприятные условия для устойчивости его минералов. Он встречается в земной коре только в виде вторичных тел – немногих вадозных соединений, образование которых в некоторых случаях, несомненно, приурочено только к биосфере (например, образование лаутарита). Для иода, кроме лаутарита, все его минералы встречаются в небольших количествах, и сам лаутарит в едва видных глазу кристаллах рассеян в чилийских месторождениях натровой селитры, может быть, связан и в ней со вторичными процессами. Для иода известны сейчас следующие минералы: лаутарит ( $\text{CaJ}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )\*, дитцеит ( $7\text{CaJ}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{CaCrO}_4$ )\*, шварцембергит ( $\text{PbJ}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ), иодирит ( $\text{AgJ}$ )\*, иодобромит [ $\text{Ag}(\text{J}, \text{Br}, \text{Cl})$ ]\*, маршит ( $\text{Cu}_2\text{J}_2$  – встреченный один раз в ничтожных количествах в Египте)\*, майрсит ( $4\text{AgJCuJ}$ )\*, кокцинит (иодистая ртуть) и иодноватокислый натрий, ближе не

изученный<sup>1</sup>. В общей массе иода в земной коре все эти соединения играют совершенно ничтожную роль, и если бы мы оставили их без рассмотрения, наши представления об истории иода в земной коре изменились бы только в частностях. Совершенно аналогичные явления мы имеем и для брома, кадмия и т.д.

**52.** С другой стороны, такие элементы, как, например, цезий, скандий, таллий, иттрий, рубидий и т.д., дают соединения лишь в виде немногих ювенильных (§ 78) или фреатических минералов, причем в них тоже сосредоточена небольшая по весу часть природных запасов этих элементов, тогда как наибольшая их часть находится в виде изоморфных или микрокосмических смесей.

Есть элементы, которые на Земле встречаются исключительно в форме изоморфных или микрокосмических смесей, как будто в условиях земных реакций только в этих формах они могут существовать. Таковы Ga, In, Rb, большинство элементов редких земель. Сюда же относятся относительно недолговечные или редкие элементы, образующиеся при распаде рядов урана и тория, – Po, Ac, Ra, Pa, Io и т.д.

Наконец нельзя забывать и того, что в природе наблюдаются как раз все те газы, которые и в лаборатории не дают соединений, – Ar, He, emanации радия и тория и актиния, Xe, Kr, Ne. Они встречаются в земной коре в самородном состоянии в виде рассеяний в газовых смесях.

Благодаря этому количество элементов, соединения которых должны приниматься во внимание в минералогии, чрезвычайно уменьшается. Девять элементов: He, Ar, Ne, Xe, Kr, Rn, Rh, Ir, Os встречаются, с минералогической точки зрения, только в самородном состоянии (почти только Pt, Ru и Pd). Эти 12 элементов почти не дают или совсем не дают в земной коре соединений.

А для следующих 29 химических элементов: Ga, In, Ge, Rb, Sc, Ra, Br, J, Cd, Tl, Cs, Gd, Dy, Yb, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tu, Eu, Er, Ho, Hf, La, Po, Ra, Ac, Pa мы можем совсем почти не принимать во внимание их минералов, так как они дают или редкие тела, или встречаются в растворах. Их историю нам придется изучать попутно, при изучении минералов других элементов, к ним близких по условиям нахождения в природе, и она не может быть выяснена в минералогии целиком.

Таким образом, для 41 химического элемента из 87, ныне известных, т.е. для 47,1% всех нам известных атомных чисел, минералы не характеризуют их историю в земной коре – она обуславливается не их природными химическими реакциями.

**53.** Чрезвычайно характерно при этом, что очень многие из химических элементов не разделяются на свои соединения, а встречаются в природе совместно.

В некоторых случаях причина этого для нас ясна – изотопный характер многих элементов. Вследствие этого не разделяются такие элементы, как Th и Io, образующийся из урана, и другие продукты радиоактивного распада. Больше того, для нас ясно, что многие химические элементы, встречающиеся в природе (в том числе такие обычные, как Si или Cl), являются сложными, смесью изотопов. В чем заключается причина такой смеси изотопов (постоянства атомного веса смеси), нам не ясно (§ 39).

---

<sup>1</sup> Звездочкой обозначены очень редкие минералы.

В некоторых случаях, например для Pb или Th, генезис изотопов ясен, и их смеси различны по атомному весу для разных минералов. Здесь причина совместного нахождения химических элементов связана с их образованием друг из друга.

Гораздо труднее выяснить эту причину в некоторых других случаях совместного нахождения неизотопических элементов в природе, которая не менее закономерна, но, по-видимому, представляет явление несколько иного порядка. Иногда она связана с принадлежностью элементов к одному и тому же изоморфному ряду, но далеко не всегда это объяснение достаточно. Так, несомненно, оно не достаточно для объяснения постоянного совместного нахождения *элементов группы редких земель*, по отношению к которым еще недавно (1915) Крукс правильно подчеркнул свой старый взгляд (1888), что их совместное нахождение связано с глубочайшими свойствами элементов, вероятно с их генезисом. Однако этот генезис иного порядка, чем явление радиоактивного распада урана и тория. По крайней мере нам не заметны количественные соотношения между этими элементами.

Здесь элементы Cd, Dy, Yb, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tu, Ce, Eu, Er, Но постоянно находятся вместе, разделяются на Земле на две группы, в одной из которых количественно преобладает Ce – группа [Ce], в другой примешан изоморфный с данной группой, но ей чуждый Y – группа [Y]. Однако в небольших количествах в обеих группах можно найти всех представителей редких земель. Надо думать, что и неизвестный новый (№ 61) химический элемент будет найден в тех же минералах. Вместе с ними очень часто встречаются Y, Sc и Th, что едва ли можно считать случайностью. Совместное нахождение этих элементов является одной из интереснейших задач геохимии, а минералы, в которых они наблюдаются, являются очень важной и своеобразной областью минералогии. Очевидно, должны существовать причины, которые вызывают такую своеобразную химическую историю этих тел в земной коре, но они нам не известны.

Аналогичную картину – туманности элементов – в меньшем размере представляют элементы Ir–Os группы Ir, Os, Rh, Ru или платиновой – Pt, Ir, Pd, Fe, Cu. Очень своеобразную группу совместно наблюдаемых в природе элементов представляют Nb и Ta и т.д.

Пока мы можем считаться с этим явлением только как с эмпирическими фактами.

**54.** Считая и редкие минералы, и самородные элементы, мы имеем сейчас минералы (чистые соединения элементов или растворители изоморфных смесей) для 59 элементов из 87 (т.е. 67,8%), но из них только для 46 эти минералы имеют значение в истории Земли.

По отношению ко всем минералам мы наблюдаем то же явление, которое мы встречаем при изучении элементарного состава земной коры, т.е. резкое преобладание среди них немногих тел, причем это наблюдается и для всей земной коры, и для каждого химического элемента в отдельности. Нас поражает химическое однообразие той среды, которая составляет земную кору (см. химические оболочки, § 30). В главную массу земной коры едва ли входит более 30 семейств минералов и около 10–12 из них образуют не менее 0,9 по весу всей земной коры (полевые шпаты, кварц, авгиты, роговые обманки, перидоты). Даже если считать не группы минералов, а отдельные минера-

лы, встречающиеся вообще в значительном количестве, их окажется едва ли больше 200–250. Всех минералов (минеральных видов и разновидностей), приняв во внимание и очень редкие, соберется не более 2500–3500<sup>1</sup>.

Это ничтожное количество минеральных видов, т.е. отдельных определенных соединений или разновидностей твердых растворов, совершенно несравнимо с количеством видов живого вещества (организмов) – их известно сейчас более 750 000, а существует, вероятно, несколько миллионов. Количество же минералов, считая и еще не известные, едва ли значительно увеличится, когда мы достигнем полного их познания<sup>2</sup>.

В организмах из тех же элементов, которые они берут из минералов, образуются сотни тысяч, может быть миллионы соединений. Человек в своей недолгой научной работе в лабораториях уже получил сотни тысяч соединений и, несомненно, может получить их миллионы.

Малое количество природных соединений – минералов – очевидно указывает на относительно малое, по сравнению с возможными для элементов, число отвечающих им природных химических реакций.

**55.** Должна существовать, очевидно, причина подобного однообразия в химии земной коры. Эту причину надо искать в характере тех сил, под влиянием которых идут земные химические реакции. Эти реакции идут главным образом за счет внешней энергии – преимущественно Солнца, приток которой, с одной стороны, очень постоянен и относительно невелик и который, с другой стороны, в значительной мере не используется на химические процессы, а идет на нагревание, на механические изменения, перехватывается живым веществом.

Этот приток энергии используется весь без остатка и вызывает в земной коре целый ряд обратимых круговых процессов<sup>3</sup>.

Благодаря относительно небольшому количеству минералов для отдельного химического элемента, можно легко проследить их взаимные соотношения и их значение в геохимической истории элемента.

При этом, конечно, нет надобности останавливаться на всех минералах; все редкие минералы можно отбросить и принять во внимание только те, которые обычны для данного элемента. При этом оказывается, что все такие минералы генетически тесно связаны друг с другом, т.е. образуются друг из друга при определенных повторяющихся внешних условиях. Изучая их взаимные соотношения, мы можем проследить историю данного минерала, его изменение во времени.

Оказывается при этом, что все так изучаемые минералы являются промежуточными, временными членами одного и того же химического процесса, неуклонно и постоянно возобновляющегося в природе (или очень немногих процессов).

Почти во всех случаях нам ясен такой характер минералов. Все химические реакции земной коры, насколько можно их проследить до сих пор,

<sup>1</sup> Вашингтон (1920) насчитывает их всего 1000, но это число слишком преуменьшенное.

<sup>2</sup> В год открывается не более 20–30 новых минералов. Для сравнения можно отметить, что, по А.П. Семенову-Тян-Шанскому, в год открывается до 6000 новых видов насекомых.

<sup>3</sup> Эти обратимые реакции, круговые процессы, характерны не для всех элементов, но для 39–40. Но эти циклические элементы составляют более 99,7% по весу земной коры.

представляют определенные циклы, определенные круговые системы химических изменений, которые постоянно вновь повторяются. Химический элемент, находящийся в каком-нибудь минерале, вновь возвращается в тот же минерал в конце цикла и вновь начинает прежний ход своего нахождения в земной коре.

Ярким примером таких реакций является точно установленный в 1840-х годах Дюма и Буссенго круговорот  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в атмосфере, причем эти тела в некоторых стадиях цикла постоянно проходят через сложные органические соединения, строящие тело животных и растений, но затем вновь выделяются в прежних чистых формах.

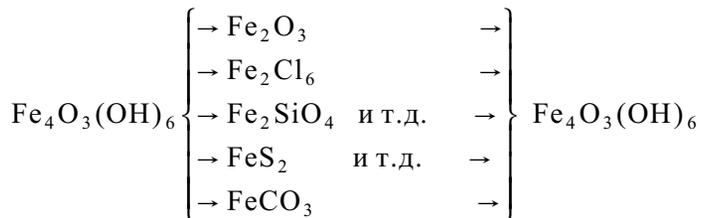
Такой круговорот может быть выяснен для очень многих элементов<sup>1</sup> благодаря тому, что в каждой химической или термодинамической оболочке земной коры устойчивы очень немногие их соединения – нередко два, три, иногда одно. Медленно и неуклонно такой химический элемент, в каком бы виде он ни попал в данную химическую или термодинамическую оболочку, перейдет в тот отвечающий ему минерал, который для него в ней устойчив. Так, например, в осадочной оболочке и вообще в коре выветривания для марганца таким устойчивым телом является  $\text{MnO}_2$  (пиролюзит), для кремния  $\text{SiO}_2$  (кварц), для железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{HO})_6$  (лимонит или бурый железняк), для кальция –  $\text{CaSO}_3$  (кальцит),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс) или  $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{CaF}_2$  (фторапатит) и т.д. Так как геологическое время с точки зрения скорости всех изучаемых химических процессов бесконечно велико, то в конце концов всякое соединение данных элементов непременно даст эти тела, если только не будет условий, которые нарушат медленный ход их изменения. При этом, если эти тела будут находиться в пределах данной оболочки, они останутся в ней века и тысячелетия без всякого дальнейшего изменения. Они изменятся только тогда, когда в пределах данной оболочки на них воздействует какая-нибудь чуждая форма внешней энергии (например, живое вещество, растворяющая вода и т.д.) или они попадут вследствие тех или иных геологических причин в иную земную оболочку.

Круговой характер процесса здесь сказывается, во-первых, в том, что устойчивое для данного элемента – в условиях данной оболочки земной коры – соединение, измененное какими-нибудь внешними причинами, предоставленное вновь самому себе, вернется в то же исходное соединение, а, во-вторых, в том, что данное устойчивое соединение, выведенное из соответствующей ему земной оболочки в другую оболочку, там переходит в то новое соединение, которое устойчиво для него в новых условиях; если же это новое соединение попадет вновь в прежнюю оболочку, оно перейдет в прежнее исходное устойчивое тело.

Несомненно, в течение огромного геологического времени, при смене геологических процессов все эти явления постоянно должны и будут наблюдаться и идут в ту и другую сторону.

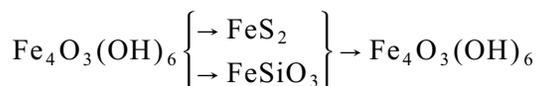
<sup>1</sup> Для Ag, Al, As, B, Ba, C, Ca, Cl, Cu, Fe, Tl, H, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, O, P, Pb, S, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn – с несомненностью. С очень большой вероятностью для Be, Bi, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Sb, Se, Te и W (всего для 39). Для других элементов круговые процессы или не наблюдаются, или захватывают небольшую часть их атомов.

56. В немногих словах остановимся на одном, двух примерах. Бурый железняк, или лимонит (в который в конце концов перейдет и другой гидрат окиси железа, так называемая ржавчина, которой покрываются в наших условиях железные предметы), меняется в коре выветривания под влиянием немногих причин: в тех случаях, когда он при несколько повышенной, против нормальной, температуре попадает в относительно крепкие растворы NaCl (например в морях или озерах), он теряет воду и переходит в  $Fe_2O_3$ ; при соприкосновении с горячими веществами, связанными с вулканическими извержениями, он теряет воду и дает разнообразные хлористые, кремнекислые, сернистые и другие соединения или переходит в  $FeCO_3$ ; под влиянием некоторых организмов в присутствии  $CO_2$  он переходит в  $FeCO_3$ . Но во всех этих случаях, как только прекратится действие той причины, которая вызвала новую группировку атомов железа, более или менее быстро, в течение месяцев, годов, десятилетий или еще большего времени, неизбежно вернется прежняя группировка. Мы можем выразить это явление так:



Аналогично данным циклическим процессам, если только лимонит из коры выветривания попадает в метаморфическую или магматическую область, он перестает существовать. Переход в метаморфическую область может произойти и происходит различным путем. Достаточно, например, чтобы слой, где находится лимонит (образующийся, например, постоянно в озерах или болотах нашего климата в виде озерной или болотной руды), покрывался достаточным количеством посторонних веществ, повысивших давление, которому он подвергается, или его температуру, для того чтобы он перестал существовать, стал переходить в новое тело. Если озерная руда прекратит образовываться вследствие замиранья озер и в геологическое время старые озерные осадки будут занесены достаточной толщей глинистых слоев,  $Fe_4O_3(OH)_6$  перейдет, если не вступит в новые химические реакции, в гематит или железный блеск –  $Fe_2O_3$ . Однако мы увидим, что в метаморфической области и  $Fe_2O_3$  не является устойчивым телом, – здесь устойчивы главным образом разные минералы, богатые метасиликатами закиси железа, –  $FeSiO_3$  или такие, как  $FeS_2$ ; история железа в этой земной оболочке может быть очень сложная. Но как бы то ни было, если бы, в какой бы то ни было стадии процесса, денудацией или другим геологическим путем, покрывающий измененную старую озерную руду слой давящих пород был сметен и она снова очутилась бы в прежней оболочке – коре выветривания, все эти тела, сколь бы ни были они разнообразны, опять перейдут в прежний бурый железняк  $Fe_4O_3(OH)_6$ .

Мы можем и здесь процесс выразить схемой:



Как другой пример подобного рода явления можно привести изменение фосфата кальция, входящего в состав костей организма. Это нормальный  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , проникнутый или слабо химически связанный с органическими соединениями. После гибели организма оставшиеся в земле кости, если они не перейдут в раствор, превратятся, как показал Карно, медленно в течение многих тысячелетий, в  $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$ , во фторапатит. Можно убедиться, что фосфор для костей животных организмы в конце концов получают из растений – из их сложных фосфорорганических соединений, а растения так или иначе добывают фосфор из апатита, главным образом фторапатита.

57. Такого рода циклические процессы мы будем иметь на каждом шагу для всех распространенных химических элементов, причем многообразие разнообразных минералогических реакций обуславливается тем, что в новый цикл вступают нередко незаконченные промежуточные продукты начавшегося изменения. Здесь нет надобности останавливаться на этих явлениях, так как мы с ними будем встречаться все время в течение всего дальнейшего нашего изучения, так как история минералов является главным объектом этого курса.

Надо заметить, что в пределах каждого большого цикла мы нередко имеем более мелкие циклические процессы, связанные с какими-нибудь явлениями, тоже постоянно повторяющимися в земной коре. Особенно часты такие явления в биосфере или на границе разных земных оболочек.

Как на примере такого циклического процесса я остановлюсь на истории *аммиачной селитры*, как она выяснена Шлезингом. Аммиачная селитра –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – встречается в природе нередко, но никогда не собирается в заметных количествах. Она наблюдается в виде пыли в атмосфере, в растворе в морской воде, в верхних частях почвы. В атмосфере она наблюдается в виде всюду распространенных твердых частиц. Исходным для нее телом является  $\text{NH}_3$ , по определению Шлезинга, в  $100 \text{ м}^3$  воздуха находится в среднем  $2,25 \text{ мг NH}_3$ , причем часть его находится в виде селитры, другая – в виде карбоната, может быть иногда в свободном состоянии и т.д. В почву аммиак в том или ином виде попадает из воздуха с дождем, снегом, росой или прямо ею поглощается, если в почве очень мало аммиака. В почве аммиак быстро окисляется, биохимическим путем переходя в азотные и азотистокислые соли, главным образом аммония, калия, натрия и кальция.

Из почвы же селитры поглощаются растениями, и их азот входит в разнообразные азотистые тела растительных организмов, откуда они переходят в тела животных. При гниении и разрушении этих организмов вновь образуется  $\text{NH}_3$ , который очень легко опять дает  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Аммиак, связанный с таким разложением организмов, свободный или в виде нитратов и карбонатов, попадает через реки или при разложении морских организмов в океаны. Океаны являются огромным резервуаром нитратов и карбонатов аммония. Из них или путем непосредственного испарения морской воды, или путем брызг и капель с морской водой в воздух могут попадать твердые частички  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Но в зависимости от количества  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{CO}_2$  в воздухе может идти выделение в воздух этих газов благодаря диссоциации растворенных в морской воде аммиачных солей, причем выделенные в воздух газы дают вновь твердые карбонаты и нитраты аммония.

Азот в этих случаях проходит через  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , селитры щелочных и щелочноземельных металлов, сложные азотистые соединения организмов. Но он может выделяться из этих тел и в свободном состоянии, – в биохимических процессах всюду при разложении организмов идет выделение свободного азота из его соединений (неизбежно связанных с  $\text{NH}_3$  и селитрами), и в то же время денитрифицирующие бактерии почв или морской воды выделяют его, разлагая нитраты, в том числе и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Но для свободного азота есть и обратные реакции; он поглощается некоторыми организмами (бактериями, грибами, зелеными водорослями и т.д.) и переходит непосредственно в их сложные азотистые соединения. Он дает окислы, постоянно соединяясь в атмосфере с кислородом и водородом под влиянием таких электрических разрядов или ультрафиолетовых лучей Солнца.

Таким образом, мы видим сложные круговые, связанные между собой, процессы между N,  $\text{NH}_3$ , селитрами,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и сложными органическими соединениями живой материи.

Они постоянно повторяются, все время идя в ту или другую сторону в зависимости от сложных условий среды.

**58.** Постоянство всех этих циклических процессов обуславливается тем, что: 1) состав земных оболочек постоянен и в общем неизменен и 2) что совершенно или почти совершенно неизменны те внешние силы, за счет которых идут земные химические реакции.

Очевидно, существование таких определенных циклов в земных химических реакциях связано с тем, что эти реакции определяются законами равновесий. В химических, как и в механических равновесиях всякая система приходит в равновесие тогда, когда будет использована вся свойственная ей свободная энергия, т.е. та энергия, которая может производить работу в данных условиях. Установившееся при этом равновесие может быть вновь нарушено только при вносе внешней или внутренней энергии, причем измененная система вновь вернется в прежнее состояние устойчивого равновесия, когда эта новая энергия будет нацело использована. Можно выразить эти простые соображения так, что система находится в устойчивом равновесии, когда ее свободная энергия достигла возможного для нее минимума, возможно приблизилась к нулю.

Очевидно, система будет находиться в таком состоянии тогда, когда прошло достаточное время для исполнения всех изменений, возможных в данной системе.

**59.** В таком положении, несомненно, находится наша планета, так как в ней все без исключения химические реакции имеют такой ярко выраженный характер устанавливающихся устойчивых равновесий, причем эти реакции возобновляются только благодаря притоку внешних сил, нарушающих установившееся или устанавливающееся равновесие.

Эти внешние силы могут быть сведены к немногим различным источникам. Ими являются: 1) энергия Солнца, поскольку она вызывает химические, механические, электрические, тепловые и другие изменения на земной поверхности; 2) такая же (как мы знаем, несравненно меньшая) энергия других небесных светил, достигающая нашей планеты; 3) геологические явления, происходящие на Земле; 4) энергия, связанная с живым веществом; 5) явле-

ния, связанные с радиоактивным распадом химических элементов, т.е. атомная энергия некоторых (а может быть, в течение геологического времени и всех?) химических элементов, и, наконец, может быть, б) космическая, до геологического времени, энергия самой планеты.

Эти разные источники внешней энергии, в счет которых идут химические процессы земной коры, могут быть сведены к еще меньшему числу, так как геологические явления происходят или за счет энергии Солнца, радиоактивной или тяготения (например шарриажи, смещение земных пластов, давление слоев и т.п.). Эту последнюю форму мы можем соединить с космической энергией планеты. Точно так же и вся энергия живого вещества может быть сведена к энергии Солнца, вызывающей все химические и физические процессы, связанные с живым веществом. По крайней мере этой энергии достаточно для объяснения данных явлений при современном состоянии наших биологических, в частности, физиологических знаний.

Таким образом, в конце концов мы имеем четыре источника энергии, за счет которых может нарушаться устойчивое равновесие, устанавливающееся в течение геологического времени в земных оболочках, солнечная, небесных светил, радиоактивная и земная, оставшаяся от космических периодов Земли. Этой последней энергии придавали еще недавно огромное значение; рассматривали, например, вулканические извержения как отражение извека, до геологического времени, расплавленной планетной массы или принимали (очень часто и теперь), что горообразование связано со сжатием Земли вследствие потери путем лучеиспускания извечной космической земной тепловой энергии. Надо, однако, признать, что эти гипотезы не основаны на несомненных фактах, а введены для объяснения явлений, которые, однако, с таким же успехом могут быть объяснены и без их помощи.

Они связаны с тем господством космогонических воззрений, которое охватило научное мировоззрение нашего времени, в частности Лапласовой схемы в ее разнообразных проявлениях. Предположение о некогда расплавленном состоянии нашей планеты крепко проникло в современное научное мировоззрение, однако мы не должны забывать, что корни его не основаны на научных фактах. Внутренняя теплота земного шара как остаток когда-то расплавленной планеты не проявляется нам в точных научных фактах, если мы к ним отнесем критиически.

Но, несомненно, в самых разнообразных формах большую роль в нарушении устанавливающегося устойчивого химического равновесия земных оболочек играет всемирное тяготение, в частности в форме земного притяжения — передвижения масс на земной поверхности (движения океанов, ледников и т.п.).

Наконец, при наших современных знаниях энергия небесных светил может быть совсем оставлена без внимания, не учитываться в геологических явлениях<sup>1</sup>.

Но уже и перечисленных форм энергии достаточно для того, чтобы совершенно объяснить постоянно возобновляемый циклический процесс.

---

<sup>1</sup> В космогонических системах ее значение иное; так, возможно, что в космические периоды истории Земли значение Луны было совсем иным, чем мы это видим в периоды земной геологической истории.

Все эти формы энергии проявляются медленно и мало интенсивно и не изменяют заметным образом основного характера земной химии, резкого стремления к устойчивому равновесию.

**60.** Отсюда можно сделать много выводов, проверяемых наблюдением, из которых я считаю необходимым для понимания дальнейшего остановиться на двух: 1) на изменении минералообразований во времени, в течение геологических периодов и 2) на постоянстве количества живого вещества в земной коре в течение геологического времени.

При изучении явлений, связанных с образованием минералов, бросается в глаза, что мы не видим *никакого их изменения* в течение геологических периодов. Одни и те же тела образовывались в кембрийское время, в доступные нашему изучению докембрийские геологические периоды и в настоящее время. Нет ни одного минерала, который бы был приурочен к определенному геологическому времени<sup>1</sup>. Это явление может быть для нас понятно только при допущении: 1) что в течение всего этого времени, т.е. с древнейшего доальгонкского–архейского – времени и вплоть до настоящего, химический состав земных оболочек и их характер не претерпели заметных изменений и что 2) характер тех сил, которые отражались на химических процессах земной коры, был и качественно, и количественно схож с тем, какой сейчас наблюдается.

Можно утверждать еще большее: не только заметно не изменялись в течение всего этого долгого времени продукты химических реакций, но и количественные соотношения между ними, по-видимому, оставались, те же самые. Это возможно лишь при условии, если в течение геологического времени земные оболочки и характер их энергии не претерпевали резких изменений.

Для них наблюдались лишь временные колебания, как это, например, ясно видно в истории льда, скапливавшегося в так называемые ледниковые эпохи, известно для золота и т.п. Но это были колебания около неизменного среднего, шедшие в ту и в другую сторону.

В далекие от геологических, предполагаемые космические периоды истории Земли не могли существовать те земные оболочки, которые служат местом современных химических реакций; в них действовали силы, отличные от указанных выше форм энергии. Однако эти космические периоды жизни Земли ни в чем не замечаются в геологической, химической истории Земли: надо думать, что все их следы стерты в течение миллионов лет геологического времени, когда все вещество земной коры приняло атомные группировки, отвечающие геологическим периодам нашей планеты.

**61.** Своеобразный характер химии земной коры сказывается и на свойствах живого вещества<sup>2</sup>. Живое вещество представляет, несомненно, единственный фактор в истории Земли в геологическое время, который мог бы вызвать на земле создание новых, не существовавших в ней раньше соединений. Не говоря уже о XVI–XX столетиях нашего летоисчисления, когда

<sup>1</sup> Мы имеем ряд минералов, которые не сохранились от далеких геологических эпох, но мы можем почти всегда на основании косвенных, но точных данных убедиться, что они раньше там были.

<sup>2</sup> Под именем живого вещества я буду везде подразумевать совокупность живых организмов.

мысль человека начала могущественно вмешиваться в долго неизменный ход химических процессов земной коры и создавать в ней в огромных количествах новые тела – продукты техники, ясно, что влияние живого вещества должно было сказываться и гораздо раньше. Столь ярко выраженная эволюция во времени морфологических форм живого вещества – животного и растительного мира, несомненно, всегда была неизменно связана с созданием внутри организма новых химических тел, характерных для его новых морфологических форм. Несомненно, все эти химические тела очень подвижны, неустойчивы, нередко близки по своим свойствам, но они все же различны химически, и едва ли одинаковы были органические вещества каких-нибудь пермских ящеров с веществами современных теплокровных животных, в то время отсутствовавших, и едва ли могли в каменноугольную эпоху существовать красящие пигменты и алкалоиды наших цветковых растений.

Но если химический состав этих меняющихся соединений и мог быть различен, нельзя допустить, чтобы в общем участие живого вещества в процессах минералообразований резко менялось в течение геологических периодов, ибо иначе мы как-нибудь, а увидели бы это изменение в получаемых в разные геологические эпохи минералах. Приходится допустить, что не только оно всегда действовало в одинаковом с ныне наблюдаемым направлении, но и та энергия, которую для этого доставляло живое вещество, оставалась в течение всего этого времени относительно неизменной с небольшими колебаниями в ту и в другую сторону.

Мы увидим в дальнейшем, какое огромное влияние живое вещество оказывает на процессы минералообразований и как оно является неизбежным звеном во всех главнейших циклах химических элементов. Биосфера очень глубоко отражается на всех главнейших химических процессах земной коры.

Если при этих условиях в течение всех геологических периодов нельзя заметить в ходе химических процессов никаких изменений, это возможно, кажется мне, лишь при двух обстоятельствах: 1) потому что во все эти периоды существовало живое вещество, общий характер химических реакций которого в их главных проявлениях был аналогичен теперешним, и 2) количество этого вещества, поскольку это связано с поглощенной им солнечной энергией, способной являться формой свободной энергии, в химических процессах земной коры, было в течение всего геологического времени в общем неизменно. В биосфере было сосредоточено столько же в общем (с небольшими колебаниями) живой материи, сколько ее находится в ней в нашу геологическую эпоху.

Этот вывод не является чем-то особенным для живого вещества. Он неизбежен – при независимости минералов от геологического времени – для всех форм участвующей в процессах их образования энергии. И лучистая энергия Солнца, и интенсивность радиоактивных процессов, и энергия, свойственная земному шару, не менялись заметно в течение геологического времени.

**62.** Общего обзора химических реакций Земли нет. Многочисленные правильности постоянно отмечались химиками и минералогами попутно в сводных работах. Так, из химических работ можно отметить любопытные замечания у Дюма (*J. Dumas. Leçons sur la philosophie chimique, 2 ed., P., 1878; без перемен – лекции 1837 г.*), Либига (*J. Liebig. Chemische Briefe, 6. Aufl.,*

Lpz., 1877; 1-е изд. в 1844), Д. Менделеева («Основы химии», 7-е изд., СПб., 1906).

Сводки и руководства по химической минералогии дают, между прочим, указания и на общие правильности химических процессов земной коры. Из таких сводок можно отметить: *B. Bischoff*. Lehrbuch d. chemischeu u. physikalischen Geologie, 2. Aufl., I–IV, В., 1863–1871; *C. Doelter*. Chemische Mineralogie, Lpz., 1890; *F. Brauns*. Chemische Mineralogie, Lpz., 1896; *Elsden*. Principles of chemical geology, Lond., 1970; *F. Clarke*. Data of geochemistry, 4 ed., Wash., 1920; *М. Федоровский*. Генетическая минералогия, Пг., 1920. В большом и очень различном по своим достоинствам «Handbuch d. Mineralchemie», издаваемом Дёльтером с 1912 г., имеются многочисленные указания.

Циклический характер процессов был выяснен наиболее ярко первоначально для элементов, связанных с живыми организмами, – О, М, Р, S и т.д. Дюма и Буссенго выявили это в форме, сохранившейся неизменной во многом для нашего времени. К другим элементам пытался приложить эти воззрения Мор. До сих пор главным образом применяют эти идеи для органогенных элементов. Из огромной литературы см. *J. Dumas et J. Boussingault*. Essai sur la statique chimique des êtres organisés, 2 ed., ., 1842; *F. Mohr*. Geschichte d. Erde, 2. Aufl., 1875; *W. Knop*. Kreislauf d. Stoffes, Lehrbuch d. Agriculturchemie, Lpz., 1868; *G. Bunge*. Lehrbuch d. Physiologie d. Menschen, II, 2. Aufl., Lpz., 1905; *С. Виноградский*. Круговорот азота, Дневник XIII съезда естествоисп. и врачей М., 1910; *C. Linck*. Die Kreislaufvorgänge im Mineralreich, 1912 (его же статья и статья *F. Czapek*. Kreislauf d. Stoffes в Handwörterbuch d. Naturw., V., 1914); *A. Mayer*. Handbuch d. Agriculturchemie, 6. Aufl., I, 1921; *В. Омелянский*. Основы микробиологии, 3-е изд., Пг., 1922.

В частности, об элементах редких земель в связи с их общими свойствами и нахождением в земной коре см. *W. Crookes*. The genesis of the chemical elements, 1884 (есть русский перевод); *Schilling*. Das Vorkommen von seltener Erden im Mineralreiche, М., 1904; *H. Little*. Rare earthes, Frind's Textbook of inorgan. chemistry, IV, Lond., 1917 (хорошая сводка).

О рассеянии и нахождению иода в земной коре см. литературу у *В. Вернадского*. Опыт описательной минералогии, I–II, 1914, с. 128. [Избр. соч., II, 1955, с. 29], а также *W. Vernadsky*. La géochimie. P., 1924 [Избр. соч., I, 1954, с. 45]. Важные работы Фелленберга (*F. Fellenberg*) с сотрудниками в «Biochem. Zschr.», 139, Lpz., 1923; 152, 1924 и «Norsk Geol. Tidskrift», 9, Oslo, 1926. Ср. § 466.

Искусственное получение минералов обратило на себя внимание в конце XVIII – начале XIX столетия. Вначале очень много данных было получено благодаря искусственному получению соединений, подобных минералам во время технических процессов (в шлаках, доменных печах и т.п.). В 1870–1880-х годах замечательные опыты Фуке и Мишель-Леви привели к ряду очень важных обобщений и установили в научном сознании значение *синтетической минералогии*. Несмотря на значительное количество новых данных, полученных после их работы, несомненно, эта область знания далеко не вызывает к себе того научного внимания, какое отвечает ее значению. Главнейшая литература *F. Fouquè et A. Michel-Lèvy*. Synthèse des minéraux et des roches. P., 1882; *L. Bourgeois*. Reproduction artificielle des minéraux, P., 1884 (Encycl. chim., изд. Fremy); *П. Чирвинский*. Искусственное получение минера-

лов в XIX столетии, Киев, 1903–1906; *C. Doelter*. Handbuch d. Mineralchemie, I–V, Lpz., 1910–1921 (не окончено); *C. Dittler*. Mineralsynthet. Practicum, De., 1914.

*О разном характере химических элементов в связи с круговыми процессами см. В. Вернадский*. Природа, Пг., 1922, № 3–5, с. 31–40.

## V. ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДЕ

### 1. Определение минерала

**63.** В основе минералогии лежит понятие о минерале, сложившееся исторически и менявшееся в своем содержании в долгие годы развития этой науки. Постепенно выделились из старинной минералогии, иногда называвшейся ориктогнозией, разные другие естественные тела, которые когда-то соединялись с минералами в одну группу, – горные породы, составившие петрографию, окаменелости – палеонтологию, почвы – почвоведение, кристаллы – кристаллографию, химические элементы – геохимию.

В настоящее время мы называем *минералом физически или химически индивидуализированный продукт земных химических реакций, состоящий из химических молекул*. Дать вполне полное определение этому понятию мы не можем, как не можем дать такового и для других объектов природы; постоянно мы затрудняемся, например, надо ли отнести те или другие организмы к животным или растениям, имеем ли мы дело с отдельным организмом или с их симбиозом или колонией, с почвой или горной породой и т.д. Несмотря, однако, на это, мы можем совершенно точно и полно идти в нашем исследовании, так как наше определение объекта этих наук достаточно ясно и непреложно для главной массы фактов и оказывается недостаточным лишь в ничтожном количестве случаев. При этом и эта недостаточность имеет значение, так как она ставит новые научные вопросы, разрешение которых углубляет наше знание.

Это явление общее для всех чисто индуктивных наук, где никогда не может быть достигнуто такое логическое определение объектов их исследования, которое бы всецело их охватило. Индуктивные науки никогда не могут овладеть знанием природы до конца, всегда останется неразрешимый остаток, который и сказывается в неполноте логических определений и логических законностей.

**64.** То же самое имеет место и по отношению к объекту минералогии – минералу. Мы чрезвычайно часто находимся в затруднении решить, имеем ли мы дело с минералом, горной породой или каким-нибудь иным объектом, промежуточным между горной породой и минералом и требующим создания особого понятия. Поэтому нет полного единодушия между минералогами относительно круга ведения минералогии, так как он меняется в зависимости от того, что они принимают за минерал в своей научной работе и как они смотрят на научные явления в смежных областях.

Одно из главных разногласий заключается в признании за минерал тел жидких и газообразных. Некоторые их за таковые не признают. Собственно говоря, их исключение из области ведения минералогии проникло в науку поздно, в конце первой половины XIX века, когда кристаллография стала главным объектом минералогов и кристаллографические свойства выдвинулись

на первое место в научных описаниях. К тому же в это время очень быстрый рост имели – с конца XVIII века – минералогические собрания, объектом которых являются почти исключительно твердые природные тела. Постепенно только они одни и стали называться минералами.

В своих лекциях я буду придерживаться старой традиции, которая к тому же никогда не прерывалась, и буду называть минералом всякий продукт природных реакций, достаточно точно физически или химически индивидуализированный в форме молекул, будет ли он твердым, жидким или газообразным. С этой точки зрения минералом будут воздух, углекислота, кислород, морская вода и т.д.

**65.** Несомненно, при таком определении минерала могут быть некоторые совпадения с предметами других наук, например для воздуха или океанической воды. Однако совершенно ясно, что в этих случаях данные объекты будут изучаться в океанографии или метеорологии совершенно с другой точки зрения, чем в минералогии.

Гораздо более полные совпадения неизбежны для твердых минералов, где нередко один и тот же объект будет рассматриваться с очень близких точек зрения в петрографии и минералогии, так как то, что петрографы называют простой горной породой, например мрамор или мел, более или менее чистый  $\text{CaCO}_3$ , будет минералом, только встреченным в земной коре в одном месте в очень больших массах.

Есть исследователи, которые на этом основании выбрасывают эти объекты (гипсы, ангидриты, кальциты, кварцы, каменные угли, лед и т.д. в больших массах) из круга ведения минералогии. Однако такой случайный признак, как непосредственное участие минерала в составе значительной части земной коры, конечно, не может служить основанием научного разделения, ибо в тех случаях, когда тот же минерал встречается в смеси с другими телами в малых количествах, даже эти исследователи его считают минералом. Проведение этого взгляда приводит только к целому ряду недоразумений, мешает точному изучению химии земной коры и вызывает лишнюю работу кажущейся точности. Поэтому в этой книге все *простые горные породы буду рассматривать как случаи массового нахождения минерала*, причем мы увидим, что и для всех прочих минералов имеет значение определение их максимальных возможностей скоплений и что такое-массовое нахождение минерала дает нам ценные данные для суждений о химическом процессе.

Точно так же и минералы, не видимые глазу, микроскопические, остаются минералами и также не могут быть выброшены из научного изучения минералогии, как это без всяких теоретических обоснований, из-за привычки, иногда делают минералоги.

**66.** Нельзя отрицать, что и при всем том нам не раз придется сталкиваться с затруднениями при определении понятия минерала. Одно время считали, что минерал представляет собой тело, которое физически однородно и состоит из одного химического соединения. К этому определению подходит большинство хорошо изученных минералов, будет ли это жидкий раствор (например, морская вода или нефть), твердый раствор (например, дымчатый кварц), определенное химическое соединение (горный кристалл  $\text{SiO}_2$ ), изоморфная смесь, как плагиоклаз и т.д. Однако есть случаи, где мы, несомненно, имеем дело с минералом, совершенно индивидуализи-

зированным продуктом химических реакций, даже кристаллом, который или химически, или физически неоднороден в своих частях – это, например, так называемые структуры – зонарная (некоторые полевые шпаты) или пертитовая (пертит) и т.д.

Мне придется еще раз коснуться этих явлений. Но пока мы должны признать, что физическая или закономерная механическая смесь химических соединений, помимо чистых химических соединений, может быть минералом, причем главным основанием выделения их в определенный минерал является то обстоятельство, что они как таковые, как неоднородная, но закономерная смесь являются продуктом природных химических реакций земной коры, их характеризуют. И очевидно, при изучении этих процессов они должны явиться объектом минералогии.

Во всем дальнейшем изучении мы будем называть минералом *определенный индивидуализированный молекулярный продукт природных химических реакций, будет ли этот продукт чистым химическим соединением или морфологически закономерной смесью химических соединений.*

Огромный сдвиг в наших представлениях в области физики и химии, который произошел в 1911–1921 гг. в связи с выяснением значения и структуры атома, создание физики атомов (атомной физики) и химии атома (учение о радиоактивности и геохимии) позволяет более точно определить область минералогии – она является *молекулярной химией земной коры*<sup>1</sup>.

## 2. Горные породы

**67.** Принимая подобное определение минерала, мы встречаемся с особенностями нахождения минералов только в литосфере, так как в других фазовых оболочках земной коры никаких затруднений в этом отношении быть не может благодаря свойствам газа в жидкости. Благодаря их подвижности, и газовая и жидкая оболочки земной коры в значительной мере *однородны* на огромном протяжении; более резкая неоднородность, вызываемая причинами общего характера, сказывается на всем нахождении газа или жидкости, приводит к образованию новых оболочек. Такие новые оболочки, как мы видели, очень резко выражены для газов (§ 26). Наши обычные представления о газах, основанные на опытах наших лабораторий, требуют поправок, когда мы переходим к земным условиям. Здесь мы видим огромные массы газов, нередко, как в нашей земной атмосфере, ограниченные только своими собственными молекулярными свойствами. Для таких огромных газовых скоплений мы и для газов можем говорить о их внешней форме, о их морфологии; но такие скопления различаются лишь послойно, на всем протяжении нашей планеты.

В пределах всякой жидкой или газовой оболочки всякое наступившее нарушение однородности от местных причин может долго удерживаться только в исключительных случаях<sup>2</sup>. Все вещество этих оболочек связано всегда постепенными переходами с окружающими его частями, находится в движении,

<sup>1</sup> Очень ярко происходящую перемену идей в этой области выражает в своей новой книге Зоммерфельд (см. *Sommerfeld. Atombau u. Spectrallinien*, 2. Aufl., 1921).

<sup>2</sup> В случае устойчивого равновесия, например сероводородный раствор в нижних слоях Черного моря.

и в общем всякая разнородность выравнивается. В атмосфере и гидросфере другие жидкие и газообразные минералы, таким образом, не могут долго существовать и быстро смешиваются с основной жидкой или газообразной массой. Совершенно иное наблюдается для твердой фазовой оболочки – литосферы.

Она состоит из отдельных, резко химически отличных друг от друга участков, образованных правильно и тесно между собою связанными минералами. Такие участки литосферы, отличающиеся друг от друга по своему происхождению, химическому и минералогическому составу и физическому характеру, называются *горными породами*. Горные породы составляют главную массу земной коры.

Изучение горных пород не входит в задачи минералогии, оно является делом новой отрасли геологии, возникшей во второй половине XIX столетия, – петрографии, быстро разрастающейся и очень обширной.

Знание ее является для минералога столь же необходимым, как знание химии и физики. Образуясь в горных породах, являясь всегда их составной частью, очевидно, минералы в своем распространении в земной коре теснейшим образом обусловлены происхождением, структурой, химическим составом горных пород, в которых они находятся.

В нижеследующих параграфах я вкратце остановлюсь поэтому на некоторых свойствах горных пород, познание которых нам необходимо для понимания хода минералогических процессов.

**68.** Можно различить по химическому составу, условиям образования, структуре три главных *типа* горных пород, строящих земную кору:

- породы *массивные*,
- » *кристаллически-слоистые*,
- » *осадочные и обломочные*<sup>1</sup>.

Из этих пород породы массивные составляют по крайней мере 95% по весу других твердых пород, тогда как на долю двух других приходится всего 5%.

Эти три типа в известной мере отвечают тем термодинамическим оболочкам, о которых была речь в § 29–39, и мы можем расположить их в таком порядке, где эта связь проявляется особенно ясно:

- |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|
| 1. Осадочные и обломочные породы характерны для оболочки 2в |   |   |   |   |
| 2. Кристаллически-слоистые                                  | » | » | » | 3 |
| 3. Массивные  | » | » | » | 4 |

Необходимо иметь в виду, что массивные горные породы не являются характерными только для четвертой оболочки, так как они образуются из магмы и в жидком виде при ее движении они попадают в другие оболочки, где застывают, превращаясь в горные породы, причем, внося постороннюю энергию из четвертой оболочки, они, очевидно, не отвечают равновесиям оболочек 2в и третьей, где находятся.

<sup>1</sup> Я оставляю в стороне иногда соединяемую с массивными горными породами жидкую или полужидкую *магму*, с которой они генетически связаны. Магма представляет, по-видимому, особую фазовую оболочку.

Однако и такое распределение горных пород представляет только идеальный случай, который мог бы наблюдаться, если бы в нашей планете не было причин, которые бы переводили вещество из одной оболочки или частей оболочки в другую. Мы видели и сейчас из передвижения магмы и из общих указаний, что этого нет и что, наоборот, в геологических процессах вещество постоянно переходит из одной оболочки в другую, в ту и другую сторону.

Поэтому мы во всех оболочках можем встретить все горные породы. Однако, попав в чуждую им оболочку, они неустойчивы и более или менее быстро изменяются, причем минералы их обычно входят в новые тела и породы переходят в тип горных пород, отвечающих данной оболочке. Этот процесс совершается в ту и другую сторону неуклонно и постоянно в течение геологического времени, причем он идет гораздо быстрее при переходе осадочных пород к магме, от верхних оболочек вниз, чем от нижних вверх. Поэтому мы гораздо чаще встречаем включения пород третьей или четвертой оболочки во второй, чем наоборот. Для полного изменения массивных пород в новые тела, отвечающие осадочной оболочке, необходимы долгие смены тысячелетий, тогда как магматические резорбции быстро изменяют попавшие туда обломки верхних оболочек земной коры.

**69. Массивные породы**, вполне согласно их количественному преобладанию, представляют собой наиболее важный элемент, так как, во-первых, из них прямо или косвенно образовались породы кристаллически слоистые и осадочные и, во-вторых, химический состав этих пород в общем соответствует валовому составу литосферы, что явно указывает на огромную их распространенность в земной коре. Все массивные породы были некогда в магматическом состоянии, т.е. представляли собой расплавленную жидкую или полужидкую силикатовую магму, температура которой превышала 1200 °С.

Массивные горные породы с точки зрения особенностей своего генезиса и физической структуры (отчасти и химического состава) подразделяются на *вулканические* (эффузивные) и *плутонические* (интрузивные).

Вулканические горные породы образовались из магм, вышли в жидком состоянии на земную поверхность – в кору выветривания – довольно быстро застыли здесь при *низком давлении* и *относительно низкой температуре*, при участии и влиянии атмосферы, гидросферы, вещества поверхностного слоя литосферы.

Эти породы нередко содержат вулканическое стекло; для них характерно присутствие пустот вследствие испарения находившихся в них газов или высыхания содержащихся в них жидкостей.

Породы эти при застывании потеряли многочисленные вещества, удалившиеся в растворах или в парообразном состоянии. Они относительно быстро застыли вследствие большой разницы между их температурой и температурой окружающего пространства. Примером подобных пород могут служить лавы современных вулканов, трахиты, базальты и т.п.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> В огромном большинстве случаев вулканические породы отвечают небольшим вместилищам расплавленных масс, лежащих неглубоко от земной поверхности. Исключением в геологической истории Земли должны считаться такие явления, как покровы Декана в Индии,

*Плутонические* горные породы также образовались из магм, но при своем подъеме ближе к земной поверхности не успели выйти на земную поверхность и медленно застыли в глубинах земной коры при более высокой температуре и относительно высоком давлении. В них сохранились в значительной части газообразные – при температуре магмы – продукты, перешедшие при застывании в новые твердые соединения или изменившие соединения, раньше образовавшиеся. Вследствие медленного застывания они имеют более ясную кристаллическую структуру и не заключают силикатового стекла.

К числу таких пород относятся гранит, гранодиорит, сиенит, дунит и т.п.

Плутонические породы можно разделить на две группы, во многом различные, хотя на эти различия обычно не обращают внимания: 1) породы, застывшие в верхних частях метаморфической оболочки (в третьей оболочке), – *гипабиссальные породы*<sup>1</sup> и 2) породы, застывшие в нижней части метаморфической оболочки или ниже ее у магматической оболочки, – *интрузивные породы*.

**70.** Массивные породы в общем отвечают среднему валовому составу литосферы (§ 35), т.е. в них преобладают элементы: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H, Ti. Но эти элементы распределены в них не одинаково. На этом основании, приняв во внимание два господствующих элемента – O и Si, количество которых для среднего их состава превышает 75%, можно разделить все массивные породы на три группы: *кислые, средние и основные массивные породы*<sup>2</sup>.

1. *Кислые массивные породы* содержат более 65–66% SiO<sub>2</sub>. В этом случае SiO<sub>2</sub> находится в избытке и выделяется в этих породах в свободном состоянии в виде кварца, тридимита или богатого кремнеземом стекла.

Цифра 65–66% для процентного содержания SiO<sub>2</sub> была найдена эмпирически; исходили из наблюдения выделения свободного окисла кремния, не соединенного с другими окислами. Позже нашли и теоретическое объяснение этому в химических свойствах кремния. 65–66% кремнезема представляют максимальный его предел, который может содержаться в кремнекислых – простых и сложных – соединениях, как искусственно полученных, так и природных – для тех металлов, которые наблюдаются в заметном количестве в массивных горных породах.

Так, обычными окислами, способными соединяться с SiO<sub>2</sub>, в массивных горных породах являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O.

Как мы увидим далее более подробно, все их соединения с химической точки зрения резко распадаются на две группы:

1) простые силикаты – производные SiO<sub>2</sub> (метасиликаты и ортосиликаты) и сложные силикаты – производные комплексных окислов кремнезема (алюмосиликаты, феррисиликаты и т.д.).

---

Штротмберга в Южной Африке, Змеиной реки в Америке, трещин Лаки в Исландии (Бау, 1925).

<sup>1</sup> От гипабиссальных пород есть все переходы в породы вулканические. Минералогическое различие гипабиссальных и абиссальных пород очень велико.

<sup>2</sup> Сейчас входят в жизнь другие названия: салические (от Sal – Si и Al) и фемические (от Fe и Mg). Промежуточные породы будут сальфемические. В общем здесь различие лишь в названиях.

Количество  $\text{SiO}_2$  в простых силикатах, в наиболее обычных из них, не превышает 60% (для энстатита –  $\text{MgSiO}_3$  – 59,9%) и большей частью доходит до 55%. Для алюмосиликатов эти числа значительно больше; так, для наиболее богатых кремнием минералов (из породообразующих) – для  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ортоклаз и микроклин) 64,8%, для  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (альбит) 68,7%. Однако альбит обычно является в изоморфной смеси с анортитом  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (33,7%  $\text{SiO}_2$ ), так что для наиболее богатых кремнеземом алюмосиликатов процент  $\text{SiO}_2$  не превышает 65–66%. Количество кремнезема в феррисиликатах значительно меньше<sup>1</sup>.

Отсюда совершенно ясно, что когда в магме находится больше 65 %  $\text{SiO}_2$ , избыток его не соединяется с другими окислами, а выкристаллизовывается в свободном состоянии. При ее застывании, следовательно, получается *кислая порода*. Таковы граниты, сиениты и т.п.<sup>2</sup>

2. *Средние породы* представляют искусственную промежуточную группу, заключающую кремнезем в пределах между 55 и 65%. В них тоже часть, но меньшая, кремнезема выделяется в свободном состоянии.

3. *Основные горные породы* содержат меньше 55–50% кремнезема. Обычно в них господствующую роль играют простые силикаты, и полуторные окислы (особенно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) не соединены с  $\text{SiO}_2$ . Свободного кремнезема в них нет. Таковы перидотиты, дуниты, базальты, габбро и т.п.<sup>3</sup> Хотя между этими породами и есть переходы, но в общем такое деление тесно связано с очень важными химическими свойствами господствующих на Земле химических элементов и не может поэтому быть оставлено без внимания.

**71.** Особенно важно деление на кислые и на основные породы. Мы уже видели, что оно, по-видимому, проявляется и в характере земных оболочек, что ниже обычной гранитной оболочки лежит магматическая область, химически отвечающая основным породам.

Нет никакого сомнения сейчас, что кислые и основные породы являются по количеству главной составной частью земной коры. Это впечатление вытекало из первых геологических наблюдений, было высказано уже давно и видно хотя бы по тому, что средний состав кислых массивных пород отвечает в общих чертах среднему валовому составу литосферы – гранитной оболочке земной коры. Несомненно, когда будет закончена геологическая съемка земного шара, над которой идет почти столетняя работа, мы получим в этом отношении вполне точные цифры. Некоторое представление об этом мы, однако, можем иметь и теперь. Американский ученый Дэли (R. Daly, 1914) пытался вычислить распространенность горных пород на основании северо-американской геологической съемки. Из общей территории Северо-Американских Соединенных Штатов в 7 848 000 км<sup>2</sup> 412 000 км<sup>2</sup> геологически точно кар-

<sup>1</sup> Как среди искусственных, так и среди естественных алюмосиликатов и силикатов наблюдаются тела с значительно большим количеством  $\text{SiO}_2$ , но они или не встречаются в больших массах, т.е. не являются породообразующими, или совсем не встречаются в природе, как, например, один из наиболее богатых кремнием алюмосиликатов  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$  (78,49%  $\text{SiO}_2$ ).

<sup>2</sup> Для гранитов характерна роль воды. Температура застывания 575–850 °C.

<sup>3</sup> Разница между этими породами ясна и в тех случаях, когда кремнезем не выделяется в виде отдельных минералов, но входит в состав силикатового стекла.

тированы. На поверхности Земли из этих 412 000 км<sup>2</sup> массивными породами занято 43 294 км<sup>2</sup>; из них 17 113 км<sup>2</sup> – плутоническими и 25 162 км<sup>2</sup> – вулканическими<sup>1</sup>. Несомненно, и под остальными осадочными слоями картированной поверхности Штатов выходят массивные породы; мы их можем оставить в стороне, они почти не известны, но нет никаких причин, чтобы их характер был иной, чем той их части, которая выходит на земную поверхность и доступна нашему изучению. Оказывается, что в этих частях резко преобладают немногие породы – кислые для плутонической части и основные для вулканической. Так, мы имеем из плутонических пород 15 329 км<sup>2</sup>, т.е. 88,9%, покрытыми гранитами и гранодиоритами; на долю всех остальных плутонических пород приходится 11,1%, причем легко убедиться, что этот процент еще уменьшится, так как объем гранитных и гранодиоритовых пород значительно больше объема других пород. В этом распределении ясно сказывается характер наиболее близкой к нам гранитной оболочки Земли. Химический характер этих пород дан в § 72.

Совершенно иную картину представляют вулканические породы. Здесь из 25 162 км<sup>2</sup> заняты кислыми породами, отвечающими гранитам, риолитам, 5560 км<sup>2</sup> и основными (базальтами и близкими к ним пироксеновыми андезитами) 18 583 км<sup>2</sup>. Таким образом, здесь основные, главным образом базальты (10 272 км<sup>2</sup>), составляют по площади 73,7%.

**72.** Если мы обратимся к другим частям земного шара и к другим геологически изученным областям, мы увидим в общем ту же картину: резкое преобладание кислых плутонических пород и значительное преобладание основных вулканических. Совершенно ясно, что в общей массе количество вулканических пород ничтожно по сравнению с массой плутонических, вулканические породы наблюдаются только в осадочной оболочке – только в коре выветривания, не глубже 1 км от земной поверхности, а плутонические идут до глубины в несколько километров, до 16 и глубже.

Ввиду таких правильностей, которые начинают сейчас выясняться, важен средний валовой химический анализ этих главных плутонических и вулканических пород, так как он дает понятие о химическом составе той среды, в которой идут химические реакции литосферы, аналогично тому, как валовой химический состав атмосферы или океанов дает нам понятие о химической среде тропосферы и гидросферы.

На основании сводок Озанна, Кларка, Вашингтона, Левинсон-Лессинга, Дэли состав этих пород выражается следующими числами их главных составных частей, причем в основу исчислений положены сотни лучших анализов из разных мест земной коры.

---

<sup>1</sup> 1060 км<sup>2</sup> занято промежуточной группой, не играющей большой роли в истории земной коры (диабазы, кварцевые порфиры и т.д.).

## Состав массивных пород

### *Плутонические породы*

	Граниты	Гранодиориты		Граниты	Гранодиориты
SiO <sub>2</sub>	69,92%	65,10%	CaO	2,06%	4,66%
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,54	BaO	0,08	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,78	15,82	SrO	0,01	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	1,64	Na <sub>2</sub> O	3,28	3,82
FeO	1,67	2,66	K <sub>2</sub> O	4,07	2,29
MnO	0,13	0,05	H <sub>2</sub> O	0,78	1,09
MgO	0,97	2,17	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24	0,16

### *Вулканические породы*

	Риолит	Базальт	Андезит-авгит
SiO <sub>2</sub>	72,62%	49,06%	57,50%
TiO <sub>2</sub>	0,25	1,32	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,77	15,70	17,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,29	5,38	3,78
FeO	0,90	6,37	3,62
MnO	0,12	0,31	0,22
MgO	0,38	6,17	2,86
CaO	1,43	8,95	5,83
Na <sub>2</sub> O	3,55	3,11	3,53
K <sub>2</sub> O	4,09	1,52	2,36
H <sub>2</sub> O	1,53	1,62	1,88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,45	0,30

Конечно, эти цифры дают средние величины, колебания здесь больше, чем для состава воздуха или морской воды, но все же они дают понятие об общих главных средах массивных пород, в которых идет образование огромного числа минералов. Это как бы 5 разных химических средин твердой литосферы. Но это не состав магмы.

Нельзя забывать, что в более глубоких частях земной коры состав ее приближается к составу базальта, опять-таки потерявшего часть своих летучих веществ<sup>1</sup>.

**73. Кристаллически-слоистые (метаморфические) горные породы** суть измененные позднейшими процессами массивные или осадочные (обломочные) породы. Эти изменения шли при высоком давлении, достигавшем сотен и тысяч атмосфер и при температуре, не доходящей до точки плавления породы. Исходный твердый материал изменялся частью только под влиянием изменения термодинамического поля существования породы, но частью связан с привнесением газообразных (парообразных) веществ и водных растворов. Нередки изменения, связанные с вхождением (инъекциями) расплавленных массивных пород. Книзу это влияние привнесенного расплавленного или полурасплавленного вещества должно быть особенно сильно, и породы метаморфические незаметно сливаются с магматическими (массивными) породами или с магмой.

<sup>1</sup> См. дополнения.

Кристаллически-слоистые породы характеризуются с морфологической точки зрения следующими признаками.

1. Постоянная компактность и слоистость расположения составляющего их материала. Рыхлые продукты никогда не встречаются.

2. Постоянная кристалличность всех их составных частей. Никогда в них не наблюдается стекловатых участков.

3. Богатство минералами (силикаты, алюмосиликаты, феррисиликаты, сложные ортофосфаты и т.д.), заключающими конституционную воду, т.е. воду, выделяемую из минерала лишь при нагревании его до температуры, превышающей несколько сот градусов.

Слоистость этих пород не может считаться для них вторичным признаком, ибо она тесно связана с генезисом этих пород. Она вызвана огромным давлением, существовавшим при их образовании. Во время роста и образования составляющих их минералов образующиеся пластинчатые (слюды, хлориты, хлоритоиды, глины, кианиты, тальки и т.п.) или иглистые (роговые обманки и т.п.) кристаллы располагаются более или менее перпендикулярно к направлению наибольшего давления. Очевидно, в огромном большинстве случаев этим направлением будет направление равнодействующей силы тяжести. В ненарушенной по своему положению кристаллически-слоистой породе кристаллы своими развитыми плоскостями лежат горизонтально, т.е. расположены перпендикулярно отвесу – земному радиусу.

Чем больше давление, тем резче проявление его влияния на структуру породы. Оно начинает сказываться уже на относительно небольшой глубине от земной поверхности. Но в верхних частях метаморфической оболочки явления такой слоистости выражены нередко слабо (например в кристаллических известняках), и мы имеем все переходы в осадочно-обломочные породы.

74. Образование этих пород таким образом в чрезвычайной степени обусловлено давлением. Это резко отражается и на их химическом составе. В них выделяются соединения, химически конденсированные, с большим удельным весом, т.е. малым молекулярным объемом. Особенно ярко это сказывается в случаях полиморфизма.

С этой точки зрения в земной коре, в метаморфической оболочке можно выделить две области: верхнюю и нижнюю ее части. В нижней особенно резко виден такой характер составляющих ее минералов (Бекке).

Такие совершенно особые условия образования этих пород резко отражаются на характере составляющих их минералов. Среди них находится очень много тел, которые мы не умеем сейчас воспроизводить в наших лабораториях. Так, мы не умеем воспроизвести хлориты, хлоритоиды, ставролиты и т.п. Ибо мы не умеем получать соединения под теми огромными давлениями, при каких эти минералы получают в природе. Мы имеем здесь много случаев, когда реакция идет между твердыми компонентами, связана с их молекулярной перегруппировкой, т.е. с явлениями, мало изученными в физико-химии. Наблюдательный метод исследования играет в этой области и сейчас первостепенную роль.

Но кристаллически-слоистые породы образуются не только под влиянием давления. Могущественную роль играют явления *контакта*, частью связанные с инъекцией магматических пород, частью – с пластичностью твердых разнородных средин (пород), под высоким давлением, при относительно

высокой температуре. Нижние части осадочных пород, по-видимому, почти везде изменены не только обычными процессами метаморфизма термодинамического характера, но и обволачены проникшей в них магмой, вызвавшей образование минералов контакта.

75. По своему химическому характеру кристаллически-слоистые породы занимают промежуточное место между массивными и осадочными породами.

Общий валовой состав их отвечает валовому составу массивных пород, среднему составу литосферы. Как мы видели, этот состав приблизительно отвечает среднему составу кислых гранитных пород.

Состав осадочных пород (§ 76) резко отличается от состава массивных пород, так как они являются их остаточным твердым продуктом, выщелоченным водою и измененным благодаря выветриванию. Но эти потерянные части восстанавливаются в метаморфической оболочке привнесом их сверху и снизу.

Благодаря этому могут получиться морфологически близкие метаморфические породы разного происхождения. Так, например, кристаллически-слоистые породы, состоящие из кварца, полевого шпата (главным образом ортоклаза) и слюды (из группы биотита), называются *гнейсами* и составляют огромную часть метаморфической оболочки, концентрируясь главным образом в ее нижней части. Эти породы могут образовываться благодаря давлению из гранитов, минералогический состав которых тождественен с гнейсами. Но те же гнейсы могут явиться окончательным продуктом изменения аркозовых песчаников<sup>1</sup> или глинистых сланцев. В таком случае можно обыкновенно различить их химически, так как такие гнейсы (*парагнейсы*)<sup>2</sup> обычно значительно более бедны калием (и натрием). Химический анализ показывает резкое различие по химическому составу при внешнем сходстве. Количественные соотношения между составляющими гнейс минералами нарушены. Это ярко видно, например, на анализе Ивенса парагнейса из Квебека в Канаде, если сравнить их с гранитами (§ 72).

#### Состав парагнейса

SiO <sub>2</sub>	61,96%	Na <sub>2</sub> O	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,73	K <sub>2</sub> O	2,50
FeO	4,60	H <sub>2</sub> O	1,82
CaO	0,35	TiO <sub>2</sub>	1,66
MgO	1,81	FeS <sub>2</sub>	4,33

Но такое различие наблюдается далеко не всегда, и очень часто чрезвычайно трудно отличить ортогнейсы от парагнейсов. Об этом идут постоянные споры.

Однако такое резкое изменение осадочных пород наблюдается только в конечной стадии их изменения. Очень часто, особенно в верхней части метаморфической оболочки, они изменены значительно меньше. Между осадочными и кристаллически слоистыми породами есть переходы, как они есть и между массивными и кристаллически-слоистыми породами.

<sup>1</sup> Аркозовые песчаники состоят из смеси зерен полевого шпата и кварца.

<sup>2</sup> Гнейсы, происшедшие из гранитов, называются *ортогнейсами*.

Благодаря этому здесь наблюдаются породы не только с господством кремния, алюминия, железа, как это мы видим в массивных породах, но и таких элементов, как Ca, Mg, или таких, как C, Cl, P, S, роль которых в массивных породах совершенно отходит на второе место. В некоторых случаях получаются этим путем породы, резко отличные от массивных пород, но схожие с обломочными, как например кварциты ( $\text{SiO}_2$ ), мраморы ( $\text{CaCO}_3$ ), доломиты (Ca, Mg),  $\text{CO}_3$ , глинистые сланцы и т.д. Эти породы сосредоточены главным образом в верхней части метаморфической оболочки.

Наряду с такими породами наблюдаются другие, минералы которых характерны только для кристаллически-слоистых пород и не образуются ни в областях создания массивных, ни осадочных пород. Таковы сланцы хлоритовые, тальковые, хлоритоидные и т.д.

**76. Осадочные и обломочные породы.** Осадочными и обломочными породами называются собравшиеся вместе значительными массами продукты изменения массивных, кристаллически-слоистых (метаморфических) или ранее образовавшихся осадочных пород. Они изменяются главным образом под влиянием атмосферы и гидросферы и связанных с ними процессов физико-химических и биологических, идущих на суше или в океане. Они называются обломочными породами, когда в их образовании играют главную роль механические процессы раздробления, осадочными – когда господствуют процессы, связанные с выделением и сортировкой их составных частей. При этом осаждение может идти из растворов (*химические осадки*, например некоторые известняки, т.е.  $\text{CaCO}_3$ , как альм или гажа на дне болот и озер и т.п.). Осаждение может идти в результате деятельности ветра (*эоловые осадки*), например некоторые лёссы (мергели), и воды из механически переносимых ею частиц (*водные осадки*, например глины).

Многочисленные факторы действуют разрушительно на горные породы на границах разных фазовых оболочек и способствуют созданию осадочных и обломочных пород. Вода, содержащая кислород и угольную кислоту, метеорные осадки, кислород воздуха, организмы, скачки температур, текущая вода, приливы и отливы и движения моря, ветры и т.п., все это механически и химически действует на твердые породы, разрушает старое, создает новое. Процесс идет на земной поверхности неуклонно и непрерывно миллионы лет. Горные породы измельчаются и вновь цементируются; составляющие их силикаты и алюмосиликаты распадаются, ибо эти соли в среде, богатой  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и O, являются неустойчивыми; они переходят в новые соединения; связь между их ангидридами и металлическими основаниями прекращается. Силикаты и алюмосиликаты переходят в гидраты (свободные слабые кислоты), глины, и ангидриды – в опалы, кварцы. Освободившиеся щелочи и щелочные земли дают новые тела – карбонаты, сульфаты, хлориды, фосфаты, селитры и т.д. – и переходят или в растворы, или в организмы. Железо в конце концов собирается в виде гидратов окиси железа (лимониты и т.д.). Этим путем получают песчаники (преобладает  $\text{SiO}_2$ ), глины (кремнеалюминиевые кислоты), известняки ( $\text{CaCO}_3$ ), доломиты (Ca, Mg) $\text{CO}_3$ , мергели (смесь известняков с глиной), гипсы ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и т.д.

При механическом разрушении этих пород или пород массивных и метаморфических образуются *рыхлые породы*, пески разного характера. В песках обычно преобладают наименее меняющиеся при выветривании минералы по-

род и наиболее твердые (главным образом кварц –  $\text{SiO}_2$ ), но могут быть пески и иного состава (например известковые в пустынных местностях, на островах кораллового происхождения и т.д.). Рыхлые породы могут образовываться и осадками химического и биохимического происхождения, например диатомиты (опалы из диатомовых водорослей), снег высоких широт и т.д.

Эти рыхлые породы могут цементироваться уже в коре выветривания, но еще резче превращение их в твердые породы идет в области метаморфизма. В коре выветривания их цементом являются  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{HO})_6$ , опалы и т.д. (конгломераты, аркозовые песчаники и т.п.).

Характерными условиями образования осадочных пород являются низкая температура и низкое давление, в среднем отвечающие тем пределам, которые наблюдаются в гидросфере и на поверхности литосферы. Огромную роль, до сих пор недостаточно учитываемую, играет в этом процессе живое вещество, т.е. биосфера.

Мощность осадочных пород в среднем не превышает немногих километров. Уже на глубине 1–2 км они попадают в область метаморфических процессов, чуждых условиям их образования, так как в этой среде температура значительно выше средней температуры земной поверхности (или тем более гидросферы) и в ней отсутствует кислород. Поэтому только верхняя часть их на глубину до 1–2 км относится к коре выветривания. Очень часто не различают эти различные положения осадочных пород в земных оболочках, соединяют их целиком с корой выветривания и этим вызывают значительные затруднения в толковании геологических явлений.

Общая мощность осадочных пород очень значительна и захватывает огромную часть метаморфических пород. Едва ли она меньше тех 16 км, которые мы изучаем в минералогии. Нижние их части, идущие должно быть глубже, превращены в кристаллически-слоистые породы (§ 75).

В тех случаях, когда они не изменены или мало изменены, они очень резко отличаются по химическому составу от массивных пород, как это видно уже по кристаллически-слоистым породам верхней метаморфической оболочки, где они относительно мало изменились (§ 73). В этих породах нередко господствуют Ca, S, P, H, C, Mg, F, Ka, Cl, никогда не достигающие подобной концентрации в массивных породах.

*77. Общие замечания.* Таким образом, первичными породами земной коры являются массивные породы. Результатом их изменения являются породы кристаллически-слоистые и обломочно-осадочные. Процесс этот идет непрерывно и неуклонно в связи с переходом массивных пород в условия чуждых им термодинамических оболочек.

Так например, если бы гранит вследствие каких-либо перемещений слоев земной коры стал подвергаться очень высокому (часто боковому) давлению, то в нем будут происходить молекулярные перемещения в твердом состоянии, и он в конце концов перейдет в кристаллически-слоистую породу – гнейс (ортогнейс, § 75).

Если те же самые гранитные массивы вследствие денудационных или каких-либо других процессов обнажаются, выходят на земную поверхность, то на них начинает действовать гидросфера или атмосфера, минералы, их составляющие, распадаются и изменяются, и они дают начало осадочным или обломочным породам.

Как уже указывалось, осадочные и обломочные породы в свою очередь под влиянием повышения давления и температуры, выходя из области воздействия атмосферы и гидросферы, переходят в породы кристаллически-слоистые. Глина переходит в глинистые сланцы, а позже свободная кремнеалюминиевая кислота (каолин и т.п.), ее составляющая, дает слюдяные или другие сложные тела (слюдяной сланец и т.п.). Известняки переходят в кристаллические известняки, в мраморы, в доломитизированные мраморы, в чиполины<sup>1</sup> и т. п. Как мы видели, эти процессы особенно резко выражены для нижней границы осадочных и обломочных пород. По мере углубления осадочные породы все более и более изменяются и становятся новыми, не похожими на исходные, образованиями.

В долгие годы геологической истории более древние осадочные породы неизбежно подвергаются влиянию новых термодинамических условий метаморфической оболочки или тому контактному и резорбирующему изменению, какое происходит вследствие воздействия магмы, в этих условиях проникающей в метаморфическую оболочку, или образующихся из нее плутонических пород. И в том, и в другом случае осадочные и обломочные породы как таковые исчезают и переходят в породы кристаллически-слоистые.

Чрезвычайно характерно, что эти изменения совершенно идентичны на всем протяжении геологической истории Земли, что указывает на неизменяемость во времени тех химических процессов, которые мы изучаем в минералогии.

Вторичное происхождение осадочных пород из массивных и кристаллически-слоистых ясно и несомненно. Но долго не был ясен вторичный характер всех кристаллически-слоистых пород.

Одно время их все – или некоторые наиболее своеобразные их части (например гнейсы) – считали первичными и принимали за первичную кору застывания или за своеобразный химический осадок гипотетичного, отличного от современного, первичного океана.

Однако по мере развития науки выяснилось и было доказано вторичное происхождение из массивных и осадочно-обломочных пород большинства кристаллически-слоистых.

Случаи кристаллически-слоистых пород, которые сейчас не могут быть точно сведены к этому объяснению, быстро и неизменно уменьшаются, и, по видимому, не будет ошибкой признать их все за вторичные.

Но не ясен и первичный характер массивных пород, ибо между ними и кристаллически-слоистыми породами есть все переходы. Нижние части пород метаморфической оболочки – породы кристаллически-слоистые – расплавляются, химически и морфологически изменяются и переходят в магмы и породы массивные.

**78.** В сущности, мы встречаемся здесь с гораздо более общими вопросами о том, имеем ли мы вообще в минералогии дело с земным веществом, которое попадает впервые в изучаемую в минералогии земную кору из ее более глубоких участков или из еще более глубоких недр земного сфероида (барисферы, § 30). Не были ли на протяжении геологического времени те-

---

<sup>1</sup> Чиполинами называются мраморы, заключающие правильно расположенные листочки слюды, талька и т.п.

перешние массивные породы когда-то осадочными и обломочными, может быть даже не раз в течение долгой геологической истории? Или массивные породы, действительно, приносят на земную поверхность и в метаморфическую оболочку вещество новое, не участвовавшее в процессах этой оболочки и коры выветривания? Или они состоят из смеси этих веществ?

Определенного ответа на эти вопросы мы дать не можем. Из всего комплекса известных данных, кажется мне, скорее всего вытекает впечатление, что мы почти не имеем в доступной нашему изучению области земной коры вещества, которое бы раньше не участвовало в таких же реакциях и которое вновь возвращается в прежнее состояние. Сомнение может быть только по отношению к некоторым газам (азот, благородные газы).

Два главных обстоятельства заставляют склоняться к этому мнению: 1) общий характер подавляющего большинства земных реакций как круговых (§ 57), который заставляет думать, что наблюдаемый круговорот продолжается на протяжении всего наблюдаемого времени, т.е. на протяжении всей геологической истории Земли (§ 60), и 2) полная метаморфизация осадочных и обломочных пород до альгонкских эпох и несомненное изменение их в породы кристаллически-слоистые и, может быть, в массивные. Этот переход совершился в огромном масштабе и, по-видимому, нацело, причем из сравнения наблюдаемых метаморфизованных пород с породами осадочными и обломочными приходится допустить, что длительность геологических эпох, осадочные и обломочные породы коих метаморфизованы и нацело изменены, была много больше длительности геологических эпох от альгонкской или кембрийской до нашего времени. На ту же длительность предыдущих геологических периодов указывает и изучение эволюции органического мира: в кембрийскую эпоху мы встречаемся с такой сложностью форм и организаций живого вещества, которая неизбежно указывает на длительную, нам неизвестную, историю организованного мира в докембрийские геологические эпохи. Не менее сложной является и мало известная жизнь альгонкской эры.

Имея это в виду, мы едва ли можем говорить, как это иногда делается, о приходе на земную поверхность, или в метаморфическую оболочку, или в атмосферу так называемого «ювенильного» вещества, еще не бывшего в земной коре, впервые принимающего участие в ее химических реакциях. И в то же время необходимо в целом ряде минералогических вопросов отличать вновь входящее в химические реакции вещество от вещества старого.

Поэтому, оставляя в стороне генезис так называемого ювенильного вещества, я буду употреблять предложенные в этом смысле австрийским геологом Зюссом (E. Suess, 1831–1910) термины в несколько ином, чем он это делал, понимании, а именно: я буду называть вещество (например минерал):

*ювенильным*, когда оно приходит из (или образовалось в условиях) магматической оболочки,

*фреатическим*, когда оно приходит из метаморфической оболочки,

*вадозным*, когда оно приходит из коры выветривания.

**79. Литература** о горных породах – петрографии и петрогенезиса – огромна и постоянно растет, особенно с тех пор, как геология охватила своим анализом большие пространства земной коры и как выяснилось значение

петрографии в целом ряде вопросов практической важности, например о рудных минералах.

С химико-минералогической точки зрения в связи с вопросами, поднимаемыми в этом отделе и во всем дальнейшем изложении, можно указать на следующие работы:

*C.F. Naumann*. Geognosie, I–III, Lpz., 1858–1862; *C. Bischoff*. Lehrbuch d. chemischen u. physikalischen Geologie, I–IV, Bonn, 1863–1871; *F. Fougué et A. Michel-Lévy*. Ménéralogie micrograph., P., 1879; *J. Roth*. Allgemeine u. chemische Geologie, I–II, B., 1879–1891; *J. Teall*. British Petrography, Birm., 1888; *F. Zirkel*. Lehrbuch der Petrographie, 2. Aufl. I–III, Lpz., 1893–1894; *J. Wallter*. Einleintung in d. Geologie, Jena, 1893–1894; *C. Van Hise*. Principles of American precambrian geology, «XVI Ann. Rep. of Un. St. Geol. Survey», Wash., 1896; *Ф. Левинсон-Лессинг*. Исследования по теоретической петрографии, СПб., 1898; *A. Osann*. Beiträge zur chemischen Petrographie, I–II, 1903–1904; *W. Cross, J. Iddings, L. Pirsson, H. Washington*. Quantitative classification of igneous rocks. Chic., 1903; *J. Vogt*. Silikatschmezlösungen, I–II, 1904–1905; *C. Van Hise*. A treatise on metamorphism, Wash., 1904 (Monographs of Un. St. Geol. Survey); *A. Harker*. The natural history of igneous rocks, N.Y., 1909; *J. Iddings*. Igneous rocks, I–II, N.Y., 1909–1913; *E. Weinschenk*. Allgemeine Gesteinslehre, 2–3. Aufl., I–II, Fr., 1903–1907; *E. Schwarz*. Causal geology, Lond., 1910; *R. Daly*. Igneous rocks a. their origin. N.Y., 1914; *F. Becke*. Abhandl. Wien. Akad. (о кристаллических сланцах); *U. Grubenmann*. Krystallin. Schiefer, 2. Aufl., I–II, B., 1910; *E. Weinschenk*. Grundzüge der Gesteinskunde, 3. Aufl. Fr., 1913; *F.v. Wolff*. Der Vulkanismus, I, Stuttg., 1913–1914; *F. Hatch a. R. Rastall*. The petrology of sedimentary rocks, Long., 1913; *H. Boeke*. Grundlagen d. physik.-chem. Petrographie, B., 1915; *F. Hatch*. The petrology of igneous rocks, 7 ed., Lond., 1914; *C. Leith a W. Mead*. Metamorphic geology, N.Y., 1915; *L. Cayeux*. Introduction à l'étude petrographique des roches sédimentaires, I–II, P., 1916; *W. Hommel*. Grundzüge d. system. Petrographie, I, B., 1919; *F. Clakre*. Data of geochemistry, 4 ed., Wash., 1920; *H. Rosenbusch*. Elemente d. Gesteinslehre, 4-е изд. (Osann), 1921; *H. Rosenbusch*. Mikrosk. Physiogr. d. Mineralien u. Gesteine, 5. Aufl., v. Wülfig., Stuttg., 1921 (не окончено); *В. Лучицкий*. Учебник петрографии, 3-е изд., Киев, 1922.

Важны работы М. Усова, «Изв. Сибирского отд. Геол. ком.», 4, 3, Томск. 1925 и др. *R. Daly* – см. § 33.

Понимание явлений петрографии, так же впрочем, как и минералогии, невозможно без широкого и точного представления об общей геологии. В связи с разбираемыми здесь вопросами можно указать некоторые главы книги *W. Suess*. Antlitz d. Erde, I–III, Wien, 1885–1909 (и особенно французский перевод *M. Margerie* с дополнениями, P., 1914) и трактаты по геологии (например из новых: *А. Борисяк*. Курс исторической геологии, Пг., 1922 и др.; *E. Haug*. Traité de géologie, I–II; P., 1908–1911); *L. Pirsson a. C. Schuhardt*. A textbook of geology, I–II, N.Y., 1913–1915, 2 ed., 1924; *E. Kaiser*. Lehrbuch d. Geologie, Lpz., 1921; 5. Aufl., 1925; *Ф. Левинсон-Лессинг*. Петрография, Л., 1925 (НХТИ); *А. Заварицкий*. Физико-химические основы петрографии изверженных пород, Л., 1926 (НХТИ); *A. Grabau*. A comprehensive geology, I–II, N.Y., 1921; *L. Kober*. Bau d. Erde, B., 1921.

### 3. Месторождения минералов

80. Согласно данному в § 63 определению минералы в различных комбинациях составляют все земные оболочки и слагают из себя горные породы. Мы видели, что количество минералов, которые являются преобладающими в земных оболочках или в горных породах, очень незначительно. Едва ли можно набрать больше 50–100 минералов, которые будут составлять  $\frac{9}{10}$  по весу всех горных пород или каждой оболочки в отдельности. Следовательно, если бы мы имели своей задачей изучить химические процессы земной коры в общих чертах, мы могли бы остановиться только на истории этих немногих минералов и получили бы таким образом, несомненно, известное представление о главных химических процессах, идущих в земной коре или в отдельных земных оболочках.

Но это не может являться задачей минералогии, – ее задачей служит изучение всех химических реакций Земли, т.е. *всех минералов*. Число минералов, как мы видели (§ 54), превышает 2000 и медленно увеличивается, как под влиянием новых открытий, так и под влиянием изменений наших взглядов на минералы. Ежегодно открывается не менее 20–40 новых тел, и мы, несомненно, далеко не достигли предела, при котором темп таких открытий заметно уменьшился бы.

Поэтому, очевидно, для минералогии суммарное представление о составе земной коры или земных оболочек является недостаточным; к тому же надо иметь в виду, что есть известная закономерная связь между всеми минералами на Земле, нет случайных, неожиданных продуктов. Если бы мы могли сразу охватить все химические процессы, идущие на всей земной поверхности, на разных глубинах и в различное время, мы бы убедились, что они представляют одно неразделимое целое, части одного огромного химического равновесия, которое представляет собой наша планета. Деление на отдельные процессы является необходимым следствием наших мыслительных способностей, но не характера природного явления.

Очевидно, единая химия земной коры может быть узнана только тогда, когда будут выяснены и фиксированы все ее химические реакции и все получаемые при этом продукты. Убеждение, что с этой общей точки зрения нет минералов, не имеющих значения, случайных и безразличных, все более и более охватывает науку с начала XX столетия; особенно ярко сказалось это при изучении тех минералов, для которых можно было выяснить теоретически поверхность химического равновесия, отвечающую природному процессу их образования.

В основу нашего изучения минералов мы кладем научное *наблюдение*, причем в огромном большинстве случаев мы имеем возможность изучать не самый процесс образования минералов, а готовые продукты природного химического процесса – минералы.

Здесь на первом месте стоит изучение нахождения минералов в природе, т.е. точное наблюдение их *местонахождений* или *месторождений*. Это определение лежит в основе всех наших дальнейших выводов.

Очевидно, при определении месторождения минералов мы должны определять прежде всего *условия*, в которых находится тот или иной минерал.

Некоторые общие черты этих условий совершенно ясны и сами собой понятны, раз точно указаны те земные оболочки, в которых находится минерал, и те горные породы, среди которых он встречен. Очевидно, уже одни эти указания достаточны для того, чтобы дать некоторые определенные рамки возможного хода химических процессов, в результате которых образовался данный минерал. Однако эти указания слишком общи и недостаточны. Горные породы являются слишком большим и разнообразным по свойствам участком земной коры, в котором наблюдаются месторождения минералов. Минералы в пределах одной и той же породы, в различных ее частях, могут образовываться при очень разнообразных условиях.

И уже давно наблюдения минералогов позволили выделить в горных породах более мелкие морфологические участки, отличающиеся от других частей породы по условиям их образования по их месторождениям.

Эти более мелкие, чем горные породы, участки земной коры мы будем называть *минеральными телами*. Совершенно аналогичные обособленные морфологические формы нахождения минералов будут наблюдаться и в тех фазовых оболочках (например гидросфере), для которых не существует понятия горной породы, но там эти места выделения минералов более просты, менее отличаются, чем в литосфере, от окружающей их среды и не требуют обычно особых пояснений.

**81.** В каждом месторождении минералов мы будем отличать три следующих характеризующих его элемента:

1. Морфологию, или форму месторождения, т.е. *минеральное тело* горных породах или аналогичное ему образование в атмосфере и гидросфере.
2. *Парагенезис минерала*, т.е. ассоциацию тех минералов, которые совместно находятся в одном и том же месторождении.
3. *Генезис минерала* и минерального тела, т.е. тот химический процесс, в результате которого они получаются.

При этом необходимо иметь в виду, что некоторые минералы имеют строго определенное месторождение, наблюдаются в резко очерченных условиях. Так например, лейцит –  $K_2Al_2Si_4O_{12}$  – образуется только в массивных горных породах, тальк –  $Mg_3H_2Si_4O_{12}$  – только в кристаллически-слоистых, а гипс –  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – только в осадочных.

Само собою разумеется, минералы разных фазовых оболочек всегда различны.

Поэтому ясно, что мы должны изучать морфологию, генезис и парагенезис месторождений в разных фазовых, термодинамических и химических оболочках. Когда месторождение под влиянием геологических причин перемещается из одной оболочки в другую, характер его составляющих минералов меняется.

Минеральные тела лежат в горных породах, и в зависимости от нахождения их в той или иной горной породе меняется их происхождение. Следовательно, можно различать:

- 1) минеральные тела массивных пород,
- 2) минеральные тела кристаллически-слоистых пород,
- 3) минеральные тела осадочно-обломочных пород.

Условия их образования определяются условиями образования пород, в которых они находятся.

Очевидно, каждое из минеральных тел находится в устойчивом равновесии только в соответствующей для породы термодинамической оболочке. При всяком переходе, благодаря геологическим процессам, породы в другую, чуждую ей, термодинамическую оболочку минеральное тело изменяется, что может быть видно на всех входящих в него минералах.

**82.** Для этих изменений удобно ввести некоторые общие термины, которые мы будем употреблять во всем дальнейшем изложении. Мы будем различать три типа процессов изменения месторождения минералов, в зависимости от трех земных термодинамических оболочек:

1. *Процессы выветривания*, которые идут в верхней термодинамической оболочке, в коре выветривания, причем выветриванию подвергаются особенно резко месторождения минералов, образовавшиеся в метаморфической или магматической областях или в вулканических породах, после их образования.

2. *Процессы метаморфизма* – изменение месторождений минералов, образовавшихся в коре выветривания или выделившихся в связи с магматическими процессами. Сюда же относятся месторождения в гипабиссальных породах, застывших в метаморфической оболочке.

3. *Процессы магматизации* – изменение месторождений осадочного и метаморфического характера в магматической области, причем в нижних слоях магматической области все породы превращаются в жидкую магму.

Из всех этих трех процессов мы будем иметь главным образом дело с первыми двумя, так как процессы магматизации наименее изучены для отдельных минеральных месторождений, с одной стороны, и с другой – они в пределе должны дать одну жидкую или полужидкую магму, для которой исчезают не только отдельные породы, но даже и отдельные минералы. Однако именно возможность сейчас такого представления, по-видимому, основана на недостаточности наших знаний, ибо весьма вероятно, что мы имеем разнородные участки, нам сейчас совершенно не ясные. Поэтому пока мы можем оставить в стороне эти малоизученные явления, хотя и будем указывать, по возможности, судьбу минералов в магматической области. Неоднородность магмы для нас будет сказываться в том, что при ее застывании в ней образуются разные минеральные тела, связанные с разными ей отвечающими породами.

**83.** При различении разных форм минеральных тел или аналогичных им образований в гидросфере и атмосфере удобно принимать во внимание фазовый характер минералов и различать явления, какие свойственны месторождениям жидких, газообразных или твердых минералов.

Наиболее просты эти явления для газообразных тел. Здесь мы имеем следующие формы выделения газов:

1. *Газовые атмосферы*, характерные для земных оболочек; кверху они неизбежно переходят в разреженные массы газов, которые, конечно, меняют свои свойства, переходя в среду, где газовые молекулы или атомы не сталкиваются или мало сталкиваются друг с другом. Эти *разрежения* газов по свойствам своим во многом отличаются от обычных газов и схожи с так называемым *лучистым состоянием* материи Крукса или *безвоздушным пространством физиков*.

2. *Газовые скопления*, главным образом газовые поры, – скопление газов обычного характера, форма которых зависит от включающего их более или менее замкнутого пространства. В земной коре преобладают микроскопически мелкие поры. Частным случаем таких газовых скоплений являются *газовые пузыри* в жидкостях.

3. *Газовые сгущения и пленки* – тонкие сгущения газов около твердых, главным образом рыхлых, продуктов, в которых свойства газов несколько изменены под влиянием капиллярных сил твердого тела. Такие газовые сгущения нередко к тому же находятся под очень значительными давлениями. Газовые сгущения и пленки характерны для очень многих газов осадочных пород, образующих так называемые газовые песчаники, сланцы и т.д.

4. *Газовые испарения* – наиболее обычная форма медленного выделения газов, причем форма таких образований очень быстро меняется в каждый данный момент.

5. *Газовые струи* (вихри) – токи газов, обладающие движением. Можно различить две формы газовых струй: струи вне связи с жидкостями и газовые струи, связанные с выделением газов в жидкости; в этом последнем случае газовая струя нередко распадается в ней на *газовые пузыри*.

**84.** Еще проще, но довольно аналогичны формы выделения и нахождения жидкостей в земной коре. Здесь мы можем различить следующие типы этих находений:

1. *Бассейны и вместилища жидкостей* – заполнения пустот, больших и малых в литосфере. Мы имеем наиболее изученную форму таких образований для природной воды, где различают океаны, моря, озера, пруды, главным образом в зависимости от величины данных образований. Гидросфера – Мировой океан – представляет колоссальное вместилище жидкости того же типа. Ввиду редкости других жидкостей в больших скоплениях, кроме воды, нам реже приходится употреблять эти термины и для них, хотя мы наблюдаем их нередко и для расплавленных силикатовых лав (лавовые озера), жидкого асфальта, реже небольшие скопления – мелкие озера нефти и полужидкого кира. Магмы, несомненно, образуют большие и малые бассейны в магматической и метаморфической оболочке.

2. *Движущиеся скопления жидкости* – реки, водопады, ручьи, потоки.

3. Мелкие жидкие *поры*. В виде таких пор под давлением наблюдаются и такие тела, как вода или нефть в рыхлых водоносных и нефтеносных горизонтах земной коры или жидкая углекислота в плутонических массивных породах.

4. *Капли жидкости*, например для воды, лавы, ртути и т.д.

5. *Пленки и пузыри жидкости*, столь характерные для целого ряда разнообразных природных тел, с которыми мы встретимся в дальнейшем изложении. Надо иметь в виду, что в этих образованиях на первое место выступают свойства поверхностного слоя жидкости, меняющие наше представление о ее характере. Пузыри воды, наполненные воздухом, характерные для тумана или для начальных стадий образования капель туч и дождя, представляют ту же форму этих образований, с которой мы обычно сталкиваемся. Есть ряд тел, вроде жидких амальгам, ртути и т.д., которые обычны в таких довольно устойчивых по внешнему виду, пленках.

85. Гораздо более разнообразны и более сложны *минеральные тела твердых минералов*, обычно находящиеся среди литосферы. Иногда даже кажется, что нет возможности свести их к немногим типам, перечислить все разнообразные выделения этих тел в земной коре. Терминология их очень сложна, причем научно создаваемые термины вступают в густую массу созданий живого языка, выработанных коллективным народным наблюдением этих явлений вне всяких научных интересов и представлений. Этими терминами, разно понимаемыми, пользуются и ученые, и нельзя отрицать, что во многих случаях в описании месторождений минералов этого рода царят хаос и произвол. Общепринятой терминологии нет.

Ниже делается попытка дать некоторую систему в терминологии и различении этих явлений.

Но прежде чем перейти к более детальному рассмотрению минеральных тел, необходимо остановиться на сложности самого понятия того явления, которое наблюдается в природе.

В каждом месторождении минералов *минеральное тело* всегда сложное; можно разбить его на *минеральное тело главное, или первого порядка*, и минеральные тела *второго и третьего* и т.д. *порядков*, ибо в пределах минерального тела всегда можно отличить для разных минералов, в него входящих, минеральные тела меньших размеров, но другого типа. Это неизбежно уже потому, что природная химическая реакция всегда очень сложна и длительна по времени: наряду с основной химической реакцией идут побочные химические реакции или после окончания основной реакции идут дальнейшие изменения, образуются новые минералы (*новообразования*) и т.д. Мы не должны забывать, что в минеральном месторождении мы наблюдаем минеральные тела, которые существуют иногда миллионы лет после своего образования и которые затем подвергались различным новым процессам, конечно, отражавшимся на их морфологическом характере.

К тому же горные породы, например массивные, входят в места своего застывания с отголосками чуждых данным оболочкам (коре выветривания или метаморфической) условий, имеют при своем застывании избыток энергии, который позволяет им образовывать минералы, неустойчивые при условиях этих оболочек. Эти минералы неизбежно будут переходить в новые соединения и при этом химическом изменении будут давать новые морфологические формы. При выветривании и метаморфизации неизбежно происходит образование новых минеральных тел в пределах старого минерального тела, нередко меняющих его до неузнаваемости.

Наконец нельзя забывать, что минеральное тело не является только отражением химических или физических процессов данного участка земной коры, – оно нередко отражает на себе и свойства образующихся при данных условиях соединений. Мы знаем, что и в химических реакциях наших лабораторий получаемые продукты отражают на себе не только свойства химической реакции, но и свойства выделяющихся тел. Так, например, при сублимации мы получим для одних тел прекрасные жеоды (например для иода), тогда как другие при том же процессе дадут сплошные кристаллические массы (например парафин); такие явления проявляются не менее резко во время природных процессов.

**Таблица минеральных тел**

Группы	Массивные породы <sup>1</sup>	Кристаллически-слоистые породы	Осадочно-обломочные породы
1	*Батолиты *Лакколиты *Массивы (домы и т.д.) *Штоки и *линзы		*Гнезда (рифы, карманы и т.д.)
2	*Покровы *Потоки *Листы (sills) *Шлиры *Апофизы	*Пласты *Фальбанды	*Пласты *Слои
3	*Дайки (жильные породы) Некки и диатремы Пегматитовые жилы		*Жилы (жильные поля)
4	Штокверки Хонолиты		*Сухие трещины Эффлоресценции Прожилки Септарии
5		*Контакты	
5	Включения (enclaves) Сферолитовые выделения	*Региональные изменения	*Конкреции Оолиты Сталактиты Сталагмиты Натеки
6	Порфировые выделения		Вкраспления
7	Литофизы Миаролитовые выделения Жеоды		Жеоды *Пещеры *Трещины Друзы
8	Возгоны Налеты	Зеркала трения	*Налеты Пластинки Дендриты
9	*Пепел *Туфы		*Песок *Россыпи
10		Плотные и землистые массы	
		Брекчии Конгломераты	Коллоидальные массы
11		Брекчии трения Псевдоморфозы	Конгломераты и брекчии

<sup>1</sup> В области массивных пород можно различать минеральные тела plutonic и вулканических пород, как это делают некоторые исследователи (например, Дэли). Логически это правильно, и некоторые удобства в этом есть. В дальнейшем изложении для массивных пород проводится различие вулканических и plutonic минеральных тел, но в таблицу оно не внесено, чтобы ее не усложнять.

Они в значительной мере вызывают минеральные тела высших порядков, мелкие по размерам, отличимые в области большого или больших минеральных тел.

**86.** Классификация минеральных тел может быть выражена в таблице (с. 93), в основу которой положены морфологические и генетические особенности минеральных тел.

**87.** В этой таблице дана лишь общая схема; в дальнейшем изложении будут видны и некоторые другие названия, большей частью синонимы здесь приведенных.

К сожалению, вся область морфологии минеральных месторождений разработана чрезвычайно слабо и очень часто совершенно не обращает на себя внимания исследователей. Для выработки общей терминологии необходимо международное соглашение.

Может быть, удобно даже отделить одним каким-нибудь именем минеральные тела первого порядка, являющиеся большими участками земной коры, от таких выделений, как оолиты, конкреции, натёки и т. д., которые никогда таких участков земной коры не образуют; однако здесь, с минералогической точки зрения, речь идет лишь о количественном, а не о качественном делении. Мы опять встретимся с таким явлением, что нам придется проводить искусственную границу между, например, трещинами и друзами, пещерами и жеодами и т. д.

В таблице минеральные тела, которые обычно являются частью земной коры и могут играть (или всегда играют) роль геологических форм земной поверхности, обозначены звездочкой.

Название «минеральное тело», здесь употребляемое, взято по аналогии с теми названиями, которые употребляются исследователями руд (так называемые рудные тела) или петрографами (эффузивные тела, интрузивные тела).

Для руд см. обзор рудных тел в больших курсах учения о рудах, например: *L. De Launay*. *Traité de métallurgie. Gites minéraux et métallifères*, I–III, P., 1913; *R. Beck*. *Die Lehre v.d. Erzlagertstätten*, 3. Aufl., I–II, B., 1909 (добавл. 1922); *A. Stelzner u. A. Bergeat*. *Die Erzlagertstätten*, I–II, 2, 1904–1906; *К. Богданович*. Рудные месторождения, I–II, СПб., 1912–1913; *W. Lindgren*. *Mineral deposits*, 2 ed., Lond., 1919; *J. Vogt., F. Beyschlag u. P. Krusch*. *Die Lagerstätten d. nutzbaren Mineralien u. Gesteine*, I–III, новое изд., Stuttg., 1914–1921 (не окончено).

Для минералов формы их месторождений издавна обращали на себя внимание, и особенно у старых исследователей, как например из указанных минералогий у Брейтгаупта, мы найдем много ценных данных.

Для петрографических тел см. литературу § 79, главным образом указанные работы Розенбуша, Циркеля, Дэли, Гаркера.

*O. Stutzer*. *Die Wichtigsten Lagerstätten d. Nichterzen*, I–II, 2. Aufl., B., 1914; «Естественные произв. силы России», т. IV, Л., 1918–1925 (изд. Ком. по изуч. естеств. произв. сил Акад. наук); *J. Spurr*. *The ore magmas*, I–II, N.Y., 1923; *А. Ферсман*. Драгоценные и цветные камни СССР, I–II, Л., 1922–1925; *А. Мейстер*. *Металлич. полезные ископ. СССР*, Л., 1926; *Химико-технич. справочник. Минер. сырье*, под ред. А. Ферсмана и Д. Щербакова, 2-е изд., Пг., 1923; *R. Ladoo*. *Non metallic minerals*, N.Y., 1925; *The marketing of metals and minerals*, ed. J. Spurr. a. F. Wormser, N.Y., 1925; «Нерудные ископаемые»,

под ред. А. Ферсмана и Д. Щербакова, I–III, Л., 1926–1927; *R. Rastall*. The geology of the metalliferous deposits, С., 1923.

Для явлений выветривания (§ 82) – обзор новой литературы (неполный): *Eitel*. Physik. chem. Mineralogie u. Petrographie, De u. Lpz.; 1925, с. 109, ср. *H. Harrassowitz*. Naturwiss. Monatschr. f. biolog. u. geogr. Unterricht, 2. 1920; из старых *W. Merrill*. Rocks, rock weathering, 2 ed., N.Y., 1906.

О явлениях метаморфизма обзор новых работ: *Eitel*, l.c., 1925, с. 139; *U. Grubenmann u. P. Niggli*. Die Gesteinsmetamorphose. В., 1924; из старых *C. Van Hise*. A treatise on metamorphism, W., 1904.

Для газов, мало обращающих на себя внимание, см. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914 [Избр. соч. II, 1955, с. 388]; *его же*. Изв. Акад. наук. СПб., 1912 (перепечатано в «Очерках и речах», I, Пг., 1922).

Для жидкостей полезные указания можно найти в больших учебниках физической географии. См. например: *И. Мушкетов*. Физическая геология, 2-е изд., СПб., 1899; *Supan*. Phys. Erdkunde. В., 1917; курсы *De Martonne*, *Penk*, *П. Броунова* (1917) и др.

#### 4. Минеральные тела. Группы первая и вторая

**88.** *Первую группу* составляют массы совершенно неправильной формы, приблизительно одинаково развитые по всем направлениям<sup>1</sup>. Самые большие из них называют *батолитами*.

Эти минеральные тела в своем генезисе тесно связаны с глубинными передвижениями магмы. Они образуются в тех случаях, когдадвигающаяся (подымающаяся) расплавленная масса магмы больших размеров не доходит до поверхности Земли, а застывает медленно в земных глубинах, очевидно подвергаясь при этом со стороны окружающих пород огромному давлению.

Это медленное застывание, в связи с большими размерами батолитов и огромным давлением, является одним из факторов, благоприятствующих кристаллизации содержимого батолита – магмы – и дифференциации ее на отдельные минералогически различные участки. При застывании расплавленной или полурасплавленной магмы в земных глубинах на контакте ее с окружающими горными породами идут энергичные, своеобразные химические реакции, между прочим резорбция – растворение и поглощение – различных веществ магмой из окружающих батолит пород и т.п. Так, например, при встрече такой силикатовой магмой на своем пути известняков –  $\text{CaCO}_3$  – магма вытесняет из этих участков  $\text{CO}_2$ , растворяет  $\text{CaO}$  и при застывании обогащается кальциевыми силикатами.

Батолиты уходят далеко в глубинную часть литосферы; концы их для нас недостижимы; мы обычно знаем только их верхние части.

В форме батолитов встречаются исключительно массивные породы или происшедшие из них и в них книзу переходящие кристаллически-слоистые (например граниты<sup>2</sup>). Их размеры очень велики – в них собираются сотни тысяч, миллионы тонн вещества. При денудационных и тектонических процессах батолиты могут приблизиться к поверхности и даже частью обнажиться и

<sup>1</sup> В пределе приближаются к кубу или шару.

<sup>2</sup> Реже сyenиты, гранодиориты, кварцевые диориты. Нахождение батолитов других пород до сих пор не доказано.

выступить на поверхность, но очевидно это может случаться только в сильно дислоцированных областях земной коры, в которых только мы и встречаем участки глубинных частей земных оболочек<sup>1</sup>.

**89. Лакколиты.** В некоторых случаях магма, подымаясь из глубинных слоев литосферы, встречает в налегающих на нее сверху пластах такое сильное сопротивление своему движению, что не может прорваться на земную поверхность или резорбировать находящиеся выше слои. В таком случае, занимая свободные полости в литосфере, она лишь несколько приподымает вышележащие слои.

Остывая, такая магма образует подземный купол, поверх которого помещены более или менее сильно куполовидно-изогнутые осадочные или кристаллически-слоистые породы. Такие тела впервые Джилберт назвал *лакколитами*.

Лакколиты по размерам меньше батолитов, но все же нередко очень велики. Уже Джилберт указывал для горы Гиллер в Юта объем в 41 км<sup>3</sup>. С тех пор найдены большие по размерам лакколиты. В форме лакколитов встречаются, в отличие от батолитов, очень разнообразные массивные породы.

С течением времени под влиянием размывания и других денудационных, а также тектонических процессов наружная слоистая и рыхлая оболочка осадочных и обломочных пород, прикрывающая лакколит, может быть совершенно уничтожена, а сам лакколит, представляющий по своему строению большее сопротивление размыванию, может сохраниться и, обнажившись, выступить на поверхность, образуя иногда отдельную гору. Такие лакколиты нередко описываются геологами в разных странах (например гора Аюдаг на южном берегу Крыма), хотя далеко не всегда это наименование употребляется правильно.

**90. Лакколиты и батолиты** не охватывают всех случаев минеральных тел, отвечающих массивным породам, и по своей форме более или менее одинаково развиты по всем направлениям: в идеальном случае лакколиты и батолиты приближаются к шарообразной форме или сечениям шара. Но оба они представляют совершенно специальные случаи, – батолиты уходят корнями своими в расплавленную магму и связаны с переплавом вышележащих пород, лакколиты заполняют ранее образовавшиеся пустоты или, достигнув более рыхлых или близких к земной поверхности пород, раздвигают их, механически расширяя необходимый им для заполнения объем. И в том, и в другом случае мы имеем дело с большими массами горных пород, с большими участками их магмы. Есть ряд случаев иного рода, не обладающих подобного рода генезисом, но по форме схожих с батолитами или лакколитами. Мы будем употреблять для них всех общее название, хотя есть попытки дробного их деления, не вошедшие в обычный научный обиход и без которых можно обойтись. Мы будем называть большие массы подобного рода массивами, а меньшие – штоками<sup>2</sup>. Массивами называются выделения без явного преобла-

<sup>1</sup> См. дополнения.

<sup>2</sup> Может быть, надо выделить *домы*, пример образования которых мы видели во время извержения горы Пеле на Мартинике в 1902 г. (Лакруа). Это лакколиты, застывшие на земной поверхности или вблизи земной поверхности, – вулканические лакколиты, в отличие от обычных плутонических.

дания одного какого-нибудь измерения над другим, частью иного генезиса, чем лакколиты и батолиты, частью такие, характер которых, как батолита или лакколита, не выяснен. Для лакколитов и батолитов мы имеем обычно случаи, где одновременно образуются несколько минералов, без очень резкого преобладания одного какого-нибудь из них. Так, например, в столь обычных для батолитов гранитах мы имеем смесь кварца, ортоклаза, слюды или роговой обманки. В массивах мы имеем уже случаи, где резко преобладает один какой-нибудь минерал; так, например, есть массивы, где господствуют *оливин*  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  или *лабрадор*  $(p\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot q\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16})$ , составляющие более 99% массива по весу.

**91.** Еще более общим термином, менее определенным, будет так называемый шток. Это название вошло в жизнь благодаря рудной практике. Для массивных пород шток отличается от массива меньшими размерами. Но сверх сего, благодаря меньшей определенности этого понятия, этим именем называют тела очень различной формы, в которой только в общих чертах сохраняется отсутствие преобладания одного измерения тел над другим.

Величина штоков, объем веществ, которые в них наблюдаются, чрезвычайно колеблются; есть штоки очень небольшие – сотни, тысячи тонн, но в них же скопляются многие сотни, может быть миллионы тонн вещества.

В штоках мы очень часто наблюдаем почти чистый минерал, выделенный в свободном состоянии. Генезис их чрезвычайно разнообразен.

В форме штоков могут выделяться минералы как среди массивных, так и кристаллически-слоистых горных пород. Очень часто в форме штоков встречаются магнитный железняк, титанистый железняк, пирит и т.д.

Штоки в массивных породах нередко являются результатом дифференциации магмы; в штоках собираются при застывании породы более тяжелые или тугоплавкие ее части (например титанистый или хлористый железняк).

**92.** *Гнезда* образуются в осадочных породах благодаря выделению водным путем минералов в пустотах, в них находившихся или образовавшихся при процессе образования минералов. Процесс идет при низкой температуре и низком давлении.

От штоков гнезда отличаются условиями своего образования, большей частью меньшими размерами и еще менее правильной формой.

К сожалению, номенклатура минеральных тел не выдержана. Нередко большие гнезда в осадочных породах называют штоками: так, говорят о штоках каменной соли и т. п. Мы будем называть штоки в осадочных породах гнездами.

Частный случай гнезд будут представлять рифы, например известняки. Такие скопления рифов, состоящие из кальцита (органического происхождения), являются характерными формами рельефа, образуя горы, например, так называемые толтры Подолии.

Шток, или гнездо, измененное давлением, принимает сплюснутую форму, приближающуюся к форме чечевицы. Такие минеральные тела носят названия *линз* и характерны для метаморфической оболочки. Так, в виде линз в кристаллически-слоистых породах очень часто встречаются скопления пирита.

**93.** *Линзы* представляют переход ко второй группе минеральных тел, так или иначе имеющих форму *листа* или *пластины*, т.е. более сплюснутых по

одному направлению. При этом в нормальных случаях пластины расположены горизонтально и никогда не образуются выполнением раньше существовавших трещин.

Если уже в первой группе тел мы встретились с чрезвычайной неопределенностью номенклатуры минеральных тел и невыработанностью относящихся сюда понятий, то еще в большей степени это надо иметь в виду для второй группы.

Можно отметить здесь следующие главные типы.

**94.** Очень часты *покровы*, характерные для вулканических пород. Они представляют выделения изверженных горных пород, горизонтально или наклонно покоящихся на других породах. Породы в жидком или полужидком состоянии вышли на земную поверхность из трещин и застыли, расплывшись во все стороны. Образуя на поверхности как бы пласт, они в вертикальном разрезе дают горизонтальные слои. Такие покровы характерны для основных, базальтовых, пород, и в них преобладают орто- и метасиликаты, стекло и бедные кремнием плагиоклазы. Площади, ими занимаемые, огромны, например площади траппов в Декане в Индии или в Западной Сибири в бассейне Енисея. Мощность этих покровов тоже нередко велика. Так, деканские траппы временами имеют мощность более 1800 м.

**95.** *Потоки* представляют застывшие массы вулканической горной породы, поднявшейся по трещинам из земных глубин и спустившейся по склонам вулкана от центра извержения. Это те же покровы, обнаруживающие ясные следы течения *по одному какому-нибудь направлению*. В потоке всегда можно отличить длину от ширины, которые в покрове неразличимы.

На крутых склонах горы потоки узки и не толсты, на пологих – широки и часто глубоки, но в обоих случаях толщина потока всегда больше к нижнему концу его.

Характерным примером потоков служат застывшие лавовые потоки современных вулканов, а также сохранившиеся от размывания и метаморфического изменения лавовые потоки древних вулканов. Мы увидим, что минералы лавовых потоков чрезвычайно своеобразны. Для силикатов очень характерно нахождение стекла.

**96.** Аналогичные потокам и покровам образования наблюдаются и в тех случаях, когда застывающие массы силикатовых пород не выходят на земную поверхность.

Такие случаи известны как для вулканических, так и для плутонических пород. Покровам аналогичны так называемые *массивные листы* (*sills* английских и американских геологов) плутонических пород, образующиеся в тех случаях, когда плутоническая (иногда вулканическая) порода проникает между слоями породы осадочной или метаморфической, застывая в распластанном образовании в виде листа, или когда она дифференцируется на отдельные листы разного характера, как это наблюдается, по Гаркеру, на острове Эйгге. Размеры этих листов очень колеблются от почти микроскопических размеров до слоев в 350 м и более мощностью. Такие листы очень развиты, например, среди массивных пород Южной Африки: долериты Гонстоуна в Капской колонии образуют листы на протяжении 13 000 км<sup>2</sup>. Наиболее обычны такие листы для базальтических пород, но известны и для перидотитов или гранитов (аплитов). И здесь мы обычно имеем случаи скопления

разных минералов; однако иногда немногие минералы составляют главную массу массивного листа; так, в перидотитовых листах оливин составляет до 90% по весу, в аплитовых – кварц и ортоклаз ( $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ) достигают того же преобладания.

**97.** Потокам аналогичны *шлиры и апофизы*, образующиеся внутри породы или вне земной поверхности. Они связаны, подобно потокам, с движением магмы по одному определенному направлению. Генезис их резко различный: шлиры образуются вследствие химической дифференциации в связи с движениями, происходящими внутри застывающей массы. В них собираются минералы, образующиеся во время вторичных химических реакций, идущих в подвижной магме, часто более тяжелые тела или тела, разлагающиеся при плавлении. Шлиры имеют в конце концов вид неправильных пластин внутри породы.

Обыкновенно в шлирах собираются вещества еще жидкие, когда главная масса магмы начинает застывать; в них концентрируются некоторые химические элементы. В шлирах собираются различные алюмосиликаты (турмалины), алюмосиликаты, содержащие фтор или группу (НО) (некоторые слюды) и т.д. Вещества в шлирах выделяются в среде, богатой газами и сильно нагретой водой, т.е. дают минералы, характерные для *пневматолитических реакций* (т.е. реакций, связанных с образованием твердых продуктов при воздействии паров и газов).

Иного происхождения *апофизы*. Апофизами называются участки горной породы, застывшие в трещинах и пустотах, окружающих массив вглубь от земной поверхности. Это боковые разветвления и отростки штоков, лакколитов, массивов и т.д.

Химические процессы, происходящие в апофизах при застывании их магмы, отличаются от процессов, связанных с застыванием главного массива магмы, главным образом благодаря тому, что они застывают быстрее. Их форма и размеры очень колеблются. Иногда они переходят в дайки (§ 121).

**98.** *Пласты и слои*, первоначально горизонтальные, являются наиболее характерной формой кристаллически-слоистых и осадочных пород. Иногда они бывают очень велики, достигают мощности нескольких сот метров и занимают площади, исчисляемые сотнями и тысячами квадратных километров. Но еще более обычны небольшие образования.

В виде слоев и пластов встречаются как горные породы, так и отдельные минералы, например гипс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), каменный уголь, кварц, каменная соль и т.п.

Это та же форма листоватых образований, которая характерна для покрова или массивного листа массивных пород.

**99.** *Фальбанды* (дословно гнилые полосы) представляют частный случай слоев; это пласты кристаллических силикатов и алюмосиликатов (кристаллически-слоистых пород), пропитанные более или менее сильно сернистыми, мышьяковистыми, сурьмянистыми соединениями тяжелых металлов. Они образовались под значительным давлением в глубоких частях земной коры, характерны для метаморфической оболочки. В состав металлических частей фальбандов входят Bi, Fe, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Ag и т.д., в силикатовую часть – Fe, Ca, Mg, Na, K, H.

На земной поверхности такие породы быстро окисляются и разрушаются; особенно быстро изменяются металлические части, причем продукты их изменения нередко сильно способствуют разрушению силикатов и алюмосиликатов; главными агентами изменения являются  $O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ; получаются сульфаты (купоросы), арсенаты, гидраты окиси железа, окиси и карбонаты меди и т.п.

Генезис фальбандов в общем неясен, как он неясен и для самих кристаллически-слоистых пород. Они характерны для некоторых металлических минералов. Количество собранных в них металлов в одном месторождении достигает многих тысяч тонн.

## 5. Третья группа минеральных тел. Учение о жилах

**100.** По разнообразию находящихся в них минералов и большому числу химических элементов, для которых они представляют химические области, минеральные тела третьей группы играют в минералогии исключительную роль и должны быть рассмотрены более подробно.

Все эти минеральные тела можно объединить под общим именем *минеральных жил*, хотя такое название имеет и свои неудобства.

По форме это все заполнения более или менее вертикальных пустот-трещин – пластины или сплюснутые цилиндры, идущие более или менее отвесно внутрь земной коры.

По своему происхождению жилы могут быть разбиты на две группы:

- 1) жилы, связанные с магмами, и
- 2) жилы, связанные с водными растворами.

Эти последние являются наиболее важными в истории обычных в технике металлов.

Так, в минеральных телах этого типа концентрируются в земной коре  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Ca$ ,  $Hg$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$ , значительная часть серы в ее первичном нахождении,  $Te$ , значительная часть  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mo$ , отчасти  $Sn$ .

Для этих элементов жилы являются характерными химическими областями.

Резко разделить эти два типа жил нельзя, так как между ними наблюдаются переходы в виде так называемых *пневматолитических жил и сухих трещин*, в образовании которых играют роль пары воды и жидкие растворы одновременно с переполненной газами магмой. К тому же и жилы первого рода нередко связаны с магматическими процессами и могут быть рассматриваемы как определенные стадии застывания и движения магмы.

**101.** Наиболее изученные жилы второго рода связаны с движением водных растворов в пустотах и трещинах земной коры; они образуются, следовательно, в верхних частях метаморфической оболочки, там, где давление не делает еще горные породы вполне пластичными.

Трещины, наблюдаемые в горных породах, имеют очень различные размеры; иногда они едва заметны, в других случаях образуют широкие расщелины. Причиной их образования являются изменения объема горных пород вследствие дислокаций земных слоев, связанных с растяжением и часто с разрывом составляющих их горных пород. Под влиянием бокового давления слои изгибаются, дают складки и сдвиги (перемещаются в вертикальном на-

правлении). Эти явления охватывают огромные участки земной коры, образуя на земной поверхности горные системы. Явление это неуклонно происходит и теперь, но нам заметен только накопленный в геологическое время результат. Причина бокового давления не может считаться вполне выясненной. Обычно принимают медленно происходящее сжатие нашей планеты под влиянием непрерывно идущего, с космических времен, охлаждения путем лучеиспускания тепла в пространство. Несмотря на очень широкое проникновение этой идеи в научную среду, она должна быть рассматриваема как рабочая гипотеза, не доказанная фактами. Никаких проявлений этого гипотетического процесса – охлаждения Земли – мы не можем пока уловить в других фактах и явлениях физической географии. Есть попытки объяснить это боковое давление другими причинами, например неравномерным нагреванием под влиянием радиоактивных процессов, но эти объяснения не вышли из области требующих доказательств гипотез.

Дислокационные явления этого рода сопровождаются обычно передвижением в верхних частях метаморфической оболочки расплавленных магм, и в связи с ними образуются новые трещины и пустоты. В образовании трещин могут иметь значение и взрывы газов, также связанные с движением расплавленных силикатовых масс.

Характером образования трещин и пустот обусловлена их форма – частью узких пластинчатых, частью трубчатых расселин.

В образовавшиеся таким путем пустоты могут попадать расплавленная магма и газообразные, связанные с ней, продукты. По ним же двигаются и водные растворы, которые, осаждавая разнообразные твердые тела, благодаря испарению растворителя (воды) или химическим реакциям более или менее быстро заполняют трещину.

В связи с формой трещины получаемые при их заполнении минеральные тела – *жилы* – имеют форму неправильной пластины или сплюснутых трубок. Размеры жил очень разнообразны; длина их доходит до 150 км, может быть больше, глубина – до нескольких километров, мощность – от немногих миллиметров до нескольких сотен метров. В общем пластины жил менее мощны, чем слои или пласты.

Так, огромная жила кварца ( $\text{SiO}_2$ ) на север от Амберга в Баварии, прослеженная на 150 км, почти до баварской границы, имеет среднюю толщину в 115 м. Вглубь она идет на недоступную нам глубину. Предел глубины для образования трещин, а следовательно, и жил обуславливается пластичностью вещества горных пород или сопротивлением, оказываемым им движению и взрыву газов. Он, однако, значительно ниже, чем мы это думали еще недавно. Жилы могут образовываться ниже 10 км от земной поверхности.

Обычно, однако, жилы идут не столь глубоко; в огромном большинстве они являются телами, расположенными в двух верхних оболочках литосферы. В жилах можно различить верхнюю часть – *голову жилы* – и нижнюю – *хвост жилы*. Минералогически и химически голова и хвост жилы различны, ибо при неодинаковых термодинамических и химических условиях среды в них неизбежно должны будут получаться разные минералы. Хвосты жил очень часто доступны нам для исследования вследствие позднейших перемещений земной коры и процессов денудации, выведших их на земную поверхность.

**102.** Очень часто много жил наблюдается сосредоточенными в одном и том же участке земной коры. Это и понятно, так как трещины являются результатом взлома земной коры, происходящего под влиянием одной и той же причины, будет ли это дислокационный процесс или взрыв газов. Причина эта охватывает больший или меньший участок земной коры, который весь оказывается более или менее разрушенным. Направление получаемых трещин является не случайным, а связано с вызывающей их причиной. При заполнении трещин, т.е. образовании жил, разрушенная порода вновь скрепляется, а жилы скопляются в большем или меньшем количестве на одном и том же участке земной коры.

Жилы образуют целую сеть, составляя этим путем так называемые рудные, или *жилльные поля*. Количество жил в жилльных полях сильно колеблется, но может быть очень значительно. Так, например, в жилльном поле около Фрейберга в Саксонии на протяжении 25 км<sup>2</sup> известно до 900 жил, содержащих соединения свинца, серебра, цинка и т.д. Нанесенные на карту жилы жилльных полей выражаются в виде линий, идущих по разным направлениям, иногда пересекающихся.

Эти пересечения обычно связаны с тем, что причина, вызывающая трещины, через некоторое – более или менее долгое – время после образования первой системы жил начала действовать вновь. Образовались новые трещины, направление которых обычно иное, в зависимости от характера вызывающего их давления; эти новые трещины пересекают старые.

Отсюда явилось представление о разном возрасте жил в жилльных полях, вполне подтвержденное наблюдением. Обычно жилы, более или менее параллельные, соединяются в одну *систему жил*; это жилы приблизительно одного возраста, очень сходные по своему химическому и минералогическому составу. Это связано со сходством химических реакций, вызвавших образование минералов. Жилы одной системы обычно были местом одинаковых химических реакций. Так, например, около Фрейберга можно видеть, что в одной системе жил господствующим соединением (телом жилы – § 103) является кварц (SiO<sub>2</sub>), а в другой, пересекающей их, системе – барит (BaSO<sub>4</sub>). Примеры столь же резкого различия мы наблюдаем в жилльных полях на каждом шагу.

Очень аналогичны *жилльным полям* и те случаи, когда жилы-трубки образуются под влиянием взрыва газов в местах диатрем или минеральных источников, не связанных прямо с трещинами. Здесь в одном участке земной коры скопляются вместе жилльные образования, дающие в конце концов скопления проникающих в земную кору на большую или меньшую глубину трубчатых образований. Примером таких форм минерального тела являются, например, диатремы<sup>1</sup> Ураха в Вюртемберге; они заполнены кальцитом (CaCO<sub>3</sub>), выделявшимся из водных растворов, проходивших через рыхлые породы.

Несомненно, природное явление более сложно, чем это может казаться из сказанного. Форма трещин, образовавшихся тем или иным путем, изменяется позднее под влиянием множества побочных причин, например растворения

---

<sup>1</sup> *Диатремой* называются трубчатые образования, вызванные взрывами, заполненные веществами, с этим взрывом генетически связанными; отчасти это механически разрыхленная пыль, а частью – выделения водных растворов.

притекающими растворами, и в конце концов только в общих чертах своих отражает влияние основной, первоначально вызвавшей ее причины.

**103.** В жилах встречаются соединения следующих элементов: O, Si, H, Al, C, Ca, Mg, Ba, Sr, Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, S, Se, Te, Bi, As, Sb, Ge, Co, Ni, Ga, In, реже Pt, Ir, Os, Ru, Pd, Sn, W, Mo, Mn, Fe, Cl, F, P, U, V.

Элементы эти не рассеяны в жилах равномерно и одинаково во всех ее частях. Их соединения – минералы – собираются в определенных участках жилы и вызывают очень большую разнородность жил с точки зрения входящих в их состав химических элементов.

С точки зрения минералогического состава в жилах можно различить два типа образований:

1. *Тело жилы*, т.е. господствующий минерал или минералы, выполняющие жилу и составляющие по весу много больше 75%, а обычно много больше 90% ее состава.

2. *Жильные минералы*, включенные в тело жилы. Жильные минералы нередко имеют металлический характер, чрезвычайно редко наблюдаемый для тела жилы.

В состав *тела жилы* обычно входят следующие химические элементы: O, Si, Ba, S, Ca, F, Mg, Fe, C, H, Al, Mn, Sr, P, Cl. Из них наиболее обычны: O, Si, Ba, S, Ca, C, Fe, может быть Mg.

Эти элементы дают немногие минералы: кварц, реже халцедон –  $\text{SiO}_2$ , кальцит, реже арагонит –  $\text{CaCO}_3$ , доломит –  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ , опалы – коллоиды кремнезема, плавик (флюорит) –  $\text{CaF}_2$ , барит –  $\text{BaSO}_4$ , сидерит –  $\text{FeCO}_3$ , магнезит –  $\text{MgCO}_3$ , родохрозит –  $\text{MnCO}_3$ , каолин –  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , целестин –  $\text{SrSO}_4$ , гипс –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и т.д.

Очень часто в жилах резко преобладает один какой-нибудь из этих минералов. Во всех местностях земной коры, среди отложений всех, геологических возрастов мы имеем в земной коре многие сотни тысяч, миллионы жил: кварцевых, кальцитовых, баритовых, реже плавиковых, сидеритовых и т.д.

**104.** Гораздо более важное практическое значение имеют «жильные минералы». Главные жильные минералы сопоставлены в следующей таблице (с. 105).

**105.** В этой таблице помещены только главнейшие минералы. Из нее, однако, ясно, что первичные жильные минералы, выпадающие из водных растворов, представляют сернистые соединения – простые и сложные (сульфосоли), т.е. тела, резко отличные от тех, которые мы наблюдаем в водных растворах наших лабораторных опытов. Это различие связано с тем, что химические процессы, идущие в жилах, в главной своей массе и в огромном большинстве случаев идут вне коры выветривания и отчасти вне осадочной химической оболочки (§ 30), характеризующейся присутствием свободного кислорода.

Вторичные минералы образуются в присутствии свободного кислорода, и этим главным образом обуславливается их образование.

Поэтому в жильных месторождениях нижняя граница верхней оболочки Земли, так называемая *кислородная поверхность* (§ 29), приобретает особое значение.

Ниже ее образуются первичные материалы, выше – вторичные, около нее на границе, где так или иначе могут соприкасаться водные растворы рез-

ко различных свойств (содержащие и лишенные кислорода), идет наиболее энергичное выделение сернистых тел. Это так называемая *область обогащения* сернистых рудных жильных месторождений, обратившая на себя в последние годы особое внимание.

Область вторичных минералов, очень часто богатая гидратами окиси железа, получила у рудокопов название *железной шапки*, которое перешло и в научную литературу. Минералы железной шапки произошли под воздействием поверхностных вод (содержащих растворенный кислород) на ранее отложившиеся первичные соединения, причем значительная часть вещества, главным образом тела жил, унесена водами, так что процентное содержание ценных металлов в ней обычно резко увеличивается.

Ниже кислородной поверхности нет свободного кислорода ни в газообразном состоянии (в виде воздуха), ни в водном растворе.

Граница кислородной поверхности колеблется в разных местах и лежит на глубине 0,5–1 км, реже спускается до 1,5 км и даже больше в рыхлых породах (например, в руднике Эйрека в Неваде). В жилах кислородная поверхность понижена по сравнению с остальной земной корой, что связано с тем, что жилы являются местами, наиболее удобными для циркуляции вод, так как связаны с пустотами и трещинами, с нарушением массивности земной коры.

Кислородная поверхность не является неподвижной, но постоянно меняется в течение геологического времени, то повышаясь, то понижаясь. Ее понижение вызывается денудационными процессами, смывающими верхние части поверхности суши; все геологические агенты, повышающие слои, лежащие над жильным месторождением, действуют в обратную сторону. Главные изменения, несомненно, происходят здесь под влиянием дислокационных движений земной коры, опусканий и поднятий минерального жильного тела (т.е. содержащего его участка земной коры), трансгрессий и отлива покрывающего его моря. Эти причины действуют медленно и непрерывно. Они действовали в прошлые геологические периоды, действуют и сейчас.

Очевидно, все эти явления сказываются резко на составе минерального тела, и изучение каждого жильного месторождения указывает обычно на сложную его историю. Особенно резко сказываются эти изменения в железной шапке и в области обогащения сернистых соединений.

В железной шапке с течением времени идет резкое изменение состава: из нее все больше и больше извлекаются растворимые тела, она обогащается нерастворимыми соединениями металлов и привнесенными в нее новыми для данного жильного месторождения продуктами вадозных вод. Само железо железных шапок привносится в них частью вадозными водами, вне связи с данным жильным месторождением.

Каждое жильное месторождение представляет сложное тело, меняющееся во времени и все время находящееся в изменении, и его железная шапка все время находится в движении.

**106.** При первом же знакомстве с жилами неизбежно возникает целый ряд вопросов о происхождении находящихся в них рудных минералов. Откуда попадают в жилы находящиеся в них первичные жильные минералы? Почему в жилах сосредоточиваются только некоторые химические элементы?

### Жильные минералы

Химические элементы	Главнейшие первичные жильные минералы	Главнейшие вторичные жильные минералы жил выше и около кислородной поверхности (§ 29)
Zn	(Zn, Fe)S цинковая обманка (сфалерит)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (госларит), ZnCO <sub>3</sub> (смитсонит), Zn-силикаты (виллемит, каламин), ZnS (клейофан, вюрцит)
Pb	PbS (галенит). Сульфосурьмянистые и сульфомышьяковистые соли свинца	Кислородные соли свинца (англезит, церуссит, пироморфит и т.д.), реже PbS
Fe	FeS <sub>2</sub> (пирит), FeAsS (арсенопирит)	Fe <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (HO) <sub>6</sub> (лимонит), Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO) <sub>2</sub> (гётит), FeS <sub>2</sub> (марказит)
Ni	NiAs (никколит), (Ni, Co) (As, S) <sub>2</sub> (смальтин, хлоантит)	Мышьяковокислые соединения кобальта и никеля (эритрин и др.), асболаны (водные кобальтаты), NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Co	CoS <sub>2</sub> (кобальтин)	
Au	(Au, Ag) (самородное золото), (Au, Ag) <i>p</i> Te <i>q</i> (сильванит, петцит и т.д.)	Au
Ag	Ag <sub>2</sub> S (аргентит), сульфомышьяковистые, сульфосурьмянистые соединения серебра (прусит, пираргирит и т.д.) (Ag, Cu) <sub>2</sub> Se (эйкайрит)	Галоидные соединения серебра (кераргирит и т.д.), Ag, Ag <sub>2</sub> S (серебряная чернь)
Cu	CuFeS <sub>2</sub> (халькопирит) и другие сульфожелезные соединения меди (борнит и др.) сульфомышьяковистые, сульфосурьмянистые, сульфовисмутистые соединения меди (блеклые руды, виттихенит) и т.д.	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (халькантит), Си, оксикарбонаты меди (азурит, малахит) и другие кислородные соли меди (брошантит, элит и т. п.), Cu <sub>2</sub> O (куприт)
Bi	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (бисмутинит), Bi, сульфовисмутистые соединения меди, серебра и т.д.	Кислородные висмутовые охры, Bi
Sb	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (антимонит), сульфосурьмянистые соединения серебра, меди, свинца, Sb	Кислородные сурьмяные охры (биндгеймит и др.), Sb
As	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (реальгар), As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (аурипигмент), сульфомышьяковистые соединения Cu, Ag, Pb. Самородный мышьяк	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (арсенолит, сенармонтит), As
Hg	Киноварь, сульфосурьмянистые соединения (ливингстонит, шватцит), амальгамы золота и серебра	Hg, HgS

Эти и связанные с ними вопросы возникли уже давно и с XVIII столетия не выходят из научного кругозора натуралистов. Но, несмотря на огромную литературу, связанную с этими вопросами, и на неустанную работу мысли, мы до сих пор не имеем единого общего учения о генезисе жил и составляющих их минеральных образований.

Есть несколько разных точек зрения, до сих пор не вполне сведенных в единое целое.

Основы одной теории, теперь получающей все большее и большее значение, были ярко выражены уже в 1840-х годах французским ученым Эли де Бомоном. Согласно этим теориям, связанным с геологическими представлениями геологов-плутонистов того времени, *все жильные процессы генетически связаны с магмами*; водные растворы целиком происходят из земных недр. Как вода, так и содержащиеся в ней тела, выпадающие в конце концов в виде тела жил и их жильных минералов, являются легко удаляемыми из застывающей магмы, летучими и легко растворимыми соединениями, поднимающимися ближе к земной поверхности из магматического очага. Воды, циркулирующие в жилах и давшие им начало, подымались снизу.

Эти теории были развиваемы логически последовательно и доведены до крайностей, вызвавших реакцию, – отрицание значения магмы.

Уже в 1850-х годах в ряде замечательных работ датский ученый Г. Форхгаммер доказал значение поверхностной земной коры для образования жил и видел источник металлов в верхних ее слоях, придавал огромное значение водам вадозным и частью верхним фреатическим. В 1870–1880-х годах эта теория была возобновлена немецким геологом Ф. Зандбергером. Зандбергер рассматривал жильные процессы связанными не с магмами, а с поверхностными слоями земной коры. Жильные минералы получались, по его мнению, не в связи с застыванием расплавленных силикатовых магм, находящихся внизу, а благодаря изменению – выщелачиванию метеорной водой – прилегающих к трещинам массивных, метаморфических и осадочных пород. Первоисточник металлов находился в массивных породах в виде ничтожной изоморфной подмеси в их силикатах и алюмосиликатах (слюдах, роговых обманках и т.д.). При разрушении этих пород и составляющих их минералов медленными, вековыми процессами эти металлические части собирались в водных растворах и в конце концов выделялись в жилах.

Несомненно, в результате этих работ пришлось признать значение поверхностных слоев земной коры для образования жил, скорее в согласии с идеями Форхгаммера, чем Зандбергера. Вадозные воды приносят элементы жилы, извлекая их из всей совокупности пород, находящихся в осадочной и метаморфической оболочке. Но этот привнос не может объяснить процесс жильных образований во всем его масштабе.

В конце концов начинает выясняться представление о генезисе жил, до известной степени синтезирующее обе точки зрения, причем оказывается, что идеи Эли де Бомона (отчасти и Фурнэ) правильно подчеркнули главный характер жильных процессов, их неизменную генетическую связь с магматическими массами и их изменением при их приближении к земной поверхности.

**107.** Жилы, несомненно, находятся в связи с массивными породами. Для почти всех изученных жильных месторождений и жильных полей

удалось выяснить связь их с определенными горными породами. При этом огромное количество этих горных пород – породы кислые.

Собранные в жилах минералы в значительной своей части являются результатом переработки водами, находящимися в более глубоких частях литосферы, легко растворимых или более летучих соединений магм. По-видимому, в тесной связи с выделяемыми ею газообразными продуктами расплавленные массы силикатовых пород поднимаются к земной поверхности, постоянно доходят до тех слоев метаморфической оболочки, в которых могут образовываться пустоты и трещины. При этом передвижении и застывании, отчасти в связи с уменьшением претерпеваемого ими давления вследствие приближения к земной поверхности, магмы выделяют в эти пустоты разнообразные тела, очень аналогичные тем, которые появляются при фумарольных процессах вулканических извержений, т.е. при выходе магмы на земную поверхность.

По существу, с точки зрения генезиса элементов, это тот же самый жильный процесс, но фумарольные выделения должны быть более бедны элементами, так как магма уже потеряла значительную часть летучих продуктов до выхода на земную поверхность.

Магма при застывании теряет:

пары воды (ювенильная вода),  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , благородные газы и т.д.;

летучие соединения S, Se, To, As, Sb, B, Na, K, Fe, Cu, Pb, Ag, Si, V, Al и пр.

Фумарольные процессы в настоящее время для некоторых вулканов (например, для Везувия или Этны) изучены довольно хорошо, и можно убедиться, что во время этих процессов выделяются соединения всех элементов, которые входят в состав жильных минералов: S, Se, As, Sb, Fe, Cu, Pb, Ag, V, F и т.д. Но нельзя не обратить внимания на отсутствие в жильных минералах, т.е. твердом остатке, выделившемся при переработке водою внутренних фумарольных процессов, соединений таких элементов, как N (в виде  $\text{NH}_3$ ) и Cl.

**108.** Здесь нет возможности останавливаться на каких бы то ни было частностях сложного, далеко не вполне выясненного процесса, идущего при этом в земной коре. Несомненно, при такой внутренней возгонке происходит очень легко и постоянно и вторичная переработка выделенного из магмы и проникшего в пустоты, трещины и т.д. материала. Здесь идут вторичные химические реакции между выделенными веществами, и среди них наибольшее значение имеют процессы, связанные с образованием *водных растворов*, дающие начало жильным минералам, ибо вода является одним из тех веществ, которые постоянно выделяются при застывании магмы. Поэтому всякая магма на некотором расстоянии от места ее выхода дает начало горячим водным растворам, дифференцирующим выделенные из нее путем первичной сублимации вещества: часть их переходит в водный раствор, часть остается на месте (ср. сухие трещины, § 113).

Водные жильные растворы не могут быть прямо параллелизуемы с теми водными растворами, с которыми мы имеем дело в лаборатории и в обычных наших химических представлениях. Ибо они, с одной стороны, находятся нередко в перегретом для воды состоянии, всегда под значительным давлением, достигающим многих атмосфер, и с другой, всегда переполнены газами.

Их состав резко меняется с глубиной, с давлением, с их расстоянием от исходного очага и с их температурой. Вначале они, вероятно, представляют собрание нагретых паров и газов, в которых преобладают пары воды. Ниже 365 °С эти пары могут превращаться в жидкое состояние, причем вначале они дают более концентрированные, менее устойчивые растворы, чем позже, когда они поднимаются выше и температура их понижается.

Во всяком случае характер их очень сложный; в них идут самые разнообразные химические реакции между веществами, одновременно находящимися в растворе. Каждый такой раствор представляет поэтому чрезвычайно неустойчивую систему, резко меняющуюся в ту или иную сторону под влиянием даже незначительных изменений внешних условий.

Среди составных частей такого раствора особенное значение имеют *газы*; они не только являются одной из причин движения вод, образующих жилы, они в то же время главным образом вызывают химические изменения в жилах. Мы имеем в жилах частью растворенные газы, частью газы, выделяющиеся в результате вторичных реакций (см. ниже  $H_2S$ ,  $CO_2$ ). Состав этих газов очень характерен и резко отличает воду минеральных жил от вадозной воды; среди них *нет кислорода*, в них имеют значение N, благородные газы, He,  $H_2S$ , углеводороды,  $CO_2$  и т.д.

Но, помимо отличия в характере газов, и состав раствора очень своеобразен. Всюду мы имеем дело с растворами слабыми, т.е. растворенные тела как будто бы должны были распасться на составляющие их ионы. Однако можно убедиться, что это представление не может объяснить всех наблюдаемых свойств таких растворов<sup>1</sup>. В очень многих случаях, может быть даже и во всех, мы имеем дело со слабыми гелями, коллоидальными растворами, т.е. с псевдоразрастворами. В виде гелей находятся в них, по-видимому, по крайней мере иногда и отчасти,  $SiO_2$  (не в виде иона  $SiO'_2$ ), сернистые тела и т.д.

Выпадение жильных минералов из водных растворов таким образом не аналогично столь знакомому нам выпадению тел при кристаллизации из растворов. Оно происходит или благодаря идущим в этих слабых растворах химическим реакциям (двойного разложения, удаления газов, например  $CO_2$  и т.д.), дающим нерастворимые соединения, или благодаря контактному явлению прилипания, связанным с коллоидальными свойствами находящегося в таких ложных растворах коллоидального вещества.

Это последнее обстоятельство объясняет влияние стенок жил на характер жильных минералов, замеченное уже старинными исследователями. Оно долгое время служило опорным пунктом теории Зандбергера. Так, например, в Клаузене, в Тироле, жильные минералы богаты Pb, Ag, Zn там, где жила ограничена диоритом и сланцами, и богаты Cu, но бедны вышеуказанными металлами там, где она входит в слюдяной сланец и фельзит. В Шапбахе, в Шварцвальде, жилы богаты тетраэдритом в гранитах, галенитом и халькопиритом в гнейсах и т.д. Всюду здесь влияют контактные – столь различные – свойства этих пород: металлические соединения выпадают из водных растворов только местами в зависимости от свойств обтекаемых растворами пород, строящих жилу.

---

<sup>1</sup> Так же как и вод минеральных источников – терм, являющихся ослабленным проявлением тех же растворов.

**109.** В этих жилах металлические соединения распределены неравномерно. Есть полосы, обогащенные этими соединениями, и полосы пустые.

Богатые металлами части жилы распределены закономерно. Во-первых, они расположены вблизи места пересечения различных частей жил, там, где смешиваются различные по составу водные растворы, отлагающие вещество жилы, где идут вследствие этого наиболее энергичные химические реакции, в результате которых нередко выпадают особые жильные минералы.

Во-вторых, они сосредоточены ближе к границе кислородной поверхности, где соприкасаются водные растворы – вадозные, содержащие свободный кислород, и ювенильные, или фреатические, его не содержащие (§ 78).

Наконец несомненной областью обогащения является *железная шапка* (§ 105). Как уже было указано, здесь обогащение достигается благодаря уносу поверхностными вадозными водами всех легко растворимых в воде тел жил или таких же их продуктов в коре выветривания.

Очевидно, в течение геологического времени все эти области обогащения жил в ней передвигаются и перемещаются, в зависимости от истории жилы, и при этом изменяются. Изучая минералы жилы, мы можем восстановить всю ее историю.

Изменение характера рудоносности жилы, ее металлического содержания, зависит и от других обстоятельств, на которые систематически и последовательно обращалось внимание в последнее время (американский ученый В. Линдгрэн и др.). Жилы нередко идут на большую глубину внутрь земной коры (на несколько километров); термодинамические условия реакций в их глубоких (хвостах) и более близких к поверхности частях (головах) резко различны (§ 101).

Очень часто на земной поверхности доступны изучению только части целой жилы, верхи или низы жильного процесса, и явление в целом может быть понято лишь при изучении геологической истории данного участка земной коры.

Это выделение различных участков жил привело уже к важным выводам и начинает менять наше представление о рудных явлениях.

**110.** Жилы водного происхождения по условиям своего генезиса могут быть подразделены на несколько групп, из которых наибольшее значение имеют *конкреционные жилы и жилы метасоматические*.

Имеют еще значение *контактные жилы*, связанные с контактами, в связи с которыми мы их и рассмотрим (§ 131), и жилы, связанные со *штокверками*. Эти последние дают переходы частью в *пегматитовые жилы*, частью в жилы *пневматолитические*.

Конкреционные жилы образовались *осадочным путем* из циркулирующих по их трещинам водных растворов. И их тело, и их минералы принесены в жилу извне.

Характерной их чертой является нередко симметричность их строения. Она вызывается тем, что их минералы отлагались по стенкам жилы, где циркулировала вода. Постепенно среднее отверстие жилы суживалось, и в конце концов жила замыкалась. В тех случаях, когда во время этого замыкания химический характер вод менялся, на стенках отлагались разные продукты (минералы), причем это происходило *симметрично* одновременно по обеим сторонам жилы.

В подобного рода жилах мы можем легко путем наблюдения восстановить последовательность химических соединений, в нее проникавших или в ней образовавшихся. Самые старые отложения, так называемые *генерации жилы*, будут находиться у ее стенок, самые молодые в центре жилы ближе к ее середине.

В большинстве случаев такого правильного строения в отложениях жилы наблюдать нельзя. Чаще мы встречаемся с несимметрическим строением жил. Это вызывается самыми разнообразными причинами, например тем, что стенки неодинаково обтекаются проникающими растворами, а именно: в трещинах, достаточно больших и расположенных не вертикально, растворы могут отлагать продукты своих реакций в своем ложе и не отлагать их на потолке трещины. Трещины обычно не являются правильными, – они заполнены продуктами разрушения своих стенок. Всюду создаются условия, благоприятные для независимых от основной реакции частных химических процессов. А так как вещество откладывается в жилах сложным путем, эта неодинаковость ее механического и физического строения неизбежно отражается на различии ее состава в разных ее местах. Симметричность строения жил является благодаря этому исключением. Однако путем внимательного анализа содержимого жилы мы можем различать ее генерации и восстанавливать картину ее образования.

Тело конкреционной жилы обычно состоит из карбонатов (главным образом кальцит), кварца, сульфатов (главным образом барит), плавикового шпата. В состав ее жильных минералов входят соединения Cu, Fe, Pb, Zn, Mn, Ni, Co, Ag, Au, As, S, Sb и т.д.<sup>1</sup>

**III. Метасоматические жилы** установлены относительно недавно, главным образом работами американских ученых. Несомненно, это особые от конкреционных образования жил, хотя в природе наблюдаются между ними переходы, и иногда нельзя решить с уверенностью, имеем ли мы дело с конкреционной или метасоматической жилой.

Наиболее резко отличаются метасоматические жилы от конкреционных по своему генезису. Для их образования достаточно ничтожной по размерам трещины такой толщины, чтобы в нее могла проникнуть вода<sup>2</sup>.

Растворы, несущие металлические части, циркулируя по такой трещине, сами химически изменяют ее стенки, частью их растворяя (и перекристаллизуя). Из нее самой, без всякого приноса постороннего вещества, образуется тело жилы. Здесь, в отличие от конкреционных жил, процесс образования жилы идет от центра к краям жилы: наиболее молодые ее части (генерации) находятся у краев жилы, наиболее древние – в месте сая, в середине.

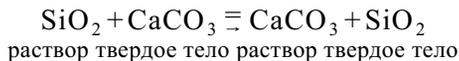
Метасоматические жилы, как и конкреционные, могут обладать симметрией.

<sup>1</sup> См. дополнения.

<sup>2</sup> Такие трещины находятся всюду в верхних частях земной коры, например на контакте разных пород (известняка и глины, известняка и массивной породы и т.п.). Здесь они образуются вне связи с каким бы то ни было дислокационным процессом. Так, уже простое изменение температурных условий вызывает неравномерное расширение соприкасающихся пород вследствие различного их расширения, что ведет к образованию трещин.

Очень существенным отличием таких жил является то, что в состав их тела силикаты и алюмосиликаты входят гораздо чаще, чем в состав конкреционных жил. Это будут опалы, тальки, мусковиты, каолины, ортоклазы и т.д.

Нередко во время метасоматического процесса новое образующееся химическое соединение замещает исходное, не нарушая его структуры. Получается особого рода псевдоморфоза (§ 152). Это явление так часто наблюдается в метасоматических жилах, что считается их характерным признаком. Оно очень часто наблюдается для метасоматических жил, расположенных в известняках и доломитах. В них по тончайшим трещинам могут проникать растворы, содержащие кремнезем, или проникающая вода растворяет кремнезем, находящийся в рассеянном виде в известняке. Идет реакция:



$\text{CaCO}_3$  уходит в раствор и оседает здесь же или где-нибудь дальше в перекристаллизованном виде, а  $\text{SiO}_2$ , заменяя  $\text{CaCO}_3$ , сохраняет его текстуру: частица  $\text{SiO}_2$  заменяет частицу  $\text{CaCO}_3$ . Эти процессы идут в водах, богатых  $\text{CO}_2$ .

Но процессы в таких жилах идут и иначе: на место той или иной составной части пород выделяется из привходящего раствора металлическая составная часть, например выделяется  $\text{PbS}$  (галенит), заменяя  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или силикат породы.

Очевидно, и в этого рода жилах мы можем отличать тело жилы и минералы жил. Жильные минералы метасоматических жил характерны для  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ . В теле жил очень част кремнезем, заменяющий более растворимые, например, карбонаты или сульфаты.

Очевидно, метасоматические жилы идут глубже в земную кору, чем конкреционные жилы, так как они не требуют для своего образования больших и постоянных пустот и действие растворов на стенки породы сильнее в нижних слоях литосферы.

Наблюдаются смешанные типы жил, в которых в разных местах преобладают те или иные условия генезиса – конкреционный или метасоматический. Хвосты конкреционных жил часто являются жилами метасоматическими.

**112.** Переход к дайкам и пегматитовым жилам образуют пневматолитические жилы и сухие трещины.

*Пневматолитические жилы* представляют собой трещины, выполненные химическими продуктами, выделившимися из газообразного или парообразного состояния. Обычно при этом преобладают перегретые пары воды. Химические реакции идут при высоком давлении и высокой температуре, выше критической температуры воды [по Бателли (1891) 364,3 °C]; к сожалению, этот тип жил очень плохо изучен. Едва ли, однако, можно сомневаться в их широком распространении. По аналогии с фумаролами и по некоторым косвенным указаниям допускают выделение в них многих металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$  и т.д.) в виде паров галоидных –  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$  их соединений. Они очень быстро меняются, переходят в сернистые тела, а бывший в них фтор остается в теле жилы в виде *флюорита* ( $\text{CaF}_2$ ), хлор же уносится в водном растворе. К пневматолитическим выделениям относят некоторые жильные выделения графит-

та (например, на Цейлоне), выделившиеся благодаря распадению углеводов.

**113.** Характер так называемых Kluft альпийских минералов, или *сухих трещин*, начинает выясняться в последнее время. Обратили они на себя внимание давно, так как они являютсяместилищем красивых минералов – разных окислов, алюмосиликатов, титаносиликатов, фосфатов и т.п., образующих красивые выделения кристаллов на стенках свободных пустот, трещин в области метаморфических пород. Этого рода образования очень резко выражены в Альпах и минералы этого типа получили даже название *минералов альпийского типа*. Горные и дымчатые хрустали, полевые шпаты, апатиты, аксиниты, анатазы таких месторождений украшают минералогические собрания всего мира. Однако в сухих трещинах наблюдаются не только минералы альпийского типа.

Несмотря на плохую изученность этих явлений, можно сейчас уже выделить по крайней мере четыре различных *типа сухих трещин*.

Для всех них чрезвычайно характерна их связь с явлениями метаморфизма. Все более выясняется, что их образование столь же закономерно связано с генезисом метаморфических пород, как образование рассмотренных раньше типов жил конкреционных и метасоматических связано с застыванием массивных пород.

Для сухих трещин характерно отсутствие различия между телом и минералом жилы. В сущности мы имеем в них дело только с минералами жил, причем в огромном большинстве случаев в них выкристаллизовываются те же самые минералы, которые образуются во время метаморфизма в самой окружающей породе, строящей стенки жил. Но отношение между количествами этих минералов в сухой трещине и в окружающей породе иное: редкие в породе минералы могут собираться в большом количестве в сухой трещине – происходит своеобразная их концентрация. Сухие трещины альпийского типа, например, являются химическими областями, местом концентрации для Ti, P, Si или B. Однако у нас нет никаких ясных указаний на принос этих элементов из глубоких частей земной коры (кроме, может быть, хлора). Несомненно, снизу всегда приносятся вода и углекислота. Однако есть случаи, когда снизу проникают и другие тела – может быть, сероводород (в Биннентальском типе). Остальные элементы и их соединения – минералы – берутся из окружающих пород, являются одной из форм их метаморфизации.

Температура образования сухих жил в изученных случаях не превышает 500 °С; таким образом, часть их образовалась в присутствии парообразной воды, следовательно, связана с пневматолитическими процессами. В образовании минералов видна известная последовательность в зависимости от понижения температуры,

**114.** Можно сейчас отметить по крайней мере четыре различных типа сухих трещин, но, несомненно, их дальнейшее изучение сильно увеличит эти возможные случаи. Эти четыре типа следующие:

1. *Альпийский тип*. Это тип сухих трещин в области *кислых* пород. Для них характерна выкристаллизация кварца, горного хрустала и дымчатого кварца, соединений титана (базаномелан, титанистый железняк, сфен, анатаз и т.д.), фосфора (хлорапатит), бора (аксинит, данбурит, дадолит и т.д.) и самых разнообразных алюмо- и ферросиликатов.

2. *Трещины основных и средних пород.* В них, кроме соединений, богатых железом и, может быть, титаном (железные блески), собираются разнообразные силикаты и алюмосиликаты, характерные для метаморфических пород (талки, серпентины, хлориты, альбиты и т.д.).

3. *Биннентальский тип.* Сухие трещины в доломитах около Бинненталя, в Швейцарии, исключительно богатые сульфосурьмянистыми и сульфомышьяковистыми соединениями свинца, сернистыми соединениями Zn, As, Fe, Pb и т.д. в превосходно выраженных кристаллических минералах, являются одним из самых знаменитых месторождений. В каждой коллекции можно найти минералы из Бинненталя, и на них в значительной мере исследовались природные свинцовые сульфосоли. Генезис этого месторождения не вполне ясен, но, по-видимому, мы имеем здесь тип сухих трещин, связанный с метаморфизацией доломитов, содержавших мышьяк, сурьму и металлы. Может быть, однако, наравне с минералами, характерными для метасоматических жильных образований, выделились здесь и продукты сухих трещин, а металлы принесены снизу.

4. К биннентальскому типу примыкают минералы сухих трещин в мраморах и кристаллических известняках, связанные с процессами метаморфизации известняков в мраморе. Здесь, кроме кальцитов или доломитов, нередко наблюдаются большие кристаллы горного хрусталя и целого ряда тел, которые обычно наблюдаются в известняках в ничтожных количествах.

Подобно тому, как мы имели места обогащения минералов жил метасоматических и конкреционных, и здесь можно отметить отдельные места выделения этих минералов, большей частью в форме пещер (§ 141).

**115.** Отдельно должны быть поставлены жильные минеральные тела, тесно связанные с магмами, заполненные частью расплавленной магмой разного характера (*дайки, некки, отчасти диатремы*), частью телами, образовавшимися одновременно при взаимодействии магмы и горячих водяных паров (*пегматитовые жилы*). Эти последние процессы идут под значительным давлением, при температурах в несколько сот градусов (приблизительно 200–700 °C); их можно себе представить как смесь горячего водного раствора, газов и расплавленной силикатовой магмы, застывающую под давлением.

*Пегматитовые жилы* имеют в минералогии не меньшее значение, чем водные жилы, раньше рассмотренные. Но комплекс и минералов, и химических элементов, в них концентрирующихся, совершенно иной. Они тесно связаны с магмой и обычно являются непосредственной частью массива; они наблюдаются и в лакколитах, и в массивных листах, и в батолитах. Едва ли будет ошибочным считать их неизбежной стадией образования батолита.

В пегматитовых жилах собирается вещество последних стадий застывания магмы, вещество, переполненное газами, обогащенное некоторыми химическими элементами застывающей горной породы. По-видимому, газы играют активную роль в их образовании; в очень многих случаях пегматитовые жилы проникают в трещины верхних застывающих частей массива, их цементируют. Возможно, что при этом идут взрывы газов, раздробляющие верхние части массивов.

Такой способ образования пегматитовых жил, в которых скопляются смеси с наиболее низкой температурой плавления, очевидно, позволяет ожидать здесь образование эвтектических смесей. Однако было бы ошибочным всецело переносить на пегматитовые жилы наши представления об эвтектических смесях даже тогда, когда дело идет о наиболее простых случаях. Нельзя забывать, что в пегматитовых жилах мы имеем дело с очень сложными магмами, переполненными газами, а не с простым сплавом немногих компонентов, к которым относятся наши эвтектические смеси. Конечно, в случаях застывания тех частей пегматитовых жил, которые выделяются позже удаления газов или перехода их в твердые соединения, и в наиболее простых по составу случаях аналогия с эвтектическими смесями становится более прочной.

Такие эвтектические смеси могут встречаться в теле пегматитовых жил (§ 116), и к ним близки так называемые пегматиты, от которых сами жилы получили свое название. Пегматитом, или еврейским камнем, называется закономерная кристаллическая смесь<sup>1</sup> полевого шпата и кварца, строение которой связано с одновременной выкристаллизацией этих двух тел. Такое строение дает известные законности, отвечающие так называемой пегматитовой структуре<sup>1</sup>, и оно очень обычно для эвтектических смесей. Подобно обычным случаям эвтектики, здесь наблюдаются довольно простые отношения между соединениями смеси; так, например, для пегматитов указана *Фохтом* характерная смесь 74,25% ортоклаза ( $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ) и 25,75% кварца как эвтектическая, наиболее легкоплавкая их смесь. Но в огромном большинстве случаев здесь наблюдаются более сложные отношения.

В зависимости от своей связи с батолитами и лакколитами, пегматитовые жилы более обычны в кислых породах (например, в гранитах), но, несомненно, они существуют и среди основных пород, в их массивах и массивных листах, хотя обычно такие образования не называются пегматитовыми жилами. Таковы, например, некоторые пироксениты<sup>2</sup>.

**116.** Чрезвычайно характерна химическая природа пегматитовых жил. В них мы должны различать, во-первых, близкую к эвтектической смеси главную часть – *тело пегматитовой жилы*, иногда имеющее пегматитовую, иногда зернистую структуру (например, в случае однородного химического состава), и, во-вторых, *жилльные минералы*. И в том, и в другом случае наблюдается резкое отличие от конкреционных и метасоматических жил.

Наиболее изучены пегматитовые жилы кислых пород.

В состав *тела этих жил* входят следующие химические элементы: O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, H, Mn (т.е. обычные и большей частью наиболее распространенные элементы магмы).

Элементы эти группируются в форме обычных силикатов и алюмосиликатов, выделяющихся при застывании магм: кварц, полевые шпаты, главным образом  $(K, Na)_2Al_2Si_6O_{16}$  (микроклин, анортотлаз, ортоклаз), авгиты и роговые обманки, слюды (иногда содержащие фтор), нефелины и т.д.

<sup>1</sup> См. ниже в главе о химическом составе.

<sup>2</sup> См. дополнения.

В отличие от конкреционных и метасоматических жил, никогда не наблюдаются в этих жильных телах сульфаты, карбонаты, плавики<sup>1</sup> и т.п.

**117.** В элементарном химическом составе жильных минералов пегматитовых жил можно отметить следующие законности:

1. Редко встречаются тяжелые металлы, столь характерные для жил, образованных водными растворами.

2. Характерно присутствие соединений элементов:

O, Si, Al, Fe, Mg, Ca... – т.е. тех, которые входят в состав и тела жил;

F, H, Ti, Li; они играют большую роль, чем в теле жил;

Bi, Li, B, F, H, P, As, S, Cl; они связаны с пневматолитическими процессами при образовании этих минералов;

Cs, Rb, Tl, Be, Ta, Nb, Zr, Th, U, Sn, W, Mo, V, In, Sc, Y, Hf и группа элементов редких земель (Ce, La, Pr, Nd, Gd, Sa, Yt, Lu, Dy, Ho, Er, Tb Eu); эти элементы очень характерны для пегматитовых жил; многие из них встречаются вместе.

Из нахождения U и Th ясно нахождение в этих жилах Ra, Pa, Ac, Po и всех изотопов, продуктов их распада. Очевидно, здесь же будут собираться He и изотопы свинца.

Характерно нахождение водорода в виде гидроксильной группы (HO) в очень многих из этих минералов, что указывает на значение паров воды при их образовании.

На основании комбинаций элементов жильных минералов можно сделать дальнейшие разделения пегматитовых жил по химическим группам, выделить в них химические области составляющих их элементов.

Пегматитовые жилы гранитных пород могут быть разбиты на основании совместного нахождения химических элементов на две большие группы, элементы жильных минералов которых различны.

Первая группа богата Li, Cs, Rb, Tl, Be, P, B, F – *забайкальский тип* пегматитовых жил; она характеризуется нахождением таких минералов, как фтористые апатиты, бериллы, турмалины, топазы, литинистые слюды и т.д.

Вторая группа богата Ta, Nb, Zr, Th, U, P, F, Ti, Sc, Y, элементами редких земель – *прибайкальский тип* с такими минералами, как ортиты, гадолиниты, колумбиты, ураниниты, монациты, ториты, цирконы и т.д.

Может быть, следует выделить группу, иногда примыкающую к этим двум типам жил, богатую W, Sn, F, Mo, Li, Bi, Al, Be, с оловянным камнем, шеелитом, вольфрамитом, висмутом, топазом, бериллом, литинистыми слюдами и т.п. (*адунчелонский тип*).

Несомненно, типов таких жил довольно много; например, можно выделить жилы, богатые алюмосиликатами (гранаты, турмалины и т.д.), но такое более подробное рассмотрение пегматитовых жил выходит за пределы этой книги.

Едва ли можно сомневаться, что в пегматитовых жилах – и в распределении в них химических элементов – мы имеем дело с явлениями, тесно связанными с самыми основными свойствами магматических процессов, все еще крайне недостаточно изученных.

<sup>1</sup> Плавик и карбонаты встречаются только в виде жильных минералов.

**118.** Минералы этих жил нередко отличаются прекрасно выраженными кристаллическими неделимыми. Очень часто такую хорошую выкристаллизованность этих тел объясняют влиянием *минерализаторов*, например таких, какими являются летучие соединения фтора, хлора, бора. Минерализаторами называют вещества, присутствующие в каком-нибудь химическом процессе, не входящие в состав образующихся соединений, но способствующие выделению их в хорошо выкристаллизованных, нередко больших многогранных. Влияние минерализаторов очень аналогично влиянию катализаторов. Однако и помимо участия минерализаторов жильные минералы пегматитовых жил очень редко дают те зернистые массы, которые столь характерны для минералов жил, связанных с водными растворами; их жильные минералы обычно являются в виде порфириковых выделений (§ 136) и, будучи более древней генерацией, выкристаллизовываются со всех сторон.

В пегматитовых жилах благодаря участию в их образовании газообразных веществ наблюдаются нередко пустоты – пещеры или трещины, связанные с уменьшением объема вещества, частью с его испарением. В этих пустотах – жеодах – нередко наблюдаются прекрасные кристаллы не только жильных минералов, но и минералов тела пегматитовых жил. Известны случаи, где в пегматитовых жилах находились кристаллы ортоклаза, топазов, бериллов и т.п., весившие много килограммов каждый; это явления, во многом аналогичные сухим трещинам и, может быть, связанные не только с магмой, но и с метаморфическими процессами.

**119.** Пегматитовые жилы по наружной форме очень неправильны и тесно связаны окружающей их массивной породой; однако бывают случаи, когда они выходят из массива и заполняют трещины, находящиеся в других окружающих породах.

Очень часто наблюдается, аналогично жильным полям водных жил или поля диатрем, сосредоточивание большого числа пегматитовых жил в определенных участках земной коры. Здесь причиной такого сосредоточивания является связь пегматитовых жил с большими батолитами. Можно видеть иногда сосредоточивание тысяч и сотен таких жил на пространстве немногих квадратных километров. К сожалению, в этом смысле пегматитовые жилы еще менее изучены, чем водные минеральные жилы, и на их распространение обращалось очень мало внимания.

Помимо нахождения больших участков (полей), богатых пегматитовыми жилами, связанных с батолитами, такие же жилы меньшего значения могут быть приурочены к лакколлитам или даже к массивным листам. Несомненно, наибольшее значение имеют пегматитовые жилы, связанные с батолитами.

Мы знаем, что батолиты не расположены случайно в земной коре, но приближены к доступным нам ее частям своими верхами только в областях, подвергшихся интенсивным орогеническим процессам. Они выходят вблизи земной поверхности в центральных областях таких полос земной коры, в которых развиты горные цепи и в которых энергично шли дислокации. Очень возможно, что самое приближение к земной коре батолитов связано с орогеническим процессом. Если мы нанесем на карту главные орогенические пояса земной коры и выходы батолитов, мы увидим ясную связь между ними. В верхних частях батолитов и вблизи верхних их частей сосредоточены глав-

ные пегматитовые жилы, и области их нахождения таким образом будут связаны с новыми или древними орогеническими областями земной коры, т.е. с дислокационными ее областями, причем, очевидно, они будут наиболее ярко выражены в тех участках земной коры, в которых позднейшие размывания приблизили к земной поверхности и оголили центральные ядра горных цепей. Области, богатые пегматитовыми жилами, выйдут на земную поверхность в старых горных системах, ядра которых освобождены от позднейших прикрывавших их пород. Норвегия, Канада, Швеция, Финляндия, Урал, Забайкалье, Прибайкалье, Кольский полуостров являются характерными областями этого типа в нашей части Евразии.

**120.** Способ образования пегматитовых жил нам не вполне ясен, но едва ли можно сомневаться, что они могут образовываться только в метаморфической оболочке земной коры. В этом отношении они вполне аналогичны водным жилам. На такое их происхождение уже указывает относительно низкая температура их образования, максимум 600–1000 °С. Подобно водным жилам и пегматитовые жилы, связанные с поднимающимися магмами даже самой глубокой оболочки земной коры, дают минералы вне ее; они застывают хотя и под большим давлением, но вне области высоких температур, большей частью в метаморфической оболочке.

Очень вероятно, как уже упоминалось, что и те, и другие являются проявлением одного и того же процесса – выделения из магм летучих соединений, причем в обоих несомненно влияние паров воды, CO<sub>2</sub>, но в общем различия между ними очень велики. Это видно из следующего сопоставления элементов, дающих летучие соединения.

Водные жилы: As, Sb, S с преобладанием Ba–Ca-соединений в их теле.

Пегматитовые жилы: Cl, P, B, F с преобладанием Al–Si-соединений в их теле.

Если мы будем сравнивать эти фумарольные процессы плутонических пород с фумарольными процессами пород вулканических, мы имеем для водных жил как бы более холодные возгоны, а для пегматитовых – более горячие возгоны той же магмы.

Мы не должны, однако, забывать, что с фумарольными продуктами вулканических пород можно сравнивать только одну составную часть этих жил – жильные минералы. Главную же часть жил составляют, однако, не они, а минералы тела жил, состав которых не имеет такой аналогии с фумарольными процессами; связь его с летучими соединениями не выяснена и, может быть, отсутствует.

Нельзя забывать еще одного аналога пегматитовых жил – *жилы кремнеземистого стекла*, богатого водой, связанные с вулканическими породами. Среди них есть аналоги пегматитовым жилам по отношению к концентрации химических элементов. Таковы, например, пехштейновые жилы в Саксонии, богатые Cs и Rb. Эти образования до сих пор чрезвычайно мало обращали на себя внимания и остаются неизученными<sup>1</sup>.

**121.** Но в магме, наряду с выделением ее частей, богатых водою, происходят при еще более высокой температуре передвижения ее масс, заполняющих

---

<sup>1</sup> Есть переходы пегматитовых жил в жильные породы (veindykes Спёрра, 1924). Ср. золото, § 304 – переход пегматитовых жил в золотоносные кварцевые.

трещины или цилиндрические пустоты. Этим путем в связи с движением жидких, богатых газами, составных частей магмы образуются минеральные тела, отличные от раньше рассмотренных. Чрезвычайно характерной чертой их является отход в них на второй план химических реакций, связанных с присутствием водяных паров. Газы, которые играют большую роль в их образовании, не являются парами воды и, очевидно, обладают более высокой температурой.

Морфологически эти образования могут быть разбиты на две большие группы, причем генетически в каждую группу соединяются жилы очень различного происхождения:

1. Жилы, заполненные магмой – алюмокремневой расплавленной жидкой массой, давшей при застывании так называемую *жильную породу*. Сюда относятся разные *дайки, некки, жильные породы*.

2. Жилы, в значительной мере заполненные рыхлым материалом, образовавшимся при взрыве газов в такой жидкой расплавленной магме. Капли такой распыленной взрывом магмы застывают отдельно, образуя пепел; он же получается при таком взрыве благодаря превращению в пыль твердой породы. Сюда относятся *диатремы*, с которыми мы уже встретились, когда мне пришлось говорить о водных жилах (§ 101–102).

Среди жильных пород необходимо различать тела очень разнообразного происхождения. Я уже указывал дайки стекла (§ 120), которые иногда являются вулканическими аналогами пегматитовых жил. *Дайками* (от англ. *dykes*) называют трещины, заполненные расплавленной магмой, позже застывшей. Раньше дайками назывались только жильные образования, связанные с вулканическими породами, но постепенно то же обозначение распространилось и на другие аналогичные случаи.

**122.** *Жильные породы* связаны с глубинными магмами самого разнообразного типа. Они важны для нас потому, что при их образовании выделяются такие минералы или такие ассоциации минералов, которые обычно в горных породах не образуются. Происходит это по двум причинам: 1) при движении магмы к верхним частям земной коры во встречающиеся узкие трещины выделяются ее части, более подвижные или богатые газами, более легкоплавкие и наименее вязкие; 2) эти части охлаждаются быстрее основной магмы, вещество в них раньше выкристаллизовывается и к ним притекает аналогичное вещество из главной магмы и 3) условия застывания, а следовательно, и химические реакции здесь иные, чем в главной массе магмы.

Вследствие всех этих причин здесь нередко минералы, образующиеся при действии летучих составных частей магмы (например, турмалины, роговые обманки); есть жильные породы, очень близкие к эвтектическим смесям (*аплиты*, состоящие главным образом из полевого шпата и кварца, связанные с гранитными магмами, и т.д.). Состав жильных пород меняется в связи с изменением и застыванием питающего их очага магмы. Нередко наблюдается такая дифференциация вещества жил: вначале, ближе к стенкам, выделяются жильные породы темные, более тяжелые, богатые железом; позже (к середине жилы) они заменяются более легкими, бедными железом, светлыми породами.

Но я не могу здесь сколько-нибудь подробно касаться жильных пород, которые в последнее время обратили на себя большое внимание петрографов.

Жильные породы, связанные с дислокационными трещинами и с процессами застывания магм в глубоких слоях земной коры, образуют *жильные поля*, аналогичные полям водных жил.

Есть случаи жильных пород несколько иного типа как по составу, так и по способу образования. Таковы заполненные и позже открытые денудацией каналы, по которым подымались вулканические породы во время извержения. Это так называемые *некки* (*necks*). В них порода застывала под давлением и является частью массивной изливающейся породы.

Эти каналы обычно связаны со взрывами газов во время извержения и являются как бы переходом к диатремам, от которых их иногда очень трудно отличить.

*Диатремами* называются более или менее цилиндрические каналы, уходящие на большую глубину, заполненные изверженной породой, обычно туфовидной, и образовавшиеся путем взрыва газов. Этот взрыв происходил едва ли на меньшей глубине, чем 1000 м, что и обуславливает глубину диатремы. Сама туфовидная порода образовалась в разрыхленном состоянии в связи с газовыми взрывами. Мы увидим, что диатремы связаны с генезисом определенных минералов, например алмаза.

В диатремах наблюдается концентрация некоторых элементов, к сожалению, неизученная. Например, некоторые диатремы около Ураха (Вюртемберг) богаты цезием.

**123.** Все указанные типы жильных минеральных тел до сих пор изучены очень мало. Долгое время обращали на себя внимание только рудные водные жилы, связанные с добычей тяжелых металлов. Здесь уже в XVI веке был сведен опыт немецких, шведских, чешских и итальянских рудокопов, накопленный веками рудной работы. Этот опыт вылился в XVIII веке в целое учение о рудных жилах, которое легло в основу учения о рудных месторождениях. В работах Вернера ясно выдвинулось значение воды для генезиса этих жил. В этих вопросах еще раньше работал деятельный ум Ломоносова. Другие типы минеральных жильных тел вошли в жизнь и в общее сознание гораздо позже, в XIX веке, а общий характер их начал выясняться только в конце прошлого столетия.

Литература о водных минеральных жилах указана в § 87 – см. книги по рудным месторождениям, где дана и литература этого вопроса.

См. еще *B. Cotta* u. *J. Müller*, *Gangstudien*, I–IV, Fr., 1850–1861; *J. Müller*, *Die Erzgänge d. Freiburger Bergrevieres*, Lpz., 1901; *L. de Launay*, *Annales des Mines*, (10), 3, P., 1903; *F. Sandberger*, *Studien über Erzgänge*, I–II, Wiesb., 1882–1885.

Для сухих трещин см. *J. Königsberger*, *Studien über alpine Minerallagerstätten*, I–III, Münch., 1918–1921 (Abh. Bayer. Akad.).

Для пегматитовых жил см. *C. Brögger*, *Zschr. Kryst.*, 16, Lpz., 1896; *ego же*, *Die Mineralien d. Südnorweg. Granitpegmatitgänge*, I–II, Kr., 1906–1919; v. *Wolff*, *Der Vulkanismus*, I, Stuttg., 1914. Сводки петрографические указаны в § 79.

О типах пегматитовых жил см. *B. Вернадский*, Изв. Акад. наук, Пг., 1914.

Для жильных пород см. работы по петрографии, особенно *H. Rosenbusch*, *Mikrosk. Physiogr. d. Mineralien u. Gesteine*, II, Lpz., 1907–1908.

О диатремах см. *A. Geikie*, *The geology of Eastern Fife*, Gl., 1902, с. 200 (Mem. Geol. Survey of Scotl.); *Branca*, *Schwäbens Vulcan Embrionen*, Stuttg., 1894 (Jahreshefte naturw. Ver. Württemberg, 50). См. ниже алмаз.

*J. Königsberger*, *Doelter's Handbuch d. Miner.*, 2, 1, Lpz. u. Dr., 1914.

*A. Lacroix*, *Minéralogie de Madagascar*, II–III, P., 1922–1923.

*А. Ферсман*, Драгоценные и цветные камни СССР, II, Л., 1925; *его же*, статьи в Известиях и Докладах Академии наук СССР, Л., 1923–1926 (например, Доклады, 1925, с. 69 и т.д., дана литература). Ср. еще *K. Landes*, *Amer. Mineralogist*, 10, 1925, с. 355; *W. Shaller*, *Amer. Journ. Sci.*, (5), 10, N. H., 1925, с. 269.

## 6. Четвертая группа минеральных тел

**124.** В эту группу включены минеральные тела, которые тесно связаны с минеральными жилами по условиям своего образования, но отличаются от них по своей наружной форме. Это тесная смесь минеральных жил и прожилков с окружающей их, измененной, может быть ими же, породой. Они изучены чрезвычайно мало, но очень обычны.

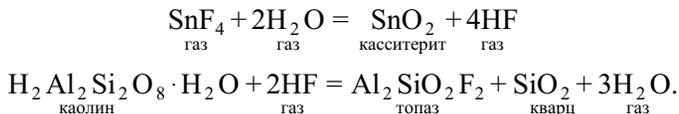
В области массивных пород сюда относятся *штокверки* и *хонолиты*. В метаморфической оболочке можно сюда отнести хонолиты – как увидим, очень неопределенную и неясную группу тел. *Эффлоресценции*, *прожилки* характерны для всех трех типов минеральных тел. *Септарии* образуются в двух верхних термодинамических оболочках.

**125.** *Штокверки* представляют частный случай жил в магматических породах. Штокверками называются участки разрушенной и раздробленной измененной массивной (иногда метаморфической) породы, разбитой по всем направлениям сетью трещин, нередко очень густой. Форма этих участков очень неправильная. Порода иногда разбита на очень мелкие кусочки и затем сцементирована в твердую массу соединениями, заполнившими трещины, причем главную роль в этом заполнении играли горячие водные растворы. Процесс образования штокверков тесно связан с условиями застывания магмы. В процессе ее застывания объем ее меняется, в застывших частях образуются пустоты и трещины, в которых скопляются летучие составные части, поднимающиеся кверху, и конденсируются пары. Образующиеся в ней пустоты и трещины являются той средой, в которой идут энергичные химические реакции, причем в первых стадиях преобладают реакции между парами (пневматолитические реакции), главным образом воды, а затем реакции, идущие в горячих водных растворах. Первые генерации минералов штокверка, иногда наиболее важные для человека (в рудном отношении), являются минералами пневматолитическими.

Классическим примером штокверков являются многие месторождения главной руды на олово – касситерита (оловянного камня) –  $\text{SnO}_2$ . Уже Добрэ (A. Daubrée, 1814–1896) в первой половине XIX века дал ясную картину его образования, наблюдаемую в разных местах земного шара с одними и теми же общими чертами. Месторождения оловянного камня связаны с кислыми магмами (часто гранитами) и находятся в верхних частях или на периферии их массивов. Это ясно видно потому, что всюду по мере углубления разработка оловянного камня количество руды уменьшается и в конце концов сходит на нет. Прилегающие к этому нахождению оловянного камня части массив-

ной породы сильно изменены. Силикаты и алюмосиликаты породы перешли в новые соединения, разложились – выделились кислые соли, свободные кислоты или разнообразные ангидриды. Так, вместо полевых шпатов наблюдаются здесь кварц, каолин (накрит), топаз, богатая фтором и гидроксильными группами слюда (циндивальдит). Сохранились псевдоморфозы, в которых видна наружная форма кристаллов полевого шпата (например, ортоклаза –  $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ), перешедшая нацело в смесь каолина ( $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ ), кварца ( $SiO_2$ ), оловянного камня ( $SnO_2$ ). В цементе штокверка вместе с оловянным камнем находятся разнообразные минералы, содержащие фтор (слюды, топаз, флюорит –  $CaF_2$  и т.д.). Нередки соединения W, Mo, P, As, B и т.д.

Для объяснения такого строения приходится допустить, что здесь шли реакции между летучими соединениями этих тел при относительно высоких давлениях и температуре, например:



Образование трещин и пустот вызвано не только движением газов в застывающей магне и уменьшением ее объема вследствие выделения их и твердых продуктов, но и разъедающим действием на окружающую среду таких химически активных соединений, какими являются тела вроде HF,  $H_2S$ ,  $H_2O$  и т.п. Обычно в цементе преобладает  $SiO_2$ .

Штокверки характерны для соединений O, Si, Al, H, F, Sn, Au, W, Mo, U, Be, Li, B, As, Sb, S, P, Te, Bi, т.е. они являются промежуточными телами между водными конкреционными (метасоматическими) и пегматитовыми жилами.

Нередко в тесной связи с штокверками находятся поля конкреционных жил, и иногда штокверки книзу переходят в жилы. В этом смысле интересна связь с оловянными месторождениями месторождений медных<sup>1</sup>.

**126.** Сходство с штокверками имеют *эффлоресценции* и *прожилки*. Они отличаются от штокверков своими небольшими размерами.

Эффлоресценции и прожилки, в отличие от штокверков, приурочены к осадочным и метаморфическим породам, т.е. генезис их иной. Образование их идет при относительно низком давлении и низкой температуре.

Очень часто наблюдают эффлоресценции для солей. В глинистых породах при их высыхании на поверхности образуется ряд трещин, в которых из водных растворов образуются выделения солей, более или менее заполняющих трещины. Благодаря явлениям капиллярности эти выделения – *выцветы* – солей переходят на поверхность глинистых пород. Так получаются *солонцы*, выцветы солей, столь обычные, например, в Южной России, сухих областях

<sup>1</sup> Гораздо менее изучены *хонолиты*. Под именем хонолитов – название предложено Дэли – мы будем подразумевать совершенно неправильные образования, связанные с выделением магматических пород, не подходящие к ранее изложенным формам их нахождения. Кроме неправильности формы и магматического их происхождения, для хонолитов нет особых признаков. Таким образом, это чисто искусственное понятие, имеющее временное значение. Вероятно, в дальнейшем ходе научного развития оно само собой отпадет или заменится иными представлениями. Хонолиты представляют переход от лакколлитов и листов к штокверкам и в значительной части охватываются контактными минеральными телами (§ 131).

Азии, Америки, Африки. Книзу эффоресценции переходят в прожилки, цементирующие разбитую трещинами породу: получают образования, очень аналогичные штокверкам, но резко иного генезиса. Такие прожилки и их системы наблюдаются не только в глинистых породах; они очень обычны (кварц, сульфаты, карбонаты и т. п.) для самых разнообразных пород, главным образом в верхних частях метаморфической оболочки.

Частным случаем этих минеральных тел должны считаться *септарии*. Это относительно небольшие образования в осадочных породах (в коре выветривания или в верхней метаморфической оболочке), иные по составу по сравнению с окружающей породой (например, глинистые выделения в песчаных отложениях), разбитые внутри радиальными или иной формы трещинами. Трещины образовались благодаря высыханию или химическому изменению тела септарии. В трещинах выделяются минералы септарий. Это большей частью карбонаты и сульфаты Ca, Mg, Ba, Sr. Иногда наблюдаются сернистые соединения и алюмосиликаты. Все эти минералы выделяются из водных растворов.

Генезис септарий не вполне ясен, и, может быть, они должны быть связаны с конкрециями (§ 132).

## 7. Пятая группа минеральных тел

**127.** *Контактом* называется минеральное тело, образовавшееся на границе двух различных по химическому составу или по генезису горных пород.

Всюду на спаях и границах двух разнородных, физически или химически, участков литосферы неизбежно будут наблюдаться особые условия химических реакций. Благодаря различным механическим свойствам двух смежных пород они дадут на контакте пустоты, нередко будут взломаны, так как разно относятся к постоянно проявляющимся в земной коре изменениям давления или температуры. На спаях будут концентрироваться воды и газы, усиливаться химические реакции. В более глубоких слоях земной коры, где увеличиваются температура и давление, вблизи места контакта, резко сказываются явления диффузии твердого (и пластического) вещества и идет проникновение разнородных веществ друг другом; тоже усиливаются химические реакции. Наконец эти химические процессы идут с особой интенсивностью на спае и вблизи находящихся и передвигающихся в глубинах земной коры магм – расплавленных и полурасплавленных масс, застывающих под сильным давлением, так или иначе медленно теряющих свои газообразные части и переходящих в твердые тела батолитов, лакколитов, массивов и т.д.

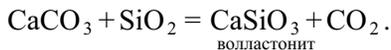
По своему генезису контакты могут быть разделены на три категории:

- 1) контакты химического характера,
- 2) контакты физического характера,
- 3) контакты механического характера.

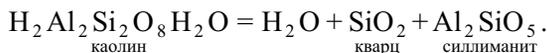
**128.** Наиболее частым проявлением, во всяком случае наиболее мощным, *контакта химического характера* является действие расплавленной магмы.

Так, например, если какая-нибудь силикатовая магма на своем пути так или иначе соприкасается с известковыми породами, то  $\text{CaCO}_3$  разлагается и  $\text{CO}_2$  выделяется в свободном состоянии. Это один из обычных путей образования той угольной кислоты, которая непрерывно и сейчас всюду выделяется из недр земной коры, указывая нам на постоянно идущие в ней реакции этого рода.

Одной из наиболее простых реакций, здесь происходящих, является, например, такая:



Не менее резко меняется при этом и другая очень распространенная осадочная порода – *глина*. Глины являются кремнеглиноземистыми кислотами. Одна из самых распространенных глин – каолин,  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – под влиянием высокой температуры разлагается:



Этот процесс идет и в природе, причем подобно температуре действует и давление; вместо силлиманита в зависимости от полиморфных свойств сложного ангидрида  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  образуются дистен или андалузит. Богатые андалузитом образования нередко обволакивают застывшие массивные породы, заменяя глины на расстоянии нескольких сотен метров от места их контакта с застывавшей магмой.

**129.** Помимо образования таких контактов с резко выраженным преобладанием химических изменений, наблюдаются контактовые образования на границе двух разнородных средин, не связанные с химическим изменением какой-нибудь из них. Неодинаковая теплопроводность, разные коэффициенты расширения, различные твердость, водопроницаемость и тому подобные причины неизбежно ведут к образованию на месте соприкосновения трещин пустот. Налицо все условия для образования жил и прожилков. И действительно, сюда начинают просачиваться воды и газы, начинают идти довольно резкие химические реакции, выделяются твердые соединения, цементирующие вновь части земной коры в единое целое. Реакции идут нередко при относительно невысоких температурах.

Это минеральные тела, отвечающие *физическому контакту*, так как их образование мало связано с химическим характером тех пород, среди которых они образуются.

**130.** Явления *механического контакта* начинают выясняться в последнее время и до сих пор не могут считаться точно установленными. Они наблюдаются главным образом в области метаморфических пород, так как они связаны генетически с высоким давлением. Предполагают, что под влиянием давления во много тысяч атмосфер в пластической неоднородной среде, какой являются породы в этих областях метаморфической оболочки, в них идут химические реакции, обычно не наблюдаемые. Но это влияние давления на ход химических реакций некоторыми исследователями отрицается. Подобно другим явлениям химизма кристаллически-слоистых пород, генезис минеральных тел, который объясняется таким образом, очень загадочен.

В области метаморфических пород (например, в южных частях Гарца, Бельгии и т.д.) встретились с весьма своеобразными контактовыми месторождениями, получившими название *регионального метаморфизма*, являющимися, может быть, проявлением такого механического метаморфизма<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Региональный метаморфизм может быть связан с батолитами абиссального типа. Выносятся из них много Si, Na, K (М.А. Усов, 1925).

Этим именем называют участки (*regiones*) земной коры, метаморфические породы которых подверглись, вследствие каких-то причин, особенно сильно-му химическому изменению. Новые минералы, которые здесь особенно развиты, в общем схожи с минералами контактов, но отличаются от них тем, что среди них нередки тела, богатые конституционной водой (хлориты, тальки, серпентины), и такие полиморфные различия, которые не наблюдаются при контактах чисто химического характера (не отвечают высоким температурам, например среди минералов группы авгитов и роговых обманок). Получаются тела, обладающие меньшим удельным объемом. Однако в этих случаях не исключена возможность и некоторого влияния магматических пород, находящихся ниже этих измененных метаморфических пород.

**131.** Контактные минеральные тела имеют чрезвычайно неправильную форму. В общем это неправильные *пласты* или *слои*. Размеры их тоже очень различны. Они колеблются от толщины в лист бумаги до нескольких километров (например в областях регионального метаморфизма). Очень велики контактные образования около больших масс массивных пород, например около батолитов Мэрисвилла в Монтане. Баррел указывает контактную полосу, обволакивающую батолит, мощностью 0,8–1,6 км, причем частью это выразилось в химическом проникновении в нее вещества батолита (метасоматические явления), частью в перекристаллизации минералов в области, захваченной влиянием застывающего батолита. Мощность контактов физического характера в верхней осадочной оболочке земной коры едва ли превышает 100 м.

Наиболее сильное влияние на окружающие породы оказывают массивы кислых пород (граниты и т.п.), магмы которых обычно богаты газами, находящимися под сильным давлением. Эти далеко проникающие продукты очень увеличивают поле контакта. Наоборот, массивные основные породы сопровождаются небольшой зоной метаморфизации.

Вблизи контакта процесс идет очень энергично; здесь сосредотачиваются жилы и штокверки, которые мы выделяем в отдельные минеральные тела. Но чем дальше от места соприкосновения, влияние температуры и летучих веществ уменьшается, и контактное влияние постепенно сходит на нет.

**132.** То, что происходит в большом масштабе *на границе* различных соприкасающихся пород, происходит в меньшем размере *внутри* пород, вокруг находящихся в них чужеродных тел. Оторочка, вокруг них находящаяся, и измененное чужеродное тело образуют особое минеральное тело со своими особенностями парагенезиса и нередко своеобразными формами минералов. Для вулканических и плутонических тел эти минеральные тела называются *включениями* (*enclaves*).

С этими минеральными телами впервые встретились в XVII столетии около Везувия, в древнем кратере Монте-Соммы. Здесь очень часто можно было встретить прекрасно образованные минералы, включенные в вулканическую породу. При ближайшем исследовании оказалось, что эти минералы получаются в результате взаимодействия между изверженной породой и захваченными кусками посторонней, в ней заключенной, породы, в данном случае осадочной. Подымаясь из глубины, лава Монте-Соммы прорвала слои доломитизированного известняка и вынесла его

отдельные куски. На периферии этих захваченных кусков шли усиленные химические реакции. Происходило бурное выделение  $\text{CO}_2$ , скоплялись газы, находившиеся в лаве. Очень часто химическая реакция не успевала дойти до конца, куски известняка не растворялись вполне в лаве, покрывались новыми защищавшими их соединениями, делались в застывающей магме центрами кристаллизации и образования новых, чуждых лаве тел. Таким образом, в застывшей лаве – вулканической породе – образовались *включения* с кристаллами разнообразных минералов, некоторые из которых характерны только для этого рода тел. Эти минералы очень хорошо кристаллизуются. В таких включениях нередко силикаты (отчасти алюмосиликаты), богатые (НО), F, Cl, S и т.п. То, что было изучено сперва для Монте-Соммы, оказалось широко распространенным в вулканических областях явлением. Минералы включений так или иначе связаны с реакциями, в которых играют большую роль свойства газов. Они нередко выделяются при химическом взаимодействии газообразных компонентов (*пневматолитическим путем*).

К включениям очень близки сфероидальные образования *конкреционного характера*, наблюдаемые в массивных, главным образом плутонических породах. Очень вероятно, они того же происхождения, как и включения, но образовались при больших давлениях, не дававших места тому проявлению свойств газов, какое мы видели среди включений. Обычно они имеют вид различных тел *сфероидальной формы* (двигавшихся в расплавленной магме?), нередко больших размеров. Строение таких сфероидов закономерное. В этих сфероидальных образованиях наблюдаются разнообразные алюмосиликаты, феррисиликаты, шпинели, графит и т.п.

К этим сфероидальным образованиям близки *сферолитовые выделения*, имеющие, однако, совершенно иное строение. Это частью радиально-лучистые, иногда скорлуповатые выделения, нередко одного какого-нибудь минерала, выделяющиеся при кристаллизации и застывании расплавленной магмы. Сферолитовые выделения нередко в вулканических стеклах, где они являются одной из стадий их застывания. Сферолиты нередко заключают стекло. В поляризованном свете в микроскопе дают характерные особые фигуры (темный и светлый крест). Размеры их никогда не достигают размеров больших включений или сфероидальных тел, и нередко они видны только в микроскоп.

**133.** В области осадочных – частью метаморфических – пород чужеродными телами, вызывающими в породе образование новых минеральных тел, часто являются остатки организмов. Здесь идет – при разрушении органических образований, особенно при первых стадиях изменения организмов – выделение коллоидальных тел. Этим путем образуется значительная часть *стяжений (конкреций)*, необычайно разнообразных как по форме, так и по химическому и минералогическому составу. Конкреции образуются из водных растворов и связаны с тем, что выпадающие при этом минералы – продукты химических реакций или вещества, удерживаемые благодаря абсорбции из окружающего раствора, собираются вокруг какого-нибудь постороннего тела в породе. Этим телом может быть и вещество, не связанное с организмами (например, кусочки каких-нибудь минералов, чуждых породе).

Выделение вещества из водных растворов вокруг какого-нибудь стороннего тела – их центра – является характерным для конкреций. Форма конкреции до известной степени выражает правильность хода реакции в пространстве в связи с изменением направления.

По-видимому, конкреции всегда вначале являются коллоидальными телами – гелями или абсорбционными образованиями. Они выделяются в виде сгустков и лишь позже перекристаллизовываются в настоящие конкреции. Некоторые конкреции до такой степени химически закономерны, что могут считаться частными случаями физических смесей. Форма конкреции, кроме различной скорости хода образующих ее химических реакций по разным направлениям, зависит от формы первоначального сгустка или того исходного тела, которое находилось в его центре. Соединяясь вместе, конкреции образуют сложные, нередко очень большие образования. В виде конкреций очень часто встречаются фосфориты, марказиты ( $\text{FeS}_2$ ), халцедоны ( $\text{SiO}_2$ ) и т.п.

Величина конкреций сильно колеблется. Иногда они имеют микроскопические размеры, иногда достигают многих метров в диаметре, образуя так называемые *караваи*.

Можно считать, что от них есть все переходы в *гнезда*.

**134.** Аналогичны конкрециям так называемые *оолиты* и *стеклянные головы*. Оолиты отличаются от конкреций главным образом правильностью своего строения. Снаружи это овальные или округлые формы, напоминающие сферолиты. В разрезе видно, что они состоят из концентрических оболочек, иногда неодинакового состава. Временами эти концентрические оболочки образованы тонкими волокнами, перпендикулярными к их поверхности. В виде таких оолитов наблюдаются нередко разности  $\text{CaCO}_3$  – арагониты, кальциты и т.п. Оолиты очень часто органического образования, и форма их связана с формой исходных для них известковых водорослей. Иногда они образуются химическим путем вокруг посторонних тел неорганического происхождения. Оолиты наблюдаются или свободными в виде рыхлых масс, или же сцементированными в плотные образования. Размеры их доходят до нескольких сантиметров, редко больше, понижаясь до микроскопических величин. В форме оолитов встречаются опалы (коллоиды кремнезема), лимониты (гидраты окиси железа), бокситы (гидраты окиси алюминия) и т.д.

В оолитах гидратов окиси железа скопляются колоссальные количества железных руд – сотни миллионов тонн. По своему строению они очень схожи со *стеклянными головами*: подобно им, при растворении гидрата окиси железа в соляной или азотной кислоте остается «скелет» коллоида кремнезема, опала, вполне отвечающий форме оолита.

Стеклянные головы были отмечены еще рудокопами. Их размеры больше размеров оолитов, нередко достигают человеческой головы, округлые.

От стеклянных голов есть все переходы в натечные и сталактитовые формы. Обыкновенно снаружи они имеют вид как бы стеклянных блестящих масс черного, красно-бурого, бурого цвета. Состоят из гидратов окиси железа, марганца и т.д., захвативших другие химические тела (соединения P, Al, S и т.д.).

Форма оолитов и стеклянных голов отчасти связана, подобно конкрециям, со свойствами коллоидов (выделением гелей и абсорбционных систем).

Тесная смесь в них разных тел, например коллоидов кремнезема и окислов железа, может быть рассматриваема как физическая смесь (см. ниже).

**135.** Очень часто наблюдаются в пустотах, пещерах, полостях горных пород характерные образования, имеющие форму конусов, колонок, сосулек и т.п., то спускающихся сверху (*сталактиты*), то поднимающихся снизу (*сталагмиты*). Очень обычны такие образования для кальцита и арагонита –  $\text{CaCO}_3$ . Сталактиты этих минералов образуются вследствие того, что вода, содержащая в растворе кислый двууглекислый кальций –  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , просачиваясь по каплям в пещеру в верхней ее части, выделяет по мере испарения и просачивания часть  $\text{CO}_2$ , и кальций выпадает в виде  $\text{CaCO}_3$ <sup>1</sup>. По мере увеличения количества капель, просачивающихся в одном и том же месте, сталактит растет и может достигать больших размеров. Сталагмиты растут тем же путем на дне пещеры, куда падают капли того же раствора. Явление это значительно более сложное, так как выпадение углекислого кальция идет на поверхности капель воды, причем вначале выпадают менее устойчивые полиморфные разновидности  $\text{CaCO}_3$ . Нередко молодой сталактит состоит из тонких полых конусов, которые лишь потом заполняются сплошь веществом  $\text{CaCO}_3$  и перекристаллизовываются в обычные разновидности. Эти первые стадии образования натеков очень мало изучены.

Количества  $\text{CaCO}_3$ , выделяемые таким образом в земной коре, огромны – миллионы тонн. Пещеры, наполненные сталактитами и сталагмитами, являются одними из красивейших созданий природы (Мамонтова пещера в Америке, в России – многочисленные пещеры в Крыму и т.д.). При образовании таких пещер нередко наблюдается смыкание сталактитов и сталагмитов, и в конце концов этим путем могут образоваться гнезда углекислой извести<sup>2</sup>.

Аналогичные процессы наблюдаются и для других тел: серного колчедана ( $\text{FeS}_2$ ), гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), опалов, серы и т.п.

Сталактиты идентичны с *натекками*, обычно образованиями меньших размеров. Натёки могут образовываться не только из растворов, – они выделяются из жидкого состояния (например, сосульки льда или серы) и т.д.

## 8. Шестая группа минеральных тел

**136. Порфи́ровые выделения.** Порфи́ровыми выделениями называются выделения отдельных, со всех сторон образованных, кристаллических многогранников в массивных породах<sup>3</sup>. Так выделяются кристаллы веществ, образующихся раньше других соединений, в жидкой или полужидкой магме. Это первые генерации минералов породы. Подымаясь в верхние части земной коры или выливаясь на земную поверхность, магмы в конце концов застывают

<sup>1</sup>  $\text{CaCO}_3$  мало растворим в воде, не содержащей  $\text{CO}_2$ , но в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  он переходит в легко растворимый в воде  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , устойчивый лишь при значительном давлении и легко диссоциирующий при обычных условиях.

<sup>2</sup> Сейчас идет научное наблюдение над сталактитами. Некоторые пещеры превращены как бы в опытные станции, где следят годами за ходом процесса (например, около Bruselou в Северной Америке). См. *V. Allison, Journ. Geol.*, 31, 1923, с. 106.

Об оолитах: *T. Brown, Bull. Geol. Soc. Amer.*, 25, 1914; *Van Puyt, Journ. Geol.*, 24, 1916.

<sup>3</sup> Название произошло от горной породы – порфира, красота которого, обратившая на себя внимание древних, связана с такими выделениями отдельных кристаллов, резко выделяющихся на фоне породы.

в кристаллические или стекловатые породы, в которых оказываются рассеянными многогранники первых генераций. Застывающая позднее сразу основная масса не дает возможности образующимся в ней кристаллам развиваться до целых многогранников, контуры их неправильны (образуются зернистая, гранитная и другие структуры). Такие порфиновые выделения очень характерны для некоторых минералов, например для лейцита –  $K_2Al_2Si_4O_{12}$  (породы Везувия, Рокка-Монфина в Италии и т.д.), санидина –  $(K, Na)_2Al_2Si_6O_{16}$  и т.д. Для многих минералов порфиновые выделения резко отличаются по форме от обычных их находений. Так, например, кварц очень часто выделяется в этом виде в форме характерных гексагональных пирамид, лишенных призм (в кварцевых порфирах), тогда как обычная для него форма выделения из водных растворов состоит из многогранников с сильно развитыми призматическими гранями. Это другая – полиморфная – разность кремнезема, устойчивая не ниже  $570^\circ C$ .

В форме порфиновых выделений наблюдаются алюмосиликаты, силикаты, соединения Р, Zr, редких земель и т.п.<sup>1</sup>

**137. Вкрапленники.** По внешней форме аналогичны порфиновым выделениям вкрапленники, отличающиеся условиями своего образования. Это тоже со всех сторон – свободно – образовавшиеся кристаллические многогранники, но они характерны для осадочных и метаморфических пород, не выделяются из расплавленной жидкой магмы.

Так, для разнообразных метаморфических пород (например, слюдяных сланцев) характерно массовое выделение гранатов<sup>2</sup> в виде со всех сторон образованных многогранников. Способ их образования нам неясен, но, несомненно, они образовались при условиях, когда эта порода была в твердом состоянии. Едва ли можно сомневаться, что они выделились в условиях высокого давления. Аналогично гранатам в виде вкрапленников наблюдаются очень многие другие минералы метаморфических пород: ставролиты, кианиты, оттрелиты и т.п.

Многочисленные вкрапленники известны для осадочных пород, например галениты ( $PbS$  – в триасовых песчаниках около Мехерниха в Германии и др.), пириты ( $FeS_2$  – очень обычны в глинах и т.п.). В форме вкрапленников нередко встречаются конкреции; между сростками кристаллов, вкрапленниками и конкрециями есть все переходы.

Разница между вкрапленниками и порфиновыми выделениями заключается еще и в том, что вкрапленники являются позднейшей генерацией месторождения, а порфиновые выделения – древнейшей.

## 9. Седьмая группа минеральных тел

**138. Литофизы.** Литофизы представляют пустоты внутри массивных пород, в которых выделились минералы, образовавшиеся при участии газообразных и парообразных продуктов. По-видимому, большую роль при этом играют соединения фтора (см. минерализаторы, § 118). Так образуются кристаллы топазов ( $Al_2SiO_4(OH)_2$ ), некоторых гранатов

<sup>1</sup> Выделение кристаллов в порфиновых образованиях вулканических пород, заключающих стекло, шло иначе.

<sup>2</sup>  $(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_8 \cdot (Ca, Mg, Fe)SiO_4$ .

(например, спессартина –  $MnAl_2Si_2O_8 \cdot Mn_2SiO_4$ ) и других алюмосиликатов.

**139. Миаролитовые выделения.** Миаролитовые выделения образуются в массивных породах при их застывании вследствие изменения их объема, связанного с переходом породы в твердое состояние. В породе этим путем создаются многочисленные пустоты, иногда микроскопически мелкие. В них концентрируются газы и последние жидкие части, сохранившиеся в застывшей магме. Очевидно, в этих пустотах идут своеобразные химические процессы, связанные с последними стадиями застывания магм. Минералы таких миаролитовых пустот поэтому во многом отличны от минералов породы. Такие пустоты очень обычны во многих кислых породах, например в гранитах. В них выделяют кварц, алюмосиликаты, флюориты, апатиты и т.п.

**140. Жеоды.** По форме с миаролитовыми выделениями сходны жеоды. Это пустоты, заполненные сплошь или же по стенкам продуктами, выделяющимися или при застывании магмы, или по ее застывании из водных горячих растворов и паров, в ней сохранившихся. Отличия их от миаролитовых пустот не всегда резкие, но вещество жеод не столь тесно связано с веществом их стенок; оно нередко привнесено много позже образования пустоты.

Кристаллы жеод выделились из водных растворов, а самые пустоты нередко образованы газовыми пузырями, сохранявшимися в расплавленной жидкой магме. Газ после затвердевания пустоты в ней не сохраняется, так как полость пустоты не является совершенно замкнутой. Очень характерно нахождение в жеодах вулканических пород огромных количеств богатых водою алюмосиликатов (Na, Ca, Ba, Sr, отчасти K) каолинового строения – цеолитов. Цеолиты выпадают при последних окончательных стадиях застывания вулканических пород, когда температура значительно понизилась и порода застыла. Очень возможно, что значительная часть их воды поверхностного происхождения. В большом количестве они выделяются в подводных вулканических извержениях при действии морской воды на горячую застывающую лаву. Жеоды, содержащие цеолиты, включают одновременно с ними и другие продукты химических реакций, и на жеодах можно легко изучать генерации минералов, один за другим выполняющих пустоты. Древнейшая генерация ближе к стенкам жеоды, новейшая – к ее центру. Очень часта, например, такая последовательность генераций, начиная с древнейшей: селадонит (феррисиликат калия), цеолиты, кальцит и кварц. В России превосходные жеоды цеолитов наблюдаются во многих местах Закавказья, Забайкальской области и т.п. Очень часты жеоды, сплошь заполненные веществом, например жеоды агатов, халцедонов и т.п.

В метаморфических породах жеоды наблюдаются очень часто – происхождение их неясно, но может быть иногда связано с процессом, предшествовавшим метаморфизации, – с генезисом породы. Очень характерны, например, жеоды аметиста, кварца в метаморфических породах, богатых кремнеземом.

Размеры жеод очень различны. Они колеблются от микроскопических размеров до огромных пустот – пещер.

**141. Пещеры.** Пещеры являются частным случаем жеод. Это большие жеоды. Пещеры наблюдаются главным образом в осадочных и в метаморфи-

ческих породах или в областях дислокационных процессов, где образуются дающие им начало трещины, или среди легко выщелачиваемых водою пород: известняков, гипсов, доломитов. Огромное количество пещер наблюдается в областях размывания известняков, дающих своеобразные картины ландшафта и физико-географических условий так называемых карстовых областей. Дислокационные трещины в этих выщелачиваемых водой (богатой  $\text{CO}_2$ ) породах тоже дают начало пещерам.

В пещерах очень обычны, как мы видели (§ 135), сталактиты и сталагмиты кальцита и арагонита, но нередки выделения и других тел: селитр, сульфатов, карбонатов, кварца и т.д.

Любопытную форму таких выделений представляют выделения льда в так называемых ледяных пещерах, температура которых под влиянием своеобразных физико-географических условий держится ниже нуля (таковы, например, пещеры около Кунгура, около Илецкой Защиты и т.д.).

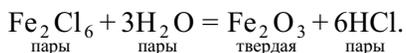
Пещеры, с течением времени сплошь заполненные продуктами, дают гнезда (§ 92).

**142. Друзы, или щетки.** Близки к жеодам друзы, или щетки. Друзы обычно выделяются из водных растворов, хотя условия их выделения бывают нередко довольно сложными. Друзами, или щетками, называются группы кристаллов, сидящих одним своим не развившимся в многогранник концом на какой-нибудь более или менее плоской поверхности, тогда как другой, свободный конец кристаллов покрывается ясными, нередко прекрасно выраженными гранями. Кристаллы более или менее параллельны (как это обычно бывает при одновременной кристаллизации); форма их выделений поэтому напоминает щетку. Так, очень часто встречаются кварцы, аметисты, кальциты, алюмосиликаты, гипсы и т.п. Стенки больших жезд, пещер, сухих трещин (§ 113) нередко покрыты такими друзами, например великолепные друзы альбитов ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) около Казбека и т.д.

## 10. Восьмая группа минеральных тел

**143. Возгоны.** Возгонами мы называем выделения твердых минералов непосредственно из газообразного (или парообразного) состояния как вследствие каких-нибудь пневматолитических химических реакций, так и непосредственного сгущения в твердое состояние. Возгоны в огромных количествах образуются на поверхности лавы и на стенках прилегающих к ней пород во время всякого вулканического извержения. Так, очень часто образуются возгоны нашатыря, соли ( $\text{NaCl}$ ), сильвина ( $\text{KCl}$ ), серы и т.п.

Нередко возгоны получают путем более сложных химических реакций. Так, например, почти в каждом вулканическом извержении образуются иногда превосходно выраженные, иногда мелкие пластинчатые кристаллы железного блеска (гематита). Их образование может быть выражено следующей реакцией:



Такие кристаллы были впервые получены и синтетически в начале XIX века Гей-Люссаком, объяснившим этим путем их генезис.

Но нередко образуются в виде возгонов минералы более сложного происхождения, не всегда для нас понятного, например возгоны алюмосиликатов и силикатов (слюда в туфах вулканов Кампаньи и др.; ср. § 138 – литофизы).

Возгоны получаются и в других случаях, когда на земной поверхности действует высокая температура, например во время подземных каменно-угольных пожаров (возгоны нашатыря, серы и т.д.).

**144. Налеты (выцветы) и пластинки.** Налеты являются тонкими пластинчатыми образованиями различных минералов, покрывающих какие-нибудь посторонние тела. Очень обычны налеты, или *выцветы*, разнообразных солей на поверхности почв (солонцы), на дне высохших озер или болот, на поверхности вулканов и т.п. Это более или менее толстые корки солей, выделившихся из водных растворов; в виде них встречаются хлористые соли (главным образом NaCl), сульфаты Na, Mg, Ca, карбонаты Na и т.д.

Очень разнообразны пластинчатые образования, например выделения пластинок (обычно мелких пленок, но иногда пластин в пуды весом) самородной меди, образующиеся в результате распада растворов меди (главным образом сульфата) при соприкосновении с разнообразными телами, вызывающими реакции восстановления.

**145. Дендриты.** Очень своеобразную форму нахождения представляют дендриты. Дендритами называются выделения различных минералов в виде разветвленных образований, напоминающих деревцо (откуда произошло и название, от греческого δένδρον – дерево). Это обычно тонкие пленки и пластинки, выделившиеся на стенках в пустотах и в трещинах горных пород. Так скопляются иногда значительные массы вещества.

Дендриты большей частью представляют скелетообразные сростки кристаллов. Однако образование кристаллических скелетов не представляет простого и ясного процесса. Оно связано с капиллярными свойствами раствора и может проявляться не только при кристаллизации, но и при свертывании коллоидальных тел. Не исключено в очень многих случаях и влияние организмов, форма которых тоже тесно связана с формой коллоидов.

В виде дендритов наблюдаются очень часто гидраты и водные соли марганца, коллоиды окиси железа (лимонит и т.п.).

**146. Зеркала трения.** К числу таких же более или менее пластинчатых образований принадлежат своеобразные образования, характерные для областей земной коры, подвергавшихся огромным давлениям, связанным с орогеническими процессами. Во время передвижений огромных масс земной коры, охватывающих твердые участки во многие квадратные километры поверхностью, на месте соприкосновения этих разнородныхдвигающихся масс развиваются силы давления, превышающие все наши обычные представления. Очень часто поверхности таких двигающихся масс на огромных протяжениях являются блестящими, как зеркало, плоскостями, откуда получилось и их название – зеркала трения.

В этих зеркалах трения, особенно в областях метаморфических пород, можно наблюдать выделения своеобразных минералов обычно на не очень большом расстоянии от места соприкосновения: редко в нескольких сантиметрах. Так, наблюдаются различные силикаты (например, серпентины, асбесты и т.п.), сернистые соединения и т.д. Генезис этих тел только отчасти может быть связан с позднейшими разнообразными явлениями контактов, на кото-

рые раньше указывалось (§ 130). Может быть, эти явления связаны с химическими процессами под влиянием давления, и с этой точки зрения зеркала трения заслуживают серьезного внимания.

## 11. Девятая группа минеральных тел

**147. Пеплы и туфы.** В эту группу минеральных тел я отношу разнообразные рыхлые образования, форма которых очень различна и зависит от обстоятельств их образования.

Среди рыхлых продуктов с массивными породами связаны вулканические пеплы и туфы. *Вулканический пепел* состоит из мелких застывших капель стекла (отчасти захватывающего и отдельные кристаллы), которые выделяются во время вулканического извержения в связи с газовыми взрывами в двигающейся к земной поверхности магме. Пары и газы (в значительной мере пары воды) увлекают высоко в атмосферу капли жидкой расплавленной массы, которые застывают на воздухе в твердые, богатые стеклом образования.

Пепел оседает иногда на большом расстоянии от вулканического очага на расстояниях, достигающих до многих сотен километров, и образует так называемые *вулканические туфы*. Туфы слеживаются и затем превращаются в плотные вулканические породы.

В туфах под влиянием воды и газов идут многочисленные химические реакции, продолжающиеся еще долго спустя после их отложения, но особенно энергичные в первые годы их отложения, когда температура их еще повышена по сравнению с температурой земной поверхности. В этих особых условиях образуются особые минералы, в других условиях не встречаемые. Особенно любопытны выделения цеолитов.

Все эти явления становятся еще более резкими во время подводных вулканических извержений, например так называемые палагониты, богатые цеолитами (Исландия).

**148. Пески и россыпи.** Песками называются скопления мелких округленных или угловатых зерен разнообразных минералов, собирающихся нередко огромными массами.

Пески образуются под влиянием механического разрушения твердых горных пород благодаря истиранию их деятельностью ветра, ледников, текучих вод, морского прибоя, живого вещества и т.д. Подготовкой процесса является их выветривание, т.е. химическое изменение на земной поверхности под влиянием кислорода, воды, углекислоты, живого вещества, например при превращении в рыхлую каолиновую глину (каолин –  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и др.) алюмосиликатов каолинового строения [например, анортотлаза  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , лейцита –  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  и т.д.].

Среди этих рыхлых продуктов преобладают такие, которые дальше в коре выветривания (в биосфере) не меняются и которые труднее под влиянием давления переходят в плотные массы. Поэтому так обычно преобладают всюду на земной поверхности пески, богатые *кварцем* ( $\text{SiO}_2$ ). Но в отдельных случаях мы имеем скопления в виде песков и других тел, которые являются преобладающей их частью, причем рыхлые глинистые скопления благодаря их легкому переходу в плотные массы обычно отделяют от песков, хотя по существу они принадлежат к этой же форме минеральных тел. Из других мине-

ралов преобладают в песках еще: полевой шпат (редко), магнитные железняки, титанистые железняки, кальцит и арагонит (например, пески коралловых островов), лед (снежные поля) и т.д.

**149.** Когда среди вторичных, не преобладающих по весу, составных частей песка находятся ценные для человека минералы, пески называются *россыпями*, например золотые россыпи Урала, Калифорнии, Сибири, содержащие самородное золото, платиновые россыпи Урала (самородная платина), монацитовые россыпи Бразилии (монацит –  $\text{CePO}_4$ , содержащий  $\text{ThSiO}_4$ ) и т.д.

Россыпи имеют практическое значение потому, что из них много легче (т.е. экономически выгоднее) добыть находящиеся в них в небольшом количестве полезные минералы, чем получить их из плотной твердой породы.

В этих россыпях количество полезных минералов обычно ничтожно. Россыпи, заключающие  $n \cdot 10^{-4}\%$  золота, являются уже богатыми; разрабатываются россыпи, заключающие  $n \cdot 10^{-5}\%$  и меньше, в зависимости от ценности продукта.

Россыпи обычно богаты глинистыми частицами и большими кусками горных пород, не распавшихся на составляющие их минералы; они незаметно переходят в глинистые образования.

По своей структуре россыпи распадаются на: 1) рыхлые россыпи – *современные россыпи* и 2) россыпи, химически сцементированные или превращенные давлением в твердые породы, – *ископаемые россыпи*, – конгломераты (§ 151).

По генезису россыпи делятся на:

1) *элювиальные россыпи*, когда пески остались на месте своего возникновения и составляющие их минералы не перенесены текущей водой в другое место;

2) *аллювиальные россыпи* – пески перемыты текущей водою, главным образом речные, отчасти озерные россыпи; при этом перемысле, несомненно, песок обогащается тяжелыми и нерастворимыми частями;

3) *диллювиальные*, или *ледниковые*, *россыпи* – пески образовались вследствие разрушения и истирания горных пород под влиянием движения ледников; они обычно перемыты водами, связанными с таянием ледника, представляют части поддонной морены, большей частью перемытой;

4) *морские россыпи* – пески образовались и обогатились более тяжелыми минералами под влиянием морского прибоя, приливов и отливов;

5) *эоловые россыпи* – скопление песков или их обогащение тяжелыми минералами происходило под влиянием ветра.

Все эти типы россыпей имеют различное строение и могут быть точно отличены в природе. Распределение ценных (тяжелых) минералов в них различное. Так, например, в эоловых россыпях они находятся наверху вследствие сдувания сверху более мелких частиц, в аллювиальных россыпях они находятся внизу, на дне; однако при этом они распределяются внутри россыпи «струями» в зависимости от характера движения текущей воды и т.д.

## 12. Десятая группа минеральных тел

**150.** *Плотные и землистые массы.* В сущности, каждая горная порода является примером таких минеральных тел, но мы относим их обычно в другие группы. Внутри больших минеральных тел разного рода мы наблюдаем для отдельных минералов их нахождения в виде землистых плотных масс, которые являются для них характерными и могут быть рассматриваемы как минеральные тела второго порядка. Таковы, например, нахождения различных глин, кремней в осадочных породах, известняках, песчаниках и т.п. К сожалению, эти явления очень мало сейчас разработаны и мало обращали на себя внимания с этой точки зрения.

Среди плотных масс можно отметить нахождение в массивных породах силикатовых стекол, например гидротахилита, а в вулканических и осадочных породах – других *коллоидальных масс*. Эти образования всегда характерны для земной поверхности, для биосферы и никогда не наблюдаются в других земных оболочках. Таково, например, нахождение некоторых галлуазитов ( $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$ ), гургофиана  $[(Mg, Ca)CO_3]$  и т.п. Обычно наружная форма этих образований – выделений гелей – зависит от формы тела пустоты, в которой они выпадают из коллоидальных растворов. В отличие от конкреций (§ 133), мы имеем здесь, вероятно, застывание гелей в форме студней<sup>1</sup>.

**151.** Следует отметить, как особое минеральное тело, сюда принадлежащее, *брекчии и конгломераты*, которые являются вторичным изменением рыхлых пород, песков и т.п. Это рыхлые обломочные массы, превращенные в плотные породы благодаря тому, что отдельные их части сцементированы вновь выделившимися соединениями. Мы различаем здесь сторонние осколки, песчинки, обломки и цементирующий их, выделившийся из раствора *цемент*. Этот цемент частью состоит из тел, выделенных из водных растворов, как, например, кварца ( $SiO_2$ ), кальцита ( $CaCO_3$ ), гидрата окиси железа [лимонита  $Fe_4O_3(OH)_6$ ] и т.п. Иногда же цемент образован из мелких спрессованных частей, в конце концов связывающих рыхлые обломки.

Брекчии и конгломераты отличаются по форме осколков. Брекчии состоят из угловатых кусков, конгломераты – из окатанных водою. Образуются они благодаря механическому разрушению горных пород очень различным путем.

## 13. Псевдоморфозы

**152.** Можно отнести к минеральным телам так называемые псевдоморфозы, изучение которых играет большую роль в минералогии.

Изучая особенности какого-нибудь минерала, тщательно замечая форму и комбинации его кристаллов, характер их плоскостей, цвет и другие физические свойства минерала, можно по одному его внешнему виду, в частности по внешней форме, совершенно точно *определить минерал*, т.е. знать его химические свойства и условия его образования. При таких определениях давно заметили, что некоторые вещества встречаются в форме, им не свойственной. На значение таких случаев для выяснения процессов генезиса минералов обратили внимание впервые Вернер, а затем главным образом Брейтгаупт. Эти

<sup>1</sup> См. дополнения.

случаи нахождения минерала в не свойственной ему форме, т.е. в форме, отвечающей другим минералам, были названы *псевдоморфозами*<sup>1</sup>.

Изучение псевдоморфоз позволяет выяснить ход химических процессов в данной местности, их изменение во времени. Этим путем можно совершенно точно восстановить химические ее реакции и бывшие в ней минералы, иногда всецело исчезнувшие.

Неудивительно поэтому, что внимание многочисленных ученых было обращено на эту область исследования (Блюм, Рот, фон Рат, Еремеев, Майрс и др.), особенно в XIX веке. К сожалению, за последние десятилетия интерес к этим вопросам ослаб, хотя, несомненно, этот метод изучения химии земной коры не может во многих случаях быть заменен никаким иным. Именно благодаря изучению псевдоморфоз выяснилось, что в природе идут многочисленные химические реакции, совершенно не известные в наших лабораториях, часто совершенно неожиданные для современного химика.

**153.** *Псевдоморфозой* в широком смысле мы будем называть такие минералы (или такой минерал), которые будут являться в наружной форме (кристаллы, конкреции и т.д.), свойственной другому минералу или другому какому-нибудь телу (например, организмам).

Наружная форма псевдоморфозы не отвечает внутреннему ее строению и ее составу. Если псевдоморфозы состоят из кристаллического вещества, то они чрезвычайно редко дают один однородный кристалл, а большей частью состоят из многих, различно расположенных (ориентированных в пространстве) кристаллов. Очень часто псевдоморфоза, по наружной форме отвечающая одному минералу, состоит из нескольких минералов. Очень многочисленны псевдоморфозы, наружная форма которых отвечает организмам – животным и растительным. Это так называемые *окаменелости*. В таком случае минерал заменяет нередко все ткани и скелетные части организма, сохраняя малоизмененной его наружную форму. Так, например, нередко встречаются раковины моллюсков, нацело превращенные в пирит или марказит ( $\text{FeS}_2$ ).

Образование нового соединения или соединений на месте старого с сохранением наружной формы последнего указывает на медленный ход процесса, совершавшегося без резкого нарушения внешних условий, или на химическую реакцию, шедшую в твердом веществе без обращения его в жидкость или газ.

Различают и определяют псевдоморфозы, называя химический состав исходного вещества и тот минерал, который является в форме данной псевдоморфозы; так, например, «псевдоморфоза кварца по кальциту» будет означать кварц в наружной форме кальцита, «псевдоморфоза фосфорита по дереву» будет обозначать дерево, превращенное в фосфорит.

Значение псевдоморфоз заключается не только в том, что они дают указание на реакции, происходившие когда-то в том или ином месте, но и в том, что они определяют иные, чем ныне, условия, существовавшие в той или другой местности.

Обыкновенно псевдоморфозы в какой-нибудь местности образуются массами. Все кристаллы какого-нибудь соединения сохраняются в ней только в форме псевдоморфоз. Все органические остатки какого-нибудь горизон-

---

<sup>1</sup> Ложными формами.

та оказываются превращенными в одно и то же соединение. Так, например, очень часто в жильных местностях мы встречаем большие и мелкие кристаллы, на вид гексагональные пластинки комбинации  $\{0001\} \cdot \{10\bar{1}0\}$ , состоящие из массы мельчайших, неправильно ориентированных кристалликов марказита –  $\text{FeS}_2$  (ромбической системы). Среди тысяч кристаллов из разных местностей, перебывавших в руках минералогов, ни один не дал никаких следов первоначального минерала. Только чрезвычайно редко в немногих местностях (например, в Лобене в Хорутани) были встречены пластинки неизмененного исходного минерала, каким оказался пирротин –  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ .

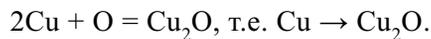
Нередко псевдоморфоза распространяется на целую породу, на весь пласт или слой, захватывая тысячи тонн вещества. Так, в Центральной России и в Северной Америке нередки отложения известняка (кальцита –  $\text{CaCO}_3$ ), перешедшие в кварц ( $\text{SiO}_2$ ), или сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), или лимонит ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), или красный железняк ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Такая псевдоморфизация наблюдается на пространстве десятков квадратных километров и идет на значительную глубину.

В случае псевдоморфоз мы наблюдаем всегда *две генерации*: более древнюю, какой в последнем примере является, например,  $\text{CaCO}_3$ , и более новую. Когда говорят о псевдоморфозе *A* по *B*, то *B* – всегда более древняя генерация, *A* – всегда более новое тело.

Иногда вместо одного исходного тела образуется несколько новых, например в некоторых гранитных штокверках Корнваллиса ортоклаз ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) дает псевдоморфозы, состоящие из  $\text{SnO}_2$  (касситерита),  $\text{SiO}_2$  (кварца) и каолина ( $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**154.** Можно различить несколько типов псевдоморфоз. Обычно делят их на *химические псевдоморфозы* и на *псевдоморфозы механические*. Но это деление не вполне отвечает действительности, ибо в огромном большинстве случаев (а может быть и всегда) механические псевдоморфозы могут быть в конце концов сведены к химическим псевдоморфозам, правда, сложного характера.

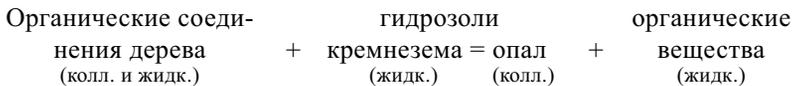
Под именем *химической псевдоморфозы* подразумевают такую псевдоморфозу, в которой есть химическая связь между минералом, образующим псевдоморфозу, и хозяином ее формы. Иногда такая связь очень ясна, как, например, псевдоморфоза куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) по самородной меди. Очевидно, процесс шел по следующему уравнению:



Но гораздо чаще реакция много сложнее. Так, например, в природе очень часто наблюдается своеобразная псевдоморфоза, известная под именем *окаменелого дерева*. В таких окаменелых деревьях деревья вполне сохраняют самую тонкую свою структуру. Можно отличить кору, сердцевинные лучи, годовичные слои; под микроскопом можно различить клетчатое строение древесины, клеточные ядра, изучить скульптуру клеточных оболочек. Однако органического вещества не осталось и следа, оно все нацело перешло в минеральное тело – в *опал*, состав которого выражается формулой  $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  (коллоид).

Процесс такого окаменения нередко захватывает огромные пространства: одновременно тысячи деревьев и их остатков переходят в опал. На первый

взгляд, между опалом и составными частями дерева нет ничего общего. Однако можно убедиться, что процесс окаменения дерева не есть процесс чисто механический. Это ясно уже потому, что сохраняется внутренняя микроскопическая структура дерева; в хороших экземплярах можно изучать гистологию тканей окаменелого дерева так, как будто состав его остался, как прежде, из органических соединений. Частицы опала заменяют частицы органических соединений, причем иногда объем тела не меняется. Наблюдается процесс, очень аналогичный метасоматическим процессам (§ 110–111).



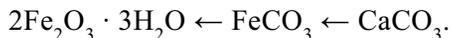
Вначале в растворе (коллоидальном) находятся коллоиды кремнезема, в конце реакции – органические соединения<sup>1</sup>. Очевидно, это не те органические соединения, которые составляли ткани дерева. Они химически изменились и перешли в новые, растворимые в воде в условиях окремнения формы. Как происходит этот переход, мы не знаем. Однако, по-видимому, это зависит от химического состава дерева, так как окремнению подвергаются определенные виды деревьев, всегда богатых кремнием и при жизни. Есть данные думать, что окремнение есть процесс биохимический, связанный с жизнедеятельностью микроорганизмов.

Точно так же не является чисто механическим и другой обычный процесс образования окаменелостей: превращение разнообразных остатков организмов – растений, в частности древесины, моллюсков и их раковин, костей животных и т.п. – в марказит (позже в пирит) –  $\text{FeS}_2$ . Здесь процесс окаменения связан с большим изменением объема и потому внутреннее строение организма иногда вполне нарушено, но это тоже не есть простое механическое замещение организма новым химическим осадком. Это сложный химический процесс, в котором нередко значительная часть железа и серы происходит из органических соединений разрушающегося организма, хотя, может быть, не из тех органов, в которых в конце концов сосредоточивается  $\text{FeS}_2$ .

**155.** Не менее сложны процессы, наблюдаемые и среди минералов. Так, очень обычны во множестве мест земной коры псевдоморфозы коллоида – лимонита ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) по кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ):



На первый взгляд, между этими двумя соединениями нельзя представить себе ничего общего, и долгое время эти псевдоморфозы считались характерным примером механических псевдоморфоз. Однако удалось убедиться, что в действительности мы имеем здесь двойной псевдоморфоз. Вначале кальцит превращается в сидерит  $\text{FeCO}_3$  и затем уже сидерит превращается, окисляясь, в лимонит. В нескольких местностях наблюдались случаи, когда можно было проследить такую псевдоморфизацию шаг за шагом. Общая схема процесса будет:



Иногда сложность процесса бросается в глаза не сразу.

<sup>1</sup> Может быть, частью переходят в газы.

Так, очень распространена псевдоморфоза *лимонита по пириту*:



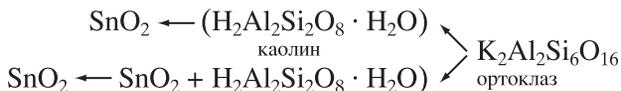
Можно убедиться, что эта псевдоморфоза является вторичной, тогда как непосредственно пирит переходит в гётит –  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{HO})_2$ . Общая схема процесса будет:



Остановимся еще на одном примере сложной псевдоморфозы, в которой образуется несколько разных минералов, причем часть вещества исходного тела в ней сохраняется. Это псевдоморфоза, о которой уже упоминалось (§ 125), оловянного камня по ортоклазу. В конечном итоге она дает:



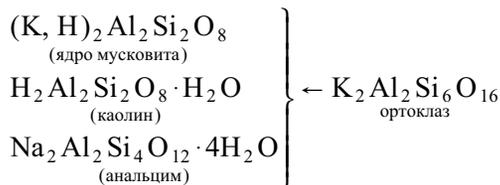
Наблюдаются в Корнваллисе карлсбадские двойники ортоклаза, почти нацело перешедшие в оловянный камень, но сохранившие почти нерушимой свою наружную форму. Почти всегда эти кристаллы содержат (иногда значительное количество) каолин –  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$ , и общая схема процесса будет:



Очень может быть, что процесс связан всегда с первоначальной каолинизацией<sup>1</sup> ортоклаза. Характер процесса неясен и, по-видимому, связан с действием летучих соединений кремния и олова на ортоклаз.

**156.** Уже из изложенного ясно, что явления псевдоморфоз представляют закономерный процесс, и мы можем вывести из их изучения общие законности химических процессов земной коры. С этой точки зрения особенно хорошо сейчас изучены псевдоморфозы биосферы, которые дают возможность обосновать многие законности процессов *выветривания*.

Так, например, для ортоклаза и для других первичных – ювенильных и фреатических – алюмосиликатов того же химического строения (альбит, плагиоклаз, лейцит и т.п.) наблюдаются в огромном числе местностей одни и те же псевдоморфозы – в каолин, в мусковит (гидромусковит), в цеолиты, например в анальцим:

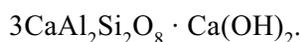


Все эти процессы идут на земной поверхности под влиянием действия воды, углекислоты, органических веществ; вносятся в состав данного тела

<sup>1</sup> Для определения псевдоморфоз очень обычны такие выражения, как каолинизация, эпидоти-зация и т.п. по тому минералу, который составляет псевдоморфозу.

Na, H, уносятся Ca, Mg, K, Si, Fe и т.п. Из всех этих тел наиболее устойчивы глины (каолиновые) – свободные кремнеглиноземистые кислоты. Они образуются из всех без исключения алюмосиликатов каолинового строения. Для них всех известны псевдоморфозы из каолина. Псевдоморфозы позволяют нам точно выяснить генезис каолиновых глин, огромные количества которых мы видим кругом нас.

Этим путем мы можем проникать, как мы увидим, и в строение исходных или получаемых продуктов. Так, например, эпидот –  $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{30}$  – очень часто образуется из плагиоклазов (в частности из анортита –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) и из других алюмосиликатов каолинового строения (т.е. с ядром  $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Это указывает нам на его строение – на существование в нем *каолинового ядра* –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Формула эпидота может быть написана:



Эпидот получается иногда при процессе выветривания, чаще в верхней метаморфической оболочке. Процесс образования его более сложен, так как формула его почти всегда отвечает соединению –  $3\text{Ca}(\text{Al, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Псевдоморфозы фреатические и ювенильные изучены очень мало, но, очевидно, их изучение должно открыть нам много нового, ибо область этих явлений еще менее доступна нашему опыту, чем область процессов выветривания.

**157.** Я уже указывал (§ 152) на ход развития наших идей о псевдоморфозах.

Литература о них огромна, но новых сводок нет. Значительная часть старых работ сведена у Блюма – *B. Blum, Die Lehre von d. Pseudomorphosen*, Lpz., 1843; *Nachträge I–IV*, Lpz., 1845–1879. Затем см. *J. Roth, Allgemeine u. chemische Geologie*, I–III, В., 1879–1891. Об английских псевдоморфозах см. *H. Miers, Mineral. Magazine*, 11, Lond., 1897.

Работы *П.В. Еремеева* не собраны. См. указатель его статей в Биографическо-библиограф. словаре Росс. акад. наук, I, Пг., 1915.

#### 14. Парагенезис

**158.** *Минеральной ассоциацией* называется *совместное* нахождение минералов в природе в одном и том же минеральном теле. В псевдоморфозе минеральная ассоциация разделена во времени.

Все минеральные ассоциации, известные для какого-нибудь минерала или химического элемента, составляют его *парагенезис* (§ 80 и сл.).

*Учение о парагенезисе* имеет задачей выяснение общих законностей парагенезиса всех минералов.

При определении парагенезиса какого-нибудь минерала необходимо точно определить:

- 1) *минеральные тела* (§ 79 и сл., табл. § 86), в которых он встречается;
- 2) *минеральные ассоциации*, которые при этом наблюдаются;
- 3) *генерации* (§ 110) *минералов ассоциаций*, т.е. определение того, какие из минералов ассоциаций древнее или моложе по отношению друг к другу.

**159.** Учение о парагенезисе лежит в основе современной минералогии. Лишь путем точного и полного изучения парагенезиса минералов можно подойти к широким обобщениям в этой области знаний.

Начала этого учения связаны с древними наблюдениями рудокопов, искавших «указателей» – спутников металлических руд и драгоценных камней. Они первые, не зная того, изучали минеральные ассоциации.

Позже, в середине XVIII века, в работах шведских и немецких, отчасти английских горных деятелей эти наблюдения были сведены в учение о «минеральных матках», в которых зарождаются, т.е. находятся, руды металлов и драгоценных камней. Петербургские академики И. Леманн (умер в 1767 г.) и М.В. Ломоносов подходили этим путем к точному учению о парагенезисе.

Но лишь в конце того же XVIII столетия во Фрейберге А. Вернер ввел эти обобщения в общее сознание. Он указал на значение обстановки, в которой находится тот или другой минерал в природе, и пытался дать точные правила определения его *внешних признаков*, т.е. не идеальной его формы и состава, но всех частных, индивидуальных особенностей минерала данной местности. Его ученик Мос (F. Mohs, 1773–1839) соединил с этим наблюдением внешних признаков точное изучение его химического состава и кристаллической формы, и наконец в середине 40-х годов XIX столетия другой ученик Вернера, Брейтгаупт, развил понятие *парагенезиса*, т.е. изучения не только внешней формы, но и его ассоциации с другими минералами.

Брейтгаупт не явился новатором, он свел в одно целое идеи, высказываемые издавна многими и развивавшиеся независимо. Минералогии конца XVIII – начала XIX века во Франции или Великобритании, как, например, Де Ромэ Делиль (G. De Romé Delisle, 1736–1790), аббат Гаюи, Прайс (W. Pryce, 1725?–1790), Джемсон (R. Jameson, 1774–1854) и другие, независимо от фрейбергской школы развивали и разрабатывали те же самые положения.

В конце XIX века учение о парагенезисе получило огромное практическое значение в учении о рудных месторождениях. Коллективной работой ученых и горных деятелей всех стран – в связи с мировым ростом добычи полезных ископаемых – собран огромный фактический материал и достигнуты многочисленные частные обобщения. Среди этой работы выделяются широким охватом работы североамериканских горных инженеров (§ 10).

Собранный огромный научный материал далеко не разработан теоретической мыслью, и нет сейчас полной сводки добытых наблюдений.

**160.** Таким образом, учение о парагенезисе выросло из точного наблюдения рудных, главным образом жильных минералов. В начале XIX столетия оно было распространено на все природные тела, без всякого отношения к их значению в человеческой жизни. Во второй половине XIX века введение микроскопа в петрографию сильно раздвинуло область этих явлений, особенно в среде массивных пород. В настоящее время изучение парагенезиса микроскопически мелких минералов благодаря применению микроскопа и изучению в нем непрозрачных тел захватывает и область осадочных пород, и водных металлоносных жил.

Определение парагенезиса минерала – возможно точное и полное – является основной работой в выяснении химии земной коры. Оно налагает свою печать на всю работу и все достижения минералогии.

Огромное количество парагенетических данных, находящихся в нашем распоряжении, является чисто эмпирическим материалом. Только иногда мы можем объяснить парагенезис.

Это объяснение является, однако, задачей науки, и успехи минералогии заключаются в нахождении законностей парагенезиса, причин, вызывающих нахождение тех или иных минеральных ассоциаций.

**161.** Минералог определяет парагенетически каждое нахождение минерала. Он при этом точно указывает земную оболочку, где этот минерал находится или находился, его минеральное тело, его минеральную ассоциацию, его генерацию и все индивидуальные особенности каждого минерала ассоциации. Измеряются кристаллические многогранники, изучаются: характер их плоскостей, оптические свойства, цвет, блеск, их состав и т.п. Все эти свойства колеблются в известных пределах для каждого минерала, различны для него, для каждого его местонахождения (§ 79 и сл.); в изученных случаях можно по характеру ассоциации и по особенностям ее минералов точно определить, откуда, из какой местности происходит тот или иной минерал. В огромном большинстве случаев можно всегда найти признак, который отличает одно местонахождение минерала от другого его нахождения.

Точно парагенетически определенное нахождение минерала минералог называет *месторождением* минерала. Изучение месторождений всех стран – самое тщательное – составляет задачу *топографической минералогии*.

**162.** Топографическая, или описательная минералогия лежит в конце концов в основе всякой научной минералогической работы.

Ее задачей является точный каталог месторождений всех минералов всего земного шара. Она входит таким образом в круг тех научных дисциплин, охватываемых коллективным многовековым трудом человечества, которые научным образом описывают все естественные тела в их нахождении в природе: звезды, туманности, растения, животные, кристаллы, горные породы, почвы, химические соединения и т.п.

Постепенно выработались точные правила такого описания, и, постоянно совершенствуясь, работа ведется неустанно с середины XVIII века, особенно энергично за последнее столетие.

Целый ряд местностей Европы и Северной Америки довольно хорошо изучен минералогически, но и некоторые части других континентов известны в основных чертах своей минералогии, как, например, Алтай, Япония, Цейлон и некоторые части Индии и Восточной Сибири, части Австралии, Зондских островов, Южной Америки, Гренландии.

Все же огромные участки земной коры, например, Китай или антарктические страны, едва затронуты.

**163.** Как всякая описательная научная работа, и эта работа человечества никогда не может быть закончена: постоянно открываются все новые свойства тел, находят новые методы исследования, зарождаются новые проблемы, открываются новые минералы. Старый описанный материал вновь перерабатывается.

Однако нельзя приступать к новым проблемам, не сделав предварительно той описательной топографической работы, которая ведется эти столетия.

Можно идти дальше, только основываясь на ней.

Мировой каталог минеральных месторождений носит характер архива. В наших коллекциях сохраняются образцы минералов, которые уже не существуют большей частью в тех местах, где они были найдены. Человек меняет лик природы, вырабатывая для своих потребностей и изменяя минералы, нередко существовавшие раньше десятки и сотни миллионов лет неизменными.

Выработанные рудники бросаются, становятся недоступными. Для жилых месторождений особенно богатыми оказываются области выветривания (§ 81), железных шапок (§ 105, 109). Они при добыче металлов вырабатываются первыми.

Таким образом, еще больше, чем для организмов в их ботанической и зоологической географиях, топографическая минералогия дает нам представление о минералах, находившихся в данном месте в *девственной природе*. Огромное количество тел, указываемых в наших описаниях, уже не находится в данной местности.

В наших больших минералогических собраниях сохраняются образцы с конца XVII века, правильно и в большом числе – с конца XVIII века. XIX век представлен уже хорошо. Отдельные экземпляры восходят к более древним векам. Уже в эпоху Возрождения, в XV–XVI столетиях, собирались минералы, а еще раньше веками сохранялись драгоценные камни, иногда в неограниченном виде.

Значительная часть этого собранного материала еще научно не вполне обработана. Большие собрания мирового значения часто связаны с академиями, с университетами, с горными школами. Британский музей в Лондоне, по-видимому, сейчас стоит на первом месте по количеству и качественному подбору материала. С ним конкурируют превосходные, быстро растущие минералогические собрания Соединенных Штатов Северной Америки – в Вашингтоне, Нью-Йорке, Чикаго. В Европе, кроме Лондона, превосходные собрания находятся в Эдинбурге, Христиании, Стокгольме, Копенгагене, Ленинграде (два – Академии наук и Горного института), Москве (два больших минералогических собрания – в Университете и в Горной академии), Берлине, Бонне, Мюнхене, Фрейберге, Вене, Праге, Будапеште, Цюрихе, Женеве, Риме, Флоренции, Неаполе, Париже (два – *École des Mines* и *Muséum d'histoire naturelle*), Мадриде и т.д. Меньшие собрания, нередко очень ценные, рассеяны по всему континенту.

**164.** Охватывая весь описанный или собранный материал, можно видеть, что для каждого минерала наряду с особенностями его месторождений мы наблюдаем повторяющиеся в самых разнообразных местностях, в разных или определенных термодинамических или иных земных оболочках одинаковые черты его парагенезиса.

Изучение этих повторяющихся условий парагенезиса дает нам возможность установить для каждого минерала основные черты его истории. В дальнейшем изложении мы берем их за исходные при изложении истории минералов земной коры.

При этом мы будем, по возможности, всегда определять, имеем ли мы дело с *ювенильными*, *фреатическими* или *вадозными* минералами (§ 77).

Необходимо также всегда точно знать, в какой термодинамической оболочке находится месторождение данного минерала: находится ли оно в области *выветривания*, *метаморфизма* или *магматизации* (§ 29, 81)<sup>1</sup>.

**165.** История всех минералов, как она выражается в их парагенезисе, представляет постоянно идущую смену выветривания, метаморфизма, магматизации – их постоянно идущего изменения в зависимости от их положения в земной коре.

Это положение – переход из одной термодинамической оболочки в другую – совершается под влиянием геологических факторов. Их изучение является предметом исследования геологии.

Геологические факторы действуют с различной интенсивностью во времени. Вследствие этого процессы изменения минералов идут большей частью периодами с длительными остановками.

В общей массе литосферы только относительно небольшая ее часть находится в вечном изменении: минералы биосферы, особенно в областях, богатых жизнью или остатками организмов, верхние части магмосферы, отдельные участки, богатые водою, – границы водных бассейнов или части, прилежащие к движущейся воде – в артезианских грунтовых водах, в минеральных источниках.

Изучение явлений радиоактивности открыло нам удивительную картину химической неизменности молекулярных структур – минералов – в течение миллионов, десятков миллионов лет. Главная масса земной коры находится в таком неподвижном, химически латентном состоянии. В химических реакциях в каждый данный момент участвует ничтожная часть массы земной коры.

Продолжительность существования минералов земной коры очень различна – от неизмеримых долей секунды (например, радиоактивные газы, соединения почв и т.п.) до десятков и сотен миллионов лет.

Подобно тому, как все мироздание нам представляется состоящим из частей различного возраста, такой же мозаичный по времени характер имеет и материя земной коры.

**166.** Можно убедиться, – и мы увидим это во всем дальнейшем изложении, – что процессы выветривания, метаморфизма, магматизации остаются неизменными в течение всего геологического времени. Физико-географические условия всех земных оболочек, несомненно с архейской эры, остаются неизменными. В частности, например, температура земной поверхности и состав нашей атмосферы были за все эти десятки или сотни миллионов лет очень близки, может быть и совсем подобны современным условиям. Это вытекает из того, что в архейскую эру явления выветривания были те же самые, как и в настоящее время.

Всюду для каждого минерала мы наблюдаем один и тот же парагенезис в течение всего геологического времени.

---

<sup>1</sup> См. дополнения.

**167.** Можно заметить (§ 60) только одно изменение в связи с геологическим временем, имеющее, по-видимому, периодический характер.

В некоторые геологические периоды наблюдается более интенсивное образование тех или иных минералов. Это увеличение их количества, их значения в истории земной коры не длится геологически долго – скоро вновь устанавливается обычное равновесие.

Эти явления мало изучены, но, по-видимому, очень обычны. Так, раза четыре, пять повторялись на земной поверхности, в так называемые ледниковые периоды (в кембрии, пермокарбоне, плейстоцене и, может быть, другие) скопления ледяных масс. Некоторое время они держались, а затем столь же неизменно исчезали, возвращались к старым размерам.

Для оловянного камня –  $\text{SnO}_2$  – наблюдались по крайней мере два разных периода его максимальных скоплений – в архейской эре и в третичный период (по-видимому, эоцен) в Америке, Тоскане и т.д. В эти два интервала времени выделились главные его массы. Для главных медных соединений, по-видимому, такие усиления их образования наблюдались четыре раза: в кембрийский, пермский, триасовый и третичный периоды. Едва ли мы наблюдаем здесь полную синхроничность этих явлений во всех местностях, но, несомненно, известное усиление и ослабление образования тех или иных минералов в земной коре на протяжении геологического времени часто наблюдаются. Очень резко это сказывается в истории каменного угля.

Причины этих явлений неизвестны.

**168.** При определении парагенезиса и отдельного минерала, и отдельного минерального месторождения важное значение имеет определение последовательности *генерации* в месторождениях или в минеральных телах, о чем уже несколько раз приходилось упоминать (§ 110).

Мы называем *генерацией* последовательность выделения минералов одного и того же месторождения. Одновременно выделенные минералы принадлежат к одной и той же генерации.

Последовательность генераций есть очень прочный закономерный парагенетический признак. Можно большей частью безопасно определять ее в отдельных кусках с уверенностью, что то же самое явление повторяется в природе в большом масштабе для всего месторождения.

Определение генераций дает нам возможность изучать смену химического процесса в данной местности в течение времени.

Очень ярко и просто генерации сказываются, например, в строении конкреционных водных металлоносных жил. Очень часто такие жилы на большем или меньшем протяжении имеют симметричный характер, т.е. по обеим стенкам их располагаются одинаковые минералы. Как мы уже видели, в таких жилах первыми генерациями будут минералы, ближайšie к стенкам; самые новые образования находятся ближе к центру жилы (§ 110). Так, например, в жилах никелевых руд в Шнееберге в Штирии наблюдается следующее строение, хорошо видное в отдельных кусках: по стенкам (с обеих сторон) отлагался сперва медно-красный  $\text{NiAs}$ , он сменяется (с обеих сторон) серым  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{As}, \text{S})_2$ , потом опять появляется  $\text{NiAs}$  и т.д.; наконец внутри при смыкании жилы выделился тонкий слой органического вещества. Мы наблюдаем здесь пять генераций, начиная с древнейшей:

1-я – никколит (купферникель)  $\text{NiAs}$ ,

2-я – герсдорфит (никелевый блеск)  $(\text{Ni, Fe, Co})(\text{As, S})_2$ ,

3-я – никколит,

4-я – герсдорфит,

5-я – органическое вещество – жила заполнилась до конца, «закрылась».

Жильные водные растворы, выделяющие металлические соединения, обычно богаты органическим веществом, иногда углистого, иногда смолистого характера.

Очевидно, отличая генерации, мы даем картину смены химических процессов в данной местности.

Обычно явления, здесь наблюдаемые, гораздо более сложны, и точное определение генераций чрезвычайно запутанно и трудно.

Определение генераций имеет значение пока главным образом в пределах одного и того же минерального тела.

**169.** Главная литература о *парагенезисе* указана в моем «Опыте описательной минералогии», I–II, 1914, с. 17, 708 [Избр. соч., III, 1959, с. 366]. См. литературу по полезным ископаемым § 87, 123, по петрографии § 78. Работы Кенигсбергера – § 123. Огромное значение имеет литература по полезным ископаемым.

Литература по *топографической минералогии* – В. Вернадский, 1. с., 1914, с. 48–113, 717–739, 776–778 [Избр. соч., III, 1959, с. 389]. Из более новых важнейшие: А. Lacroix, *Minéralogie du Madagascar*. I–III, P., 1921–1923; *World Atlas of commercial geology*, I, Wash., 1921 (Un. St. Geol. Survey); *Special reports on the mineral resources of Great Britain, 1915–1923* (Memoirs of the Geol. Survey); *Monographs on mineral resources with special reference to British Empire*, Lond., 1919–1923 (Imperial Institute); R. Brauns, *Mineralien d. niederrheinischen Vulcangebirge*, Stuttg., 1922; *Естественные производительные силы России*, т. 4, Пг., 1916–1923 (Комис. по изуч. ест. производ. сил при Акад. наук); F. Schrader, R. Stone a. S. Sanford, *Useful minerals of United States*, Wash., 1917 (Un. St. Geol. Survey); B. Bertles, *The ore deposits of Utah*, Wash., 1920 (Un. St. Geol. Survey); B. Bertles, *The ore deposits of Utah*, Wash., 1920 (Un. St. Geol. Survey); П. Пилипенко, *Минералогия Западного Алтая*, Т., 1915.

См. еще O. Volger, *Studien z. Entwick. d. Mineralien*, Zür., 1854; W. Maucher, *Die Bildungsreiche d. Mineralien*, Freib., 1914.

В связи с современным мировым хозяйством и характерным для нашего времени расширением использования новых химических элементов (об этом см. В. Вернадский, *Очерки и речи*, I, Пг., 1922, с. 56 и сл.) и, следовательно, новых минералов, наши знания по топографической минералогии, особенно полезных ископаемых, чрезвычайно расширились. Кроме указанных, см. еще: *Химико-техн. справочник, Ископ. сырье*, под ред. А. Ферсмана и Д. Щербакова, 2-е изд., Пг., 1923; J. Spurr, *Political a. commerc. geology and the world's miner. resources*, N.Y., 1920; Schumacher, Dannenberg, Harbort, *Übers. üb. d. nutzbar. Schätze Spaniens*, Н., 1926; *Memoirs of the Geological Survey, Special reports on the mineral resources of Great Britain*, Lond., 1915–1926 (не кончено); Imperial Institute, *Monographs on mineral resources with special reference to British Empire*, Lond., 1915–1926 (не кончено); Cole, *Memoir and maps of localities of minerals of econ. import. a. metal. mines in Ireland*, D., 1922; H. Cloos, *Die Gebirgsbau Schlesiens u. d. Stellung seiner Bodenschätze*, В., 1922; F. Slavik,

Užitkové nerosty země Českych, Pr., 1917; *F. Slavik*, Nerostopis Moravy, Slezska a. Slovenska, Pr., 1917; *B. Kučera*, Seznam nerostů moravských (Sborník klubu přírodov. v Brně, 5, Brno, 1922); *F. Tucan*, Naše rudné blaho, Z., 1919 (Югославия); Мапа корисних копален Украјине, Киев, 1922 (Укр. Геол. ком.); *П. Полевој*, Полезные ископаемые Дальнего Востока (и карта), Вл., 1923; *N. Pan Zer*, The mineral resources of Burma, Lond., 1922; *G. Brown*, India's mineral wealth, C., 1923; *G. de Coster*, The mineral deposits of Burma, Rans., 1924; *W. Smith*, Geology a. miner. resources of the Philippine islands (Public. of Bureau of Sci. of Manilla, 19, M., 1926); *S. Gordon*, The mineralogy of Pennsylvania, Ph., 1922; *A. Earlel*, Minerals of California, Saer., 1924; Contributions to Canadian mineralogy, ed. *T. Walker* (Univ. of Toronto studies, Geol. Ser., № 12), Tor., 1922; *R. Codazzi*, Contrib. al estudio di los minerales de Colombia, B., 1916–1926; *E. Andrews*, Geograph. distribution of ore deposits of Australia (Econ. Geol., 18, 1923); *E. Billows*, Lessico mineralogico per isola di Sardegna, 2 ed., Cagl., 1924; *S. Ball*, The mineral resources of Greenland, Cap., 1923 (Meddelelser om Gronland, 63); *S. Gordon*, The minerals obtained in Greenland (Proc. Nat. Acad. Sci. 76, Ph., 1924); *S. Gordon*, Mineral collecting in the Andes (Ann. Rep. of Acad. Nat. Sci., Phil., 1922, 1923).

О возрасте минералов: *A. Holmes*, The age of the Earth., Lond., 1915; *A. Ферсман*, Время, Пг., 1922; *Gleditsch*, Bull. Soc. chim. France, P., 1922.

## VI. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

### 1. Общие замечания

**170.** Познание химического состава, химической структуры тел сделало за последние десять лет огромные успехи, и в настоящее время мы находимся в переходном состоянии интенсивной, быстро меняющейся смены воззрений. Пройдет несколько лет, и, несомненно, наши взгляды получат не только изменения, но многие наши утверждения, носящие несколько гипотетический характер, сделаются более ясными и точными, станут научными истинами.

Эти изменения произошли и происходят под влиянием разнообразных достижений науки.

Два основных принципа выдвигаются в этой области, начинают все больше и больше сказываться в наших представлениях.

С одной стороны, *учение о симметрии*, охватившее кристаллографию, начинает переноситься на весь окружающий нас мир.

В 1860 г. Пастер, исходя из частного случая энантиоморфных химических соединений, провидел основное значение этого принципа во всем мироздании, и в до сих пор не вполне оцененных глубоких работах П. Кюри мы имеем его расширение на законы физических процессов.

Кюри первый охватил основное значение симметрии в научном познании природы.

В области химического состава, исходя из идей Пастера, Ле Бель и Вант-Гофф положили основание стереохимии – пространственным химическим представлениям – формулам в пространстве соединений углерода. Вернер с успехом перенес эти представления в химию других химических элементов.

Новейшие работы, связанные с изучением атомов, с тем переворотом идей, который мы переживаем в физике, раскрыли перед нами такое значение симметрии в окружающей нас картине мира, которое не было предвидено самыми смелыми мыслителями прошлых времен.

Химия ближайшего будущего должна считаться с симметрией не меньше, чем с ней считается кристаллография. Векториальность строения, т.е. изменение свойств явлений в зависимости от направления, свойственна не только всем кристаллам, но и всем молекулам.

Больше того, те же законы регулируют строение атомов и, очевидно, тех мельчайших телец, которые их строят.

Явления симметрии, которые при этом выявляются в стереохимических формулах кристаллических соединений, более глубоки, чем те, которые основываются на пространственных решетках кристаллов, достаточных для объяснения обычных явлений строения кристаллов.

Вместо 32 систем симметрии, кристаллических классов, мы имеем возможность различения здесь 230 однородных группировок точек в пространстве на определенных, соизмеримых между собою расстояниях. Они образуют системы стереоэдров и параллелоэдров, замещающих пространство без промежутков, изученных Е.С. Федоровым. В этих точках, отвечающих 230 возможным случаям, располагаются атомы и ионы, строящие химические соединения.

Выведенная разным математическим путем Е.С. Федоровым (1881–1883) и Шенфлиссом (1886) математическая теория охватила огромную область природных явлений и получила значение, вышедшее за пределы первоначальных исканий.

Ход времени блестяще подтвердил творческую жизненную работу Е.С. Федорова, начатую более 50 лет тому назад<sup>1</sup>.

**171.** *Сознание реальности атомистических представлений* есть второй основной фактор, перестраивающий наши химические построения.

Атом оказался сложным телом, и помимо него в строении химических соединений, а следовательно, и минералов играют огромную роль свободные или отделенные от атомов осколки или частицы, входящие в его строение.

Их распределение в пространстве – законы их движений – определяются теми же принципами симметрии, какие мы изучаем в кристаллографии.

Правильна мысль Ф. Ринне (F. Rinne, 1919) объединить все эти элементарные частицы, составляющие материю или энергию, в одну общую группу тел, некоторые законы которых мы изучаем в новой химии. Он назвал *лептонами* молекулы, атомы, ионы, электроны. Общие им законности могут быть объединены в единое учение о лептонах.

В области твердых химических соединений возможность проникнуть в эту область лептонов была дана великим открытием фон Лауэ, Фридриха, Книппинга (M. Laue, W. Friedrich, P. Knipping, 1912) действия кристаллов на X-лучи.

Благодаря этому перед нами открылся целый новый мир явлений, связанный с правильным статически-неподвижным распределением атомов химических соединений в пространстве.

---

<sup>1</sup> См. дополнения.

Вскоре (Борн и Ланде, 1918) выяснилось, что рентгенограммы кристаллов отвечают не только атомам, но атомам, заряженным электричеством, т. е. ионам. В кристалле, по крайней мере в кристаллах более простых неорганических соединений, нет проявлений молекулярного строения, а видно лишь правильное распределение атомов в пространстве. Существование внутриатомных группировок, однако, несомненно в некоторых случаях; так, например, в строении кальцита –  $\text{CaCO}_3$  – ясна неповторяемость группировки  $\text{CO}_3$  (лептилы Ринне). В некоторых телах (например, в каменной соли  $\text{NaCl}$ ) нет и этого различия между атомами. Основным достижением является возможность совершенно точного измерения средних расстояний между атомами, охват стереохимических формул соединений количественным геометрическим анализом. Атомы расположены на расстояниях  $n \cdot 10^{-8}$  см, причем величина  $n$  может быть точно измерена и является основной константой химического соединения.

В настоящее время вполне точно мы можем разбираться только среди более простых тел и более богатых симметрией кристаллических систем. Но совершенно ясно, что полное решение этой задачи для всех соединений есть вопрос ближайшего времени, успехи научной работы в этой области чрезвычайно быстры.

Уже сейчас эти исследования резко меняют наши представления о химическом строении минералов и должны лечь в основу всех представлений в этой области.

Благодаря им открываются новые, неожиданные правильности.

Метод  $X$ -света дал нам не только новое точное доказательство существования атомов, правильного распределения, подчиненного законам симметрии, их самих и их ионов в твердом теле. Он доказал реальность наших старых представлений о структуре химических тел, раньше полученных благодаря изучению химических свойств соединений.

*Структурные формулы химии*, реальность которых еще недавно подвергалась сомнению с логической точки зрения, получили блестящее подтверждение. Получили подтверждение и структурные формулы в пространстве, с таким трудом проникавшие в научную мысль конца XIX столетия.

Новые достижения несколько не разрушили старых представлений, – они придали им только новую силу. Их значение сказалось и при открытии рентгенограмм кристаллов – в той роли, какую в этом открытии играл П. фон Грот, пришедший путем изучения структурных формул в кристаллохимии к представлению о строении кристаллов из правильно расположенных атомов и увидевший в  $X$ -лучах метод проверки этих воззрений.

Не рушили эти достижения и кристаллохимического анализа твердых химических соединений, выдвинутого и разработанного Е.С. Федоровым (1853–1921). Они подтвердили правильность основных положений этого течения научной мысли<sup>1</sup>.

**172.** Подтверждение принципов структурных формул органической химии заставляет иначе относиться к структурным формулам неорганических тел, имеющих главным образом значение в минералогии.

---

<sup>1</sup> См. дополнения.

Хотя такие формулы давались в неорганической химии, например в химии силикатов, уже в течение 50–60 лет, они мало входили в сознание исследователей и не играли большой роли в обычных представлениях о структуре минералов.

Отчасти это являлось следствием того значения, какое в химии природных соединений играют такие элементы, как алюминий, самые простые соединения которых, как, например,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и т.д., не укладываются в рамки обычных структурных формул химии.

Задача построения структурных формул для этого рода тел была решена – в своей основе – в конце XIX столетия швейцарским ученым А. Вернером (A. Werner, 1866–1919), изменившим *идеи о валентности, о сродстве элементов*.

Раньше господствовали представления о неизменности и постоянстве для каждого химического элемента, для его атома, для его валентности, силы его сродства. Несомненно, факты химии давно противоречили этим простым представлениям. Если, например, для углерода можно было для всех известных его соединений принимать его четырехвалентность, придавать его атомам четыре одинаковых связи, то это нельзя было допускать для таких элементов с резко разными типами соединений, как азот или железо с его закисными или окисными соединениями.

Среди многочисленных попыток разобраться в этого рода явлениях наиболее плодотворной оказалась попытка Вернера, в основе которой лежит идея о том, что валентность не есть что-нибудь неизменное и постоянное, не есть одинаковое свойство атома во всех его соединениях. Представление о средствах, принятое в химии, не охватывает всех возможных соединений. За пределами принятых во внимание средств атома существуют другие – дополнительные, регулирующие точно так же, как и обычные, его химические соединения и ход химических реакций.

Я не могу здесь вдаваться в изложение теории Вернера. Несомненно, что она, в той форме, в какой она им высказывалась, уже недостаточна, но огненная его идея – об изменчивости и различии в разных случаях средств одного и того же атома, о том, что атом может удерживать в соединении, находиться в нем в связи с большим количеством атомов или их групп, чем это вытекает из обычно придаваемой ему атомности, – верна. Так, совершенно ясно, что для таких элементов, как, например, алюминий, недостаточно для объяснения его соединений обычного представления о его трехатомности. Идея Вернера о характерности для алюминия (и для очень многих других элементов) координатного числа *шесть* более отвечает фактам. Алюминий может давать соединения не с тремя одноатомными атомами или группами, а максимум с шестью, причем характер связанных с ним групп или атомов не определяется обычными представлениями об атомности.

Вернер, а за ним и другие, применив эти новые представления о силах сродства, позволили разобраться в сложной, раньше непонятной химии комплексных тел: кобальта, платиновых металлов, азота, железа и других элементов.

До сих пор применение этих идей к объяснению химической структуры природных тел было невелико, но совершенно ясно, что здесь открывается

для них широкая область приложения и что сейчас необходимо пользоваться этим плодотворным в других областях химии методом научной работы.

**173.** Наши структурные формулы химических соединений получают новые подтверждения, так же как и идеи об изменчивой валентности, в раскрывающейся перед нами сложной *структуре атомов*.

XX век раскрыл перед нами новый мир идей, доказал сложность строения атомов и различия его для атомов разных химических элементов.

Если научное доказательство реальности существования атомов, этих, еще недавно казалось, порождений древней философской интуиции, имело огромное значение для изменения и нашего научного мировоззрения и нашей научной работы, еще большее значение имело представление о сложности и закономерности их строения.

Именно этим отличается современное научное представление об атомистическом строении материи от всех бесчисленных атомистических ее выражений, созданных философской или теологической мыслью прошлого.

В основе наших представлений об атоме господствует теория молодого датского ученого Н. Бора, развившего и придавшего новую форму мыслям английского физика Е. Резерфорда. Эти представления явились порождением того движения идей, которое в начале XX столетия было вызвано работой мысли английского физика Д.Д. Томсона (1904 и позже), явившегося по существу новатором в этой области научных исканий.

Хотя и созданные физиками, представления о строении атома по существу являются развитием *химических* идей, основываются на эмпирическом материале химии. На этом материале основывалась в значительной мере работа Томсона, и сейчас все теоретические представления в этой области определяются рамками великого эмпирического обобщения – периодической системы элементов Д.И. Менделеева (1834– 1907).

Для нас теперь ясно, что вся область химических явлений связана с характером процессов, идущих в наружных частях атома, количеством, распределением и движением находящихся в них электронов.

И в то же время процессы, идущие в глубоких частях атомов, приводят к изменению самих элементов.

Элементарные части атома – электроны и протоны – неизменно всегда проявляются в химических процессах и должны быть принимаемы во внимание при их объяснении. Протон в конце концов отвечает ядру атома водорода.

Эти идеи о проявлении строения атома в изучаемых нами химических явлениях теснейшим образом связаны с нашими представлениями о характере химических соединений. Они являются новым подтверждением правильности той научной работы, которая приводит к структурным формулам химических соединений в пространстве. Они находятся в полном согласии с новыми идеями о валентности, о разном характере связи между атомами, зависящими от их строения и от их распределения в пространстве.

Химик и минералог неизбежно должны в настоящее время во всех своих заключениях опираться на эти тесно связанные друг с другом представления: на строение атомов из протонов и электронов, на структурные пространственные формулы химии и рентгенограммы кристаллов, на разные, разным образом распределенные в пространстве силы сродства. И если до сих

пор в огромном большинстве случаев эта задача может быть разрешена лишь отчасти, стремление к ее полному разрешению должно лежать в основе современной научной работы.

Для минералога при этом намечаются новые проблемы, отсутствующие для химика. Он имеет дело с определенным подбором химических соединений в земной коре, и его задачей является выяснение причины существования в земной коре именно этих, а не других химических соединений. Он должен определить общие свойственные им особенности и законности, выделяющие их среди всех возможных атомных пространственных структур химии.

**174.** До сих пор мы оставались в области *определенных химических соединений*, подчиненных закону Дальтона.

С атомистической точки зрения именно эти соединения, в которых количество связанных между собою различного рода атомов есть величина определенная и неизменная, должны дать возможность наиболее глубокого проникновения в изучение химических сил сродства. Ибо это всегда устойчивая система тел, обособляющаяся в сложной окружающей среде. Они могут в ней существовать благодаря химическим свойствам составляющих их атомов.

Однако мы давно знаем, что этого рода системы атомов, определенные химические соединения с кратными между ними отношениями, являются частным случаем; наряду с ними существуют *неопределенные химические соединения*, для которых закон Дальтона не выражен ясно, скрыт или не существует.

Именно этого рода тела господствуют в химии земной коры, к ним относится подавляющее число минералов.

Установление атомистического строения материи не могло не отразиться самым существенным образом на наших представлениях о неопределенных химических соединениях. Эти соединения были совершенно понятны с точки зрения динамических идей, но их объяснение казалось более сложным с атомистической точки зрения. Этим объяснялось пренебрежение ими со стороны химиков в течение большей части XIX столетия, когда вся химия основывалась на понятии атома. После замечательных работ Бертолле (С. Berthollet, 1748–1822) в начале XIX столетия, созданных еще до господства атомистики в химии и быстро в ней забытых, химики вплоть до Вант-Гоффа в конце века пренебрегали твердыми неопределенными соединениями. Вант-Гофф первый обратил внимание химиков на значение этого рода соединений, получивших немедленно огромное значение благодаря изучению металлических соединений, учению о химических равновесиях и развитию физической химии.

В этой области минералогии давно шли своим, независимым путем, сводя явления чисто эмпирически, выделяя разнообразные группы неопределенных химических соединений раньше признания их химиками. Работа этих двух течений мысли сомкнулась только в XX столетии.

Благодаря работе главным образом минералогов и кристаллографов получило стройное развитие учение об изоморфных смесях (§ 182), долгое время стоявшее – в этой своей форме – вне кругозора химиков. Но и другие типы твердых неопределенных соединений отличались минера-

логами задолго до признания их химиками. Диссоциационные системы, твердые растворы воды в силикатах и алюмосиликатах и т.п. выделялись уже в первом издании этой книги «Лекции по минералогии», (1893), равно как аналогичные тела указывались среди минералов и другими минералогами.

Эмпирический характер этой минералогической работы, выяснение этих явлений попутно, применительно к наблюдаемым в природе частным случаям, отразились на невыработанности их терминологии, неполноте и случайности их изучения, недостаточной точности определений явления.

В настоящее время идет новая большая работа в этой области и неопределенные химические соединения приобретают большое значение не только в минералогии, но и в химии. Они начинают вскрывать нам новые черты строения систем атомов вне их нахождения или их влияния в химии земной коры.

**175.** В химии в XIX веке особое внимание обратили на себя жидкие растворы. На них выяснилась основная черта неопределенных химических соединений, изучаемых в аспекте атомистического строения материи. В теории растворов выработаны были воззрения о химических физически однородных телах, в которых находятся подвижные комплексы атомов и принимают участие осколки их, входящие в состав других движущихся комплексов – ионов. По существу, те же воззрения приходится переносить и на *твердые растворы*. Изучение кристаллов в свете X-лучей указало на нахождение и в них ионов; это установление имеет тем большее значение, что оно не находится в зависимости от теории растворов. Многочисленные физические данные указывают на выделение электронов и нахождение ионов на поверхностях кристаллов, в частности изоморфных смесей. Этим самым объяснение неопределенных химических соединений, аналогичное жидким растворам, получает новую опору.

Мы увидим, что существует ряд различных типов твердых растворов (§ 182–200), причем между строением определенных химических соединений и подвижными системами жидких соединений есть переходы. Один из таких переходов представляют изоморфные смеси, играющие такую большую роль в современной минералогии.

Но даже если есть между ними переходы, совершенно ясно, что в неопределенных химических соединениях существуют такие проявления свойств атомов, которые отсутствуют или загашены в определенных соединениях, в устойчивых системах атомов<sup>1</sup>.

**176.** Соотношение между определенными и неопределенными соединениями начинает выясняться в последнее время в связи с *учением о химических равновесиях*. Эти соотношения, давно замеченные уже основателями этих теоретических положений, были в последние годы объединены академиком Н.С. Курнаковым в результате его важных многолетних работ над строением металлических соединений.

Н.С. Курнаков подчеркнул основной характер химических соединений, а именно, что они занимают места особых, определенных точек в поверхностях равновесия тех химических реакций, в результате которых они получаются. Их весовое преобладание среди участвующих в реакции веществ становится

---

<sup>1</sup> См. дополнения.

видным только по окончании процесса. В действительности они составляют частный случай единого процесса образования химических соединений, определенных и неопределенных.

Значение химической механики здесь ярко сказывается в химической формуле атомных систем, образованных химическими силами сродства.

Законы равновесий – тех обобщений Гиббса, о которых была уже речь (§ 11, 21), – в этой области молекулярных систем имеют огромное значение в минералогии. Работы голландских ученых, Вант-Гоффа (J. Van't Hoff, 1852–1911) или Бакхуис-Роозебума (H. Bakhuys Roozeboom), французов – Г. Ле Шателье или Дюгема (P. Duhem, 1861–1916) и множества физикохимиков накопили огромный материал, имеющий первостепенное значение для понимания состава и химических свойств минералов. Если с теоретической точки зрения эти представления примыкают к математической дедукции Гиббса, их эмпирическим исходным пунктом явилось учение о диссоциации, выросшее из опытных работ Сент-Клер Девиля (H. Sainte Claire Deville, 1818–1861) и еще раньше Эме (G. Aimé, 1813–1846).

Вант-Гофф применил в ряде случаев эти достижения к объяснению природных явлений и этим дал основу теоретического объяснения парагенезиса.

В сложных природных реакциях нет возможности осветить теорией целиком весь процесс. Математические трудности становятся чрезвычайными для систем более трех компонентов, а в природных реакциях их число иногда исчисляется десятками. Однако совершенно ясно, что эти усложнения не вносят ничего существенно нового в объяснение явления, которое целиком подчиняется законам равновесий, хотя мы и не можем подвергнуть его точным вычислениям. Мы имеем здесь логическую аналогию теории тяготения, несомненно отвечающей движению системы небесных светил, хотя уже задача притяжения трех тел представляет огромные трудности, а решение вопроса о притяжении между большим количеством тел почти выходит за пределы современного анализа.

Основываясь на подчинении природных химических реакций и химического состава их продуктов – минералов – законам равновесий, можно утверждать, что минералы не являются случайными продуктами, а что каждый из них связан с другими, являясь определенным продуктом химического равновесия. Если выражать эти равновесия, как это делал Вант-Гофф, поверхностями, – каждый минерал занимает на этой поверхности определенную точку. Самый «редкий» минерал с этой точки зрения дает нам указание на химические процессы земной коры, связан с единым целым – с тем равновесием, какое представляет вся земная кора (§ 21). Без его познания невозможен точный охват ее химией.

Совершенно так же для полного познания солнечной системы необходимо точное определение движения и свойств всех ее тел, каждого самого маленького астероида<sup>1</sup>.

**177.** Определенные и неопределенные химические соединения далеко не охватывают всех минералов.

---

<sup>1</sup> См. дополнения.

Уже давно – с XVIII века – минералогии-эмпирики выделили ряд природных тел, которые не вошли при выяснении их характера в эти группы тел.

А между тем совершенно ясно, что эти тела являются закономерными продуктами химических процессов.

Развитие физической химии и в этой области утвердило правильность эмпирической работы минералогов, пока в одной ее части.

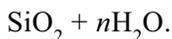
Уже в самом начале XIX столетия И.Н. Фукс (J. Fuchs, 1774–1856) выделил среди минералов *аморфные тела*, и эти наблюдения были позже, в 1840-х годах, распространены Брейтгауптом на все минеральное царство. Ими и другими минералогами в частных случаях были установлены те *коллоидальные системы*, которые получили такое огромное значение в современной науке. Они вошли в нее только после работ Т. Грэхама (T. Graham, 1805–1869). Больше двадцати лет раньше него итальянский химик Ф. Сельми (F. Selmi, 1817–1881) сделал те же обобщения, но его многочисленные работы и идеи прошли незамеченными. Коллоидальные системы разного рода играют огромную роль в минералогии. Они подчиняются законам равновесия. Силы, которые в них проявляются, зависят от химического состава, но не являются силами химического сродства.

Это тончайшие смеси мельчайших кристаллических частиц – мицелл (как это показал русский ученый П. фон Веймарн) и жидкостей. В мелких кристаллических мицеллах выступают на первое место не векториальные свойства пространственных решеток кристалла, а его поверхностные силы.

С химической точки зрения коллоид кремнезема и воды (опалы), считавшийся прежде гидратом кремнезема, которому придавали формулу



не существует и формула его должна быть написана как



Тесная связь между коллоидными мицеллами  $\text{SiO}_2$  (в данном случае главным образом, а может быть исключительно, кварца) и водой, дающая нам впечатление однородного твердого тела, или слизистого, или студнеобразного полужидкого, обуславливается не химическими свойствами. В коллоидах кремнезема нет гидроксильных групп – (HO), характеризующих гидраты. В этом можно убедиться путем изучения их физических, например магнитных по Паскалю (1922), свойств.

Коллоидальные системы не только дают впечатление однородных химически и физически тел, как, например, хрустальное стекло или белок, – их химический состав нередко приближается с значительной точностью к составу определенных химических соединений. Между составляющими коллоиды определенными химическими соединениями получаются весовые отношения, выражаемые простыми числами. Это очень долго затемняло вопрос, так как простые соотношения считались характерным проявлением закона Дальтона – проявлением сродства атомов.

Но и в данном случае, как мы имеем это и для определенных соединений, можно видеть в этих проявлениях выражение подчинения этих явлений законам равновесия. В равновесиях коллоидальных тел коллоиды с простыми

отношениями между компонентами смеси будут отвечать особым точкам тех поверхностей, которые выражают законности данного равновесия. Они устанавливаются к концу процесса, являются наиболее устойчивыми и неподвижными формами данных систем.

Так как коллоидальные системы равновесий изменяются очень медленно, скорость реакции в них очень мала, то мы легко наблюдаем и в природе, и в лаборатории промежуточные стадии, отвечающие неопределенным химическим соединениям, растворам. Эти коллоидальные растворы, сейчас привлекающие огромное внимание, называются иногда *золями*, или ложными растворами, а студнеобразные, твердые или полужидкие массы, в которые они всегда с течением времени, теряя постепенно воду (или другую входящую в коллоидальную систему медленно испаряющуюся жидкость), превращаются, давая так называемые сгустки, называются *гелями*. Процесс образования таких сгустков (процесс свертывания коллоидов) наблюдается в природе на каждом шагу, так как всякая природная вода является всегда не только водным раствором, но и золем. Мы указывали уже на значение этого свертывания в образовании конкреций (§ 133). Гели постепенно, теряя жидкость, переходят в кристаллические образования – в обычные смеси определенных или неопределенных химических соединений.

Коллоидальные системы сейчас энергично изучаются, так как они имеют огромное значение в строении живых существ. Существует огромная литература, которую минералог не может оставить без внимания.

**178.** Коллоидальные системы, однако, далеко не захватывают всех аналогичных групп минералов. В них мы всегда имеем дело с присутствием жидкости и кристаллического тела, тесно между собой связанных в результате химического процесса. Но минералоги давно уже выделили наряду с ними целый ряд тончайших закономерных смесей, в которых все составляющие их вещества *твердые*.

Явления, им отвечающие, должны быть выделены от коллоидальных систем.

В коллоидах мы имеем проявление капиллярных сил сцепления жидкости (главным образом вода) и поверхностных сил кристаллов.

В тончайших смесях твердых частиц проявляются исключительно свойства разнородных поверхностных сил кристаллических веществ. Силы эти всегда неодинаковы по разным направлениям и этим отличаются от явлений сцепления, изучаемых в коллоидах.

Эта область закономерных кристаллических смесей, *область кристаллических сростаний (или структур)*, совершенно почти не охвачена опытом физики и физической химии и почти исключительно основывается на данных минералогии и кристаллографии.

Между тем в результате этих сростаний получаются очень своеобразные тела, которые нередко, как и неоднородные химические соединения или коллоидальные системы, приближаются по составу к стехиометрическим отношениям. Это указывает на то, что их образование связано с явлениями равновесий.

К такого рода телам принадлежит, например, очень распространенный минерал, образующийся при определенных условиях, – *криптопертит*, явля-

ющийся закономерной смесью двух разных тел –  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  и  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ , неделимые которых расположены друг по отношению к другу правильным образом, так что элементы их симметрии подчинены определенным математическим законам. Эти неделимые могут быть чрезвычайно мелки, выйти за пределы микроскопического зрения (т.е. соизмеримы с длинами световых волн) и все время геометрически правильно ориентированы под влиянием свойственных этим телам векториальных сил. Иногда мы не можем их отличить от неопределенных химических соединений, твердых растворов – изоморфных смесей –  $(Na, K)_2Al_2Si_6O_{16}$  (§ 187).

Огромная область этого рода продуктов химических реакций не может быть оставлена без внимания в минералогии.

**179.** Несомненно, и этого рода тела не охватят всех наблюдаемых закономерных случаев сростаний минералов.

Я выделяю всю эту группу продуктов реакций как группу *физических смесей*. Среди них можно сейчас выделить *коллоидальные системы и кристаллические сростания*. В каждой из них можно различить несколько разных случаев.

За их пределами начинается область, совершенно почти не захваченная точным научным изучением. Однако ясно, что существует по крайней мере еще одна область явлений, сюда относящихся, в которой мы имеем дело с более или менее тонкими закономерными механическими смесями. Таковы смеси, связанные с процессами *кристаллизации*, с тем, что кристалл при росте захватывает посторонние тела, образующие в нем в конце концов включения. Они должны быть выделены в особую группу продуктов химических процессов. Таковы же те явления *поглощения и прилипания*, которые дают неоднородные структуры, тоже связанные с процессами равновесий, отвечающих образованию минералов.

Многочисленные случаи этого рода имеют иногда большое значение и должны приниматься во внимание.

Среди них обратили на себя внимание так называемые *абсорбционные системы*, иногда представляющие коллоидальные системы, поглотившие посторонние тела.

Но аналогичные явления наблюдаются и среди кристаллических тел.

**180.** Как всегда в природных процессах, не всегда можно провести резкую границу между всеми этими типами продуктов. Могут быть спорные случаи, когда мы останавливаемся в нерешительности, надо ли отнести данные образования к одному минералу сложной структуры или к сростанию нескольких минералов. Но, взяв все явления в целом, границы между разными физическими и химическими природными системами (которые мы будем называть минералами) можно провести резко и определенно.

Главная масса минералов – тела твердые. Среди них главным образом мы можем различать указанные типы физических и химических систем, которые иногда различаются при изучении химических явлений и в химии.

Для твердых минералов мы имеем в конце концов следующие главные типы этих систем<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Другой вариант таблицы см. в дополнениях.

## Химические соединения

1. Определенные химические соединения.
2. Неопределенные химические соединения.
  - \*1) Изоморфные смеси.
  - \*2) Твердые растворы.
  - \*3) Диссоциационные системы.

## Физические смеси

- \*1. Коллоидальные системы – гели и золи.
- \*2. Кристаллические сростания (структуры).

## Тонкие механические смеси

- \*1. Пойкилитические структуры (включения).
2. Абсорбционные системы.

На некоторых из этих продуктов равновесий надо здесь остановиться, так как обычно на их свойствах недостаточно останавливаются при изложении химии.

Я останавлиюсь возможно кратко на некоторых из них (обозначенных звездочкой), считая, что обычная химическая подготовка достаточна для понимания других случаев.

**181.** Для понимания химических свойств минералов и связанных с ними химических процессов необходимо ознакомление с достижениями химии, с хорошими курсами физической или теоретической химии, как, например, книгами: Нернста (*T. Nernst*, *Theoretische Chemie*, 3. Aufl., В., 1921), Оствальда (*W. Ostwald*, *Allgemeine Chemie*, новое издание, Lpz., 1921), Льюиса (*A. Lewis*, *A system of physical chemistry*, I–III, Lond., 1921). Быстрое движение вперед в этой области знания требует для ориентировки обращения к новейшим изданиям.

Из приложений физической химии к проблемам минералогии, из более новых: *J. Elsdon*, *Principles of chemical geology*, Lond., 1910; *H. Boeke*, *Grundlagen d. physikalisch-chemischen Petrographie*, 2. Aufl., v. Eitel, В., 1923.

В старинных работах Бишофа заключается множество ценнейших данных, еще не использованных вполне современной наукой: *C. Bischof*, *Lehrbuch d. physikal. u. chem. Geologie*, 2. Aufl., I–III, Bonn, 1863–1865 (интересно и 1-е издание 1847 г.).

О химическом составе минералов *C. Rammelsberg*. *Handbuch d. Mineralchemie*, 2. Aufl., Lpz., 1875–1896 (с добавлениями). Главная сводка (не оконченная) – *Handbuch d. Mineralchemie*, herausg. v. *C. Doelter*, I–III, Dr., 1911–1923 (коллективный труд).

Общие данные о химической кристаллографии и структуре кристаллов см. большие новые курсы кристаллографии, как *A. Tutton*, *Crystallography*, I–II, Lond., 1922.

К § 170. О симметрии исторический очерк – *В. Вернадский*, *Основы кристаллографии*, I, М., 1903. Общий очень интересный очерк *F. Jaeger*, *Lectures on the principle of symmetry*, 2 ed., Amst., 1921; *L. Pasteur*, *Oeuvres*, I, P., 1922; *P. Curie*, *Oeuvres*, P., 1908. *Е. Федоров*, *Учебник кристаллографии*, 3-е изд., СПб., 1901.

К § 171. Общие данные и обзоры: *A. Tutton*, 1. с., 1922; *W. a. W. Bragg*, X-rays and crystal structure, 4 ed., Lond., 1924 (русский перевод старого издания); *F. Rinne*, Berichte über Verhandlungen d. Sächs. Akademie d. Wiss., 71, Lpz., 1919; Das feinbauliche Wesen d. Materie, В., 1922; *C. Maugain*, La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X, P., 1924 (сводка и литература).

Об открытии фон Лауэ и о роли в нем П. фон Грота см. Zehn Jahre Laue Diagramm, В., 1922 («Die Naturwissenschaften»). Есть неполный русский перевод).

О кристаллохимическом анализе: *E. Федоров*, Кристаллохимический анализ, Пг., 1914; *E. Fedorov*, Das Krystallreich, SPb., 1921.

*A. Werner*, Die neuere Anschauungen d. anorganischen Chemie, 3. Aufl., Br., 1913.

*N. Bohr*, Les spectres et la structure de l'atome, tr. par A. Corvisy, P., 1923; Die ersten 10 Jahre d. Theorie von N. Bohr («Die Naturwissenschaften»), В., 1923.

Работа в области строения атомов идет так быстро, что всякий обзор быстро стареет. Состояние вопроса до декабря 1921 г. с прекрасно подобранной литературой см. *A. Lepape*, La discontinuité et l'unité de la matière, P., 1922; ср. *A. Sommerfeld*, Atombau und Spectrallinien, 3. Aufl., Lpz., 1922.

Работы Д. Томсона: *J. Thomson*, Philos. Magazine, I, Lond., 1904, с. 27; Lond., 1914, ст. 41; Lond., 1921; The corpuscular theory of matter, Lond., 1907.

*G. Berthollet*, Essai de statique chimique, I–II, P., 1803.

*J. Van't Hoff*. Über feste Lösungen, «Zschr. Phys. Chem.», 5, Lpz., 1890.

*Н. Курнаков*, Изв. Акад. наук, Пг., 1914.

*A. Ферсман*. Сборник им. В. Вернадского, М., 1914 (изд. МОИП).

*J.N. Fuchs*, Gesammelte Schriften, Mün., 1856.

*J. Breithaupt*, Vollständiges Handbuch d. Miner., I–III, Lpz., 1836–1847.

*T. Graham*, Chemical and physical researches, Ed., 1876.

Библиографию работ *F. Selmi* см. *I. Guareschi*, Memorie Accad. Torino, 1911.

*П.ф. Веймарн*, Контрактивные и экспансивные энергии объема и поверхности, Пг., 1915.

*P. von Weimarn*, Zur Lehre v. d. Zuständen d. Materie, I–II, Dr., 1917.

Из новых сводок о коллоидах (кроме общих курсов физической химии) см. *W. Ostwald*, Kolloidchemie, новое издание, 1921.

*H. Freundlich*, Kapillarchemie, 3. Aufl., Lpz., 1923.

*J. van Bemmelen*, Die Absorbtion, Dr., 1910.

Очень важны количественные данные о физических свойствах минералов. Их можно найти в сводках таких данных для химических соединений – искусственных и природных. Таковы:

*Landolt-Bernstein*, Physikal-chem. Tabellen, herausg. W. Roth u. K. Scheel, 5. Aufl., 1923;

*H. Abraham et P. Sacerdote*, Recueil des constantes phys., P., 1913 (Soc. Franc. de Phys.). Добавления Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, ed. C. Marie, publ. par Commis. perman. du Comité Intern., I–V. P., 1910 и сл.;

*F. Fowle*, Smithsonian physical tables, 7 ed., Wash., 1920 (Misc. Collections, 71).

Для X-лучей еще *R. Wyckoff*, The structures of crystals, N.Y., 1924.

Книга Вернера: Die neuere Anschauungen d. anorgan. Chemie вышла в 5-м издании под ред. *P. Pfeffer*, В., 1923.

Обзор состояния вопроса о строении твердого вещества см. *P. Ewald*, *Zschr. Kryst.*, 61, Lpz., 1925, с. 1. О состоянии наших представлений о молекуле твердого тела: *R. Herzog u. K. Weissenberg*, *Kolloid. Zschr.*, 37, 1925.

Общее о состояниях материи и связанных с ними законов равновесий *G. Tammann*, *Die Aggregatzustände*, 2. Aufl., Br., 1924.

Точное заглавие книги Оствальда о коллоидах – *W. Ostwald*, *Die Welt d. vernachlässl. Dimens.*, 5. Aufl., 1921. О них хорошая книжка: *J. Duclaux*, *Les colloïdes*, 2 ed., P., 1924.

*Н.С. Курнаков*, Введение в физико-химический анализ. Три речи, Л., 1925; *его же*, Труды IV Менделеев, хим. съезда, Доклады общих собраний, М., 1926, с. 92 и сл.

## 2. Изоморфные смеси

**182.** Изоморфные смеси являются наиболее изученной группой твердых неопределенных химических соединений.

Почти вся история минералогии с конца XVIII столетия тесно связана с историей изоморфизма и главным образом изоморфных смесей. Широкая научная постановка химических проблем в минералогии стала возможна в ней только тогда, когда окончательно выяснилось понятие об изоморфной смеси, на что потребовалось почти целое столетие.

Первые зачатки учения об изоморфизме находим в конце XVIII столетия. К.Л. Бертолле уже считал изменчивость состава в известных пределах общим свойством химических соединений. В числе тел, им изученных, на примере которых он доказывал это положение, были и изоморфные смеси. И некоторые другие французские ученые конца XVIII века изучали изоморфные смеси, не обобщая описываемые ими правильности, – Моннэ (*A. Monnet*, 1734–1817), Де Ромэ Делиль, Леблан (*N. Leblanc*, умер в 1806 г.). Леблан проделал многочисленные замечательные опыты с солями, доказывавшие существование изоморфных смесей, значение которых не было понято его современниками.

Все эти научные работы потеряли интерес в глазах химиков и минералогов после того, как в начале XIX века победили идеи Дальтона. Казалось, что химически чистые тела, в частности кристаллы, должны отвечать определенному составу, состоять из кратного числа атомов. Все отклонения приписывались механическим подмесям, недостаточной очистке изучаемого соединения.

Та же работа мысли шла в минералогии. С конца XVIII столетия все усилия минералогов были направлены на изучение химического состава минералов и их физической формы. Быстро создавался минеральный химический анализ и производилась огромная работа химического разложения минералов. Значительная часть этой работы была сделана двумя учеными: немцем Клапротом (*M. Klaproth*, 1743–1817) и французом Вокеленом (*N. Vauquelin*, 1763–1831). Гаюи, приняв идеи Дальтона и теории новой химии, поставил задачей минералогии найти связь между химическим составом – химической атомной формулой – и кристаллической формой минерала, которую он впервые охватил числовым анализом. Закон параметров Гаюи казался другим выражением закона простых весовых отношений Дальтона.

Из рамок этой задачи в течение поколений не выходила мысль исследователей. В результате этих усилий произошло блестящее развитие кристаллографии, выделившейся в конце концов в новую науку, добыты многочисленные константы кристаллов многих минералов, но в то же время выяснилось, что поставленная задача не отвечала действительности. Под влиянием этих исканий на десятки лет были отодвинуты основные вопросы минералогии как части химии земной коры.

**183.** Гаюи в 1784 г. в своей «Tableau comparatif des minéraux» выдвинул два положения: 1) каждый минерал представляет определенное химическое соединение, 2) он имеет в связи с этим только одну ему свойственную кристаллическую форму.

Уже в ближайшее же время были найдены многочисленные исключения из этих правил Гаюи. Работы Бертолле, Леблана, позже Бёдана (F. Beudant, 1787–1852) во Франции, Фукса и Бернгарди (J. Bernhardt, 1774–1850) в немецких государствах неопровержимо доказали существование природных или искусственных кристаллов, состав которых не мог быть выражен в стехиометрических формулах, а иногда даже давал для разных кристаллов одного и того же минерала ясно иной процентный состав. В то же время и обратно – для одного и того же химического соединения – найдены были разные по кристаллической форме и физическим свойствам минералы, как мы теперь говорим – полиморфные различия.

Гаюи и его последователи долгое время объясняли эти отклонения недостатками методов химического анализа и неоднородностью взятого для исследования материала.

Уже в первой четверти XIX столетия становилось ясным, что отклонения реальны и не могут быть объяснены этим путем. Усовершенствование методов химического анализа Берцелиусом и другими, определения однородности работами Брейтгаупта, Моса, новыми методами оптики в руках Брюстера (D. Brewster, 1781–1868), Араго (F. Arago, 1786–1853) и других безусловно установили отклонения от положений Гаюи, и эти отклонения нельзя было объяснить недостатками или ошибочностью методов работы.

Исходя из этих идей, уже в первые годы XIX столетия баварский ученый Фукс вернулся к идеям Бертолле и предположил, что не все элементы одинаково влияют на физические свойства и на формулу данного минерала: часть их или некоторые их группы могут меняться без изменения кристаллической формы и основной формулы минерала (викарирующие части).

К аналогичным идеям, исходя из изучения искусственных кристаллов, пришел Бёдан. Он считал, что кристаллам свойственна кристаллообразующая сила, благодаря которой они при росте захватывают посторонние тела и заставляют их выкристаллизовываться в чуждой им кристаллической форме и распределяться в массе кристалла вполне однородно. Он счел их особыми, отличными от механических, *химическими смесями* – химическими неопределенными соединениями. Бёдан в своих опытах, несомненно, доказал существование однородных кристаллов резко колеблющегося состава. Его идеи близки, с одной стороны, к идеям Бертолле, с другой, – к современным, которые в растворах и изоморфных («химических», по Бёдану) смесях установили соединения, которые Бертолле считал основными в химии.

Работы Бёдана не были поняты. Выдвинулось новое представление, не противоречащее господствующим взглядам, оказавшееся очень плодотворным в решении многочисленных проблем, но по существу надолго остановившее правильное решение.

**184.** Оно было введено в 1823 г. молодым учеником Берцелиуса, в его лаборатории, Э. Митчерлихом (E. Mitscherlich, 1794–1863) в учении об изоморфизме.

Митчерлих объяснил образование однородных кристаллов с колеблющимся химическим составом особыми свойствами определенных химических соединений некоторых элементов.

Он нашел, что для некоторых химических элементов соединения аналогичной химической формулы обладают идентичной, как он думал вначале, или очень близкой геометрической формой. Эти соединения способны выкристаллизовываться в разных колеблющихся количествах в одном и том же кристалле, давая однородное тело.

Такую кристаллическую смесь Митчерлих назвал *изоморфной смесью* (смесью одинаковых по форме тел). Соединения, способные давать изоморфные смеси, он назвал *изоморфными соединениями*. Химические элементы, все или (как оказалось позже) некоторые аналогичные соединения которых изоморфны, он назвал элементами, способными *изоморфно замещать друг друга*.

Часть терминов Митчерлиха сохранилась, но получила другой смысл.

Основная его идея, однако, несомненно была верна: он указал, что так или иначе эти физически однородные соединения колеблющегося химического состава являются *закономерными смесями соединений определенного химического состава*.

**185.** На двух примерах можно видеть представления об изоморфизме в эпоху Митчерлиха.

Он впервые установил понятие об изоморфизме на группе мышьяково-кислых и фосфорно-кислых солей калия и аммония. Эти тела кристаллизуются в квадратной системе (классе  $\lambda^2 2L^2 2P'$ ), дают чрезвычайно схожие по внешнему виду призматические кристаллы. Они способны выкристаллизовываться вместе в одном кристалле. Близость формы видна, например, из следующих кристаллографических данных.

<i>a : c</i>		
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1:0,9391	(111):(111) = 57°58'
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	1:0,9380	(111):(111) = 58°0'
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1:1,0076	(111):(111) = 60°10'
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	1:1,0035	(111):(111) 60°7'

Еще бóльшая близость формы видна на другой группе тел – на квасцах. Этот случай изоморфизма играл видную роль в истории химии, так как он позволил точнее определить валентность и положение в периодической системе ряда химических элементов.

Квасцы кристаллизуются главным образом в октаэдрах, реже – в кубах правильной системы, по-видимому, в классе  $3\lambda^2 c 3\pi 4L^3$ . Нам известно очень много относящихся сюда соединений, способных выкристаллизовываться вместе в одном однородном кристалле в колеблющихся количествах.

Общая их формула:



где R = K, Na, Li, Cs, Rb, Tl, NH<sub>4</sub>, сложные аммонии и т.д., A = Al, Fe, Mn, Cr, In, Ga, V и т.д.

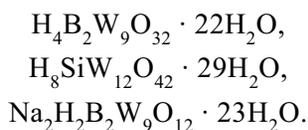
**186.** Представление об изоморфизме внесло первую принятую наукой поправку в положение Гаюи и в очень многих случаях позволило дать очень ясное и простое объяснение наблюдаемым отклонениям.

Однако очень скоро выяснилось, что в той форме, в какой оно было выражено, оно недостаточно.

Все вносимые в него эмпирические поправки долгое время старались держаться в рамках этих представлений.

Так, Мариньяк (C. Galissard de Marignac, 1817–1894) в 1864 г. впервые указал, что представление о полной аналогии химического состава не отвечает явлениям, наблюдаемым для соединений большого молекулярного веса. Такие тела могут давать близкие по форме кристаллы и выкристаллизовываться вместе в одном однородном кристалле даже при большом различии химического состава. Мариньяк все же предполагал необходимым известное сходство наибольшего по массе ядра соединения. Уже раньше него отдельные исследователи шли дальше. В Москве с 1830-х годов велись многолетние работы неутомимого и замечательного исследователя русских минералов Р. Германа (1805–1879), который доказывал возможность образования изоморфных смесей телами различного – не аналогичного – химического состава.

Как пример образования смешанных кристаллов телами разного состава, но большого молекулярного веса можно, например, привести изоморфные смеси следующих сложных соединений, изученных Д. Клейном:



Постепенно, по мере углубления в эти вопросы, выяснилось, что способность давать изоморфные смеси и сходство кристаллической формы являются гораздо более сложной функцией химического состава, чем это предполагал Митчерлих.

Не все тела аналогичной формулы даже для одних и тех же элементов дают кристаллы близких кристаллических ячеек и способны давать изоморфные смеси. И в то же время тела совершенно различной химической формулы, например, по Леманну (O. Lehmann, 1855–1922), такие, как нашатырь – NH<sub>4</sub>Cl – и гидрат хлорного железа Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O, способны их образовывать.

«Близость» кристаллической формы, давно заменившая предполагавшуюся раньше Митчерлихом ее идентичность, необходимая для образования изоморфных смесей, оказалась очень различной в разных случаях. Отклонения в элементах, в кристаллических ячейках, в углах между гранями смешивающихся многогранников достигали градусов.

В результате этой многолетней работы произошло крушение прежних идей изоморфизма и создание *химической кристаллографии*, которая раскрыла перед нами многочисленные и разнообразные соотношения между химическим составом тела и кристаллическим строением.

Стали изучать не только связь кристаллического строения с элементарным химическим составом, но связь с ним химического строения. Особенно развитие изучения кристаллической формы органических соединений, характера кристаллических ячеек в связи с молекулярным весом или объемом соединений открыло многочисленные законности, далекие от старых идей изоморфизма. Сходство кристаллических ячеек оказалось не связанным со способностью давать изоморфные смеси.

Основным достижением этой работы явилось выясненное впервые П. Гротом влияние распределения атомов на кристаллическую ячейку., блестяще подтвержденное изучением кристаллов в X-свете.

Но на этом основном фоне открылись и открываются все новые законности, указывающие на влияние атомных весов и объемов, химических радикалов, структурных химических формул.

Эти представления давно переросли старые идеи изоморфизма. Они имеют сейчас большее значение в химии, чем в минералогии, и могут быть здесь оставлены в стороне.

В минералогии приобрела основное значение только способность некоторых веществ давать однородные кристаллы из колеблющегося количества собирающихся в нем различных по составу, определенных химических соединений – *изоморфных смесей*.

Изоморфные смеси оказались широко распространенными в минеральном царстве. К ним относятся важнейшие и наиболее обычные минералы.

187. В 1890 г. Вант-Гофф дал точное определение положения изоморфных смесей среди химических соединений. Он указал, что они представляют аналогию жидким растворам и являются определенным классом *твердых растворов*. Мы видим – в новой научной обстановке – возвращение к идеям Бёдана о химических смесях как неопределенных химических соединениях. Изучая историю этого вопроса, можно видеть, что эта мысль носилась в воздухе, и многие исследователи к этому времени к ней подходили.

Вант-Гофф указал, что все основные законности растворов подходят к изоморфным смесям.

Для изоморфных смесей является характерным, что их компоненты – *растворитель и растворенное тело – всегда принадлежат к одному и тому же кристаллическому классу*.

Они, следовательно, аналогичны таким растворам, компоненты которых находятся в одинаковом физическом состоянии, т.е. растворам жидкостей в жидкостях, газовым смесям.

Близость кристаллической формы, несомненно, необходима для получения кристаллов изоморфной смеси, так как при образовании изоморфной смеси все векторы кристалла должны быть параллельны.

Эта близость связана не только с близостью кристаллических ячеек, но и стереоэдров и параллелоэдров Федорова.

При их резком отличии изоморфная смесь не образуется.

С другой стороны, очень возможно, что атомы и радикалы могут располагаться в изоморфных смесях в пространстве в таких параллелоэдрах (а следовательно, и в кристаллических ячейках), в которых они не могут встречаться в определенных химических соединениях<sup>1</sup>.

**188.** Здесь мы наблюдаем аналогию с жидкими растворами. И в них могут находиться комплексы элементов, жидкие фазы которых в свободном состоянии не существуют.

Аналогия с растворами вообще отвечает той сложности, которая наблюдается в отношении между химическим составом компонентов и их способностью давать изоморфные смеси. Тела аналогичного состава и в жидких растворах, и в изоморфных смесях легче дают между собой однородные массы, но это не исключает возможности их образования и для тел резко разного химического состава. Но в этом последнем случае мы относительно редко наблюдаем сходство кристаллической структуры, и потому в огромном большинстве случаев между составом смешивающихся компонентов наблюдается ясная химическая аналогия.

Подобно жидким смесям, и изоморфные смеси дают различные типы смесей. Мы увидим их примеры при изучении минералов. Иные, например  $Mg_2SiO_4$  и  $Fe_2SiO_4$  (голоэдрия ромбической системы) – перидоты, – смешиваются между собою во всех пропорциях (как вода и этиловый спирт), другие, как, например,  $FeTiO_3$  и  $Fe_2O_3$  – титанистые железняки, – дают перерывчатую смесь; здесь есть слабые растворы  $Fe_2O_3$  в  $Fe_2TiO_3$  и слабые растворы  $FeTiO_3$  в  $Fe_2O_3$ ; но полной смесимости нет, подобно, например, тому, что мы наблюдаем для воды и серного эфира.

Изоморфные смеси получаются в результате кристаллизации – из жидких растворов, из сплавов, из газообразных смесей. Благодаря меньшей подвижности твердых частиц и сложности и различию условий кристаллизации явления смесимости здесь еще более разнообразны, чем мы это наблюдаем при смешении жидкостей.

Изоморфные смеси образуются в результате процессов равновесия, какими являются и кристаллизация, и образование химического соединения, выделяющегося в форме изоморфной смеси. Поэтому очень часто устойчивыми формами смеси являются растворы, в которых весовые отношения между компонентами смеси приближаются к простым числам. Мы наблюдаем в таких случаях даже при полной смесимости тел, например в триклинических полевых шпатах –  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  и  $GaAl_2Si_2O_8$ , особенно частое нахождение минералов с отношениями между натровым и кальциевым компонентами, близкими к 1 и к 3 (см. полевые шпаты).

**189.** Физические свойства изоморфных смесей отвечают свойствам растворов. Они отличаются от них только тем, что они всегда векториальны, т.е. различны по непараллельным направлениям в связи с симметрией кристалла.

Для целого ряда свойств наблюдается, как и для жидких смесей, *аддитивность свойств*, которая указывает, что, входя в изоморфную смесь, компонен-

<sup>1</sup> Еще до Вант-Гоффа признавали изоморфные соли как растворы. В 1860-х годах на это указывали Лекок де Буабодран (см. *Lecoq de Boisbaudran et Le Gramont, Spectroscopie*, P., 1924) и Д.И. Менделеев (см. *П. Вальден. Наука и жизнь*, III, Пг., 1921, с. 126 и сл.).

ты мало меняют или совсем не меняют свои свойства. Впервые аддитивность свойств была указана Дюфэ (1878) для оптических (показателей преломления) и кристаллографических элементов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и т.д. Вскоре она была обобщена Малляром (1880) (E. Mallard, 1833–1894) как общее свойство изоморфных смесей.

Эта аддитивность относится к векторам. Свойства являются средними для данного состава только тогда, когда мы сравниваем их по параллельным, одинаково расположенным в пространстве, векторам компонентов.

Если, например, изоморфная смесь состоит из смеси компонентов –  $p, p', p'', \dots$ , выраженных в весовых процентах, и какое-нибудь свойство, например показатель преломления определенной длины волны при одной и той же температуре, для векторов, одинаково расположенных в ячейках компонентов, соответственно равен  $s, s', s'', \dots$ , то в кристалле изоморфной смеси для вектора, расположенного в том же направлении в его ячейке, получится для того же показателя преломления, величина  $S$ , равная:

$$S = \frac{ps + p's' + p''s'' + \dots}{100}.$$

Для тел близких кристаллических ячеек получается хорошее совпадение. Но уже для тел, ячейки которых отличаются более значительно, отклонения между вычисленными и наблюдаемыми величинами становятся заметными. Параллельные векторы в этих случаях явно неодинаковы, и однородности, существующей для кристалла определенного химического соединения, здесь не существует.

По-видимому, к тому же аддитивность существует в одинаковой степени не для всех физических свойств.

Раствор есть химическое соединение, и, несомненно, известные изменения свойств соединений, в него входящих, при его образовании происходят.

То же самое, очевидно, имеет место и в изоморфных смесях. Полной аддитивности всех его свойств не существует не только вследствие его неполной векториальной однородности, но и благодаря некоторому изменению свойств компонентов изоморфной смеси, благодаря проявлению свойств химического родства.

Как и для жидких растворов, этот вопрос недостаточно научно исследован.

**190.** Изоморфные смеси, в отличие от жидких растворов, ограничены размерами. Кристалл не может дать вполне однородной массы того размера, какой легко дают жидкости или газы; под влиянием давления верхних его частей получают его смещения, скольжения, и он превращается в сростки кристаллов, в двойники. Однако в природных условиях получают однородные массы, в предельных случаях для некоторых веществ достигающие 20–30 кг весом.

Точно так же есть предел и для мелких неделимых; он ставится поверхностным натяжением кристаллов, меняющим их форму и свойства и в конце приводящим к их изменению.

Поэтому, в отличие от жидкостей, эти твердые растворы являются нам в виде определенных различного рода сростков, зернистых и иных структур, очень характерных для разных минералов. Я не буду здесь останавливаться

на их классификациях; мы с ними встретимся при описании различных минералов.

Когда встречаются вместе различные изоморфные смеси, между ними могут проявляться химические и физические силы, приводящие к образованию коллоидальных и физических систем, в которых в природе преобладают часто и изоморфные смеси.

**191.** В последнее время началось изучение изоморфных смесей в X-лучах. Толкование явлений, здесь наблюдаемых, в частности представляет еще большие трудности, но в общем, несомненно, не только подтверждается то представление, к которому мы пришли кристаллографическим путем, но выясняется возможность проникнуть этим путем глубже в их строение, чем мы это думали раньше.

Из опытов Вегарда (1918–1921) над некоторыми изоморфными смесями правильной и ромбической системы следует, что мы имеем в них дело с *атомным замещением*. Мы возвращаемся как бы к идеям Митчерлиха. В этих случаях атомы изоморфных элементов замещают друг друга в пространственной решетке смеси без всякого порядка. При этом замещении элементарная ячейка кристалла меняется, что может быть согласно с тем, что «объем атома» в известной степени может изменяться. С физической точки зрения изоморфная смесь таким образом является вполне однородной. Однако явление изоморфных смесей, несомненно, более сложное. Изучение условий образования и свойств некоторых металлических сплавов (например, Au–Ag), которые, несомненно, являются изоморфными смесями, привело Таммана (1919) к необходимости признания существования некоторой правильности распределения атомов изоморфно смешивающихся элементов. Это вытекает и из рентгенограмм Бэна (1922) для сплавов разных металлов (Cu–Mn и т.д.). При известных отношениях получаются новые ячейки; вероятно, они отвечают особым точкам поверхностей равновесия, значение которых выдвинуто Н.С. Курнаковым. Эти смеси отвечают обычно простым весовым отношениям между атомами.

Как видно из этих указаний, в этой области открываются новые правильности, и в ближайшее время проблема строения изоморфных смесей будет в значительной мере разрешена.

*Несомненно уже сейчас, что это образования атомного, а не молекулярного характера, как мы это думали раньше.*

Выводы из этого положения далеко еще не сделаны, и они в значительной мере изменят наши современные идеи о химическом составе минералов<sup>1</sup>.

**192.** Наши современные переходные представления об изоморфных смесях могут быть сведены к следующим положениям:

1. Изоморфные смеси представляют твердые растворы определенного характера, которые являются физически однородными кристаллами.

2. Они получаются путем кристаллизации из жидких растворов, расплавленных и парообразных масс, твердых перегруппировок.

3. Все компоненты принадлежат к одному и тому же кристаллическому классу и, по-видимому, к параллелоэдрам одинакового строения.

4. Размеры параллелоэдров и их формы очень близки.

<sup>1</sup> См. дополнения.

5. При образовании изоморфных смесей происходит атомное замещение; атомы или ионы разных элементов могут друг друга изоморфно замещать в точках элементарных параллелепедов. Весьма вероятно, что в обычных случаях это замещение происходит без всякой правильности.

6. Физические свойства изоморфных смесей аддитивны или почти аддитивны для параллельных векторов по сравнению со свойствами компонентов и могут быть – со значительным приближением, – исходя из них, вычислены.

7. Весовые количества компонентов часто приближаются к простым кратным отношениям, как это наблюдается во всех случаях явлений равновесия. Они отвечают определенным особенным точкам этих поверхностей. По-видимому, в этих случаях атомные замещения происходят с известной правильностью.

8. Химический состав компонентов может быть очень различен, но способность давать изоморфные смеси обычно наиболее проявляется среди аналогичных по химической формуле соединений (см. ниже изоморфные ряды).

9. Хотя мы выражаем компоненты в форме определенных химических соединений, весьма вероятно, что многие из этих компонентов не могут существовать в свободном состоянии в кристаллическом классе и группе параллелепедов, наблюдаемых в изоморфной смеси.

10. Размеры основных параллелепедов изоморфных смесей изменены по сравнению с параллелепедрами компонентов. Расстояние между атомами того же порядка  $n \cdot 10^{-8}$  см.

11. Из того, что изоморфные смеси получают путем кристаллизации, следует, что элементы разных компонентов изоморфных смесей двигаются в одних и тех же кристаллизационных токах. Кристалл изоморфной смеси может расти в среде, отвечающей кристаллизации каждого компонента, например в его пересыщенном растворе. Каждый кристалл каждого компонента может вызывать кристаллизацию, служить зародышем для пересыщенной среды любого компонента смеси<sup>1</sup>.

**193.** Исследование изоморфных смесей является предметом изучения кристаллографии, и я мог его коснуться здесь только постольку, поскольку это являлось необходимым для целей этого введения.

Изложение современных данных см. в указанных руководствах физической химии (§ 181) или больших руководствах кристаллографии, например *A. Tutton* (§ 181).

История вопроса и старая литература превосходно изложены в книге *A. Arzruni. Physikalische Chemie d. Krystalle*, Br., 1893.

К § 182. Работы Клапрота собраны: *M.H. Klaproth, Beiträge zur chem. Kenntnis d. Mineralkörper*, I–VI, В. u. Pos., 1795–1815.

Работы Вокелена разбросаны в журналах. Библиография их в «*Catalogue of scientific papers*»), 6, Lond., 1872, с. 115, и сл. (изд. Английского королевского об-ва).

*N. Leblanc. Journ. phys.*, 31, P., 1787; 33, P., 1788; *De la cristallotechn.*, P., 1802 (*Journ. phys.*, 55).

§ 183. *Haüy* – см. § 17, *Fuchs* – § 181, *Berthollet* – § 181.

<sup>1</sup> Близость кристаллических ячеек изоморфных смесей тесно связана с близостью молекулярных объемов их компонентов. Об этом см. *И. Заславский*, Известия Иваново-Вознес. политехн. инст., № 4, Ив.-Возн., 1921, с. 18 и сл.

*F. Beudant*. Annales chim. et phys., 8, P., 1818; 14, P., 1820, с. 326; Mémoires Acad. Sci., 8, P., 1829; Annales des mines, 3, P., 1818.

§ 184. Работы Митчерлиха собраны: *E. Mitscherlich*. Gesammelte Schriften, В., 1896.

§ 186. Работы Мариньяка собраны: *C. Galissard de Marignac*. Oeuvres, I–II, Gen., s. a. Герман свел свои представления в Mémoires Soc. Nat. Moscou, 1865.

§ 186. Новая работа над изоморфной смесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (тройная система  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ). См. *F. Clendinnen*. Journ. chem. Soc., 123, Lond., 1923, с. 1338.

Огромная драгоценная сводка данных: *P. v. Groth*. Chemische Krystallographie, I–V, Lpz., 1911–1919.

§ 189. *H. Dufet*. Bull. Soc. Min. France, 1, P., 1878; *E. Mallard*. Bull. Soc. Min. France, 3, P., 1880.

§ 191. *L. Vegard*. Die Konstitution der Mischkrystalle u. die Raumerfüllung der Atome, Kr., 1921 (Skifter udg. Videnskabsselsk i Kristiania); *G. Tammann*. Zschr. anorg. u. allgem. Chem., 107, Lpz., 1919.

§ 193. См. *H. Grimm*. Zschr. Kryst., 57, Lpz., 1923, с. 575; *его же*. Zschr. Elektrochem., 30, Lpz., 1924, с. 467.

Общая литература об изоморфных смесях см. *W. Eitel*. Physik.-chem. Miner. u. Petrogr., Dr. u. Lpz., 1925, с. 19 и сл.

### 3. Изоморфные ряды элементов

**194.** При таком состоянии вопроса об изоморфных смесях получили большое значение те эмпирические обобщения, которые были собраны вековой работой в минералогии вне всякого теоретического представления о строении изоморфных смесей.

Эти обобщения выражены в учении об изоморфных рядах химических элементов в земной коре.

Идеи Митчерлиха об изоморфизме немедленно оказали глубокое влияние на все представления о химическом составе минералов. Они легли в основу химической классификации Берцелиуса, были развиты Густавом Розе и в конце концов охватили всю минералогию.

Изоморфные смеси оказались широко распространенными в минеральном царстве; долгое время главным образом они служили предметом изучения минералогов. Несомненно, они составляют главную массу вещества земной коры. Из них составлены почти сплошь массивные и метаморфические породы и значительная часть осадочных.

В области минералов оказалось чрезвычайно удобным расположить химические элементы в ряды по их способности *изоморфно замещать друг друга* (§ 184) в их аналогичных по формуле соединениях. Новые работы над рентгенограммами изоморфных смесей дают новую основу этим обобщениям. Очевидно, дальнейший анализ изоморфных рядов приведет к нахождению важных соотношений между элементами, связанных со строением их атомов.

Однако до сих пор из эмпирических данных не могли быть найдены правильности в огромной области синтетических химических соединений.

Такие ряды могли быть практически установлены только для природных соединений, минералов, количество разных типов которых очень невелико по сравнению с количеством типов искусственных соединений.

**195.** *Изоморфным рядом химических элементов в земной коре* мы будем называть ряды химических элементов, которые в природе дают изоморфные смеси аналогичных по химической формуле соединений.

Можно убедиться, что в сложных условиях земных реакций, в среде, где всегда присутствуют самые разнообразные тела, редко когда образуются химически чистые вещества. При кристаллизации в кристалле собираются – всегда в виде изоморфной смеси – все те соединения, которые могут захватываться кристаллизационными токами.

Обычно в виде больших или меньших примесей находятся в каком-нибудь минерале многие из возможных химических соединений элементов того же изоморфного ряда, аналогичные по формуле господствующему телу.

Огромное большинство минералов представляет изоморфную смесь, в которой в более или менее слабом разведении растворены аналогичные растворителю соединения других элементов данного изоморфного ряда.

При анализе мы должны всегда искать их и очень часто мы их находим.

Так, например, для растворителя ортосиликата  $Mg_2SiO_4$  – минерала группы перидота – можно ждать изоморфной примеси таких же соединений изоморфного ряда магния:  $Fe_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,  $Ni_2SiO_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ ,  $Ca_2SiO_4$ ... И действительно, всегда мы находим те или иные из этих возможных компонентов.

Только этим путем удалось разобраться в химической формуле сложных природных тел, где иногда находится одновременно в одном кристалле более 20 химических элементов. Один и тот же минерал разных условий образования или разных месторождений отличается по количеству или по характеру этих растворенных в нем примесей.

Понятно, какое огромное значение для выяснения их состава имеет эмпирическая таблица изоморфных рядов химических элементов; без нее сейчас немислима научная работа.

В таблице, которая приведена в § 197, сделано разделение, которое иногда упускается из виду. Можно убедиться, что изоморфные ряды меняются в зависимости от земных термодинамических оболочек и что в зависимости от этого далеко не все изоморфные ряды, возможные для какого-нибудь элемента, имеют свое отражение в природе.

Так, например, бериллий в своих солях, выкристаллизовывающихся в наших лабораториях из водных растворов, дает изоморфные смеси с аналогичными солями магния. В природе нам известны только ювенильные и фреатические находения бериллия, и он обычно не принадлежит в этих условиях к ряду магния<sup>1</sup>. Фосфор принадлежит к изоморфному ряду ванадия и мышьяка в вадозных минералах, но не в ювенильных.

**196.** Как во всяком эмпирическом обобщении, особенно в столь сложной области, как состав продуктов бесчисленных идущих при разнообразных условиях химических реакций, мы наблюдаем здесь много явлений, объяснить которые мы не умеем. Однако их значение от этого не уменьшается.

---

<sup>1</sup> Небольшие количества бериллия (до 1,7% BeO) наблюдались в фреатических магниевых минералах: гумитах, гидроклиногумитах, серпентинах, бруситах. В бериллиевых соединениях магний не указан.

Так, нельзя не отметить, что есть элементы, соединения которых стоят особняком, не дают в земной коре изоморфных смесей с аналогичными телами, – эти элементы не входят в таблицу § 197.

Таковы, кроме элементов, не дающих соединений (благородные газы), *углерод, азот*, может быть *бериллий*. Для азота и бериллия известны изоморфные смеси, полученные в лабораториях. Углерод входит в изоморфные смеси, но сам изоморфно не замещается – в природных соединениях – никаким другим элементом или радикалом. И в искусственных телах – органических изоморфных смесях – известны замещения его радикалов, но не самого элемента.

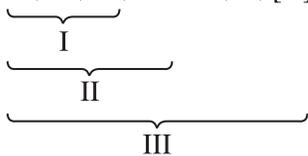
**197.** В таблице земных изоморфных рядов<sup>1</sup> римскими цифрами обозначены термодинамические оболочки:

I. Кора выветривания – вадозные минералы (§ 78, 164).

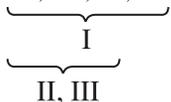
II. Метаморфическая оболочка – фреатические минералы.

III. Магматическая оболочка – ювенильные минералы.

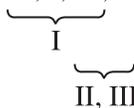
1. Al, Fe, Cr, Mn | Ti, B, [Y], [Ce], V, In?



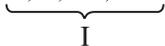
2. Ba, Ca, Sr, Pb



3. Br, J, Cl, F



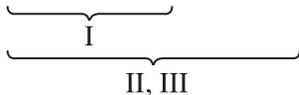
4. V, P, As, Sb?



5. Bi, Sb, As



6. K, Ns, Cs, Rb, | Tl, Li, H



7. W, Mo



8. Ge, Sn



<sup>1</sup> Они же в меньшем числе членов известны для метеоритов.

9. Mg, Mn, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, In?

I  
-----  
II, III

10. Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Tl

I?  
-----  
II, III

11. Pt, Fe, Pd, Ir, Rh, Cu

-----  
III

12. Os, Ru, Rh, Ir

-----  
III

13. Ca, Mg, Mn, Fe

I?  
-----  
II, III

14. O, F

-----  
III?

15. Co, Fe, Ni

I  
-----  
II

16. Si, Ti, Zr, Mn

-----  
II, III

17. Th, U

-----  
III

18. Zr, Hf

-----  
III

19. Nb, Ta

-----  
III

20. S, Se, Te?

-----  
II, III?

**198.** При анализе неизменно и всегда пользуются этими изоморфными рядами. Найдя один элемент, ищут его спутников и очень часто их находят.

Благодаря такому распределению элементов в минералах можно упростить их формулы.

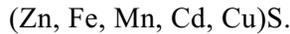
В соединениях аналогичной формулы можно рассматривать элементы изоморфных рядов замещающими друг друга и писать формулы таких смесей как формулы определенных химических соединений.

Обычно элементы изоморфных рядов берут в скобки, разделяя их запятыми, причем иногда отличают растворитель от элементов растворенных соединений разной величиной буквенных обозначений. Так, например, энстатит –

изоморфная смесь метасиликатов магния и железа, в которой преобладает метакремнекислый магний, отвечает формуле:  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$ , а гиперстен – аналогичная смесь, где преобладает метакремнекислое железо, отвечает формуле:

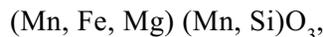


Состав обыкновенной цинковой обманки будет выражаться формулой:

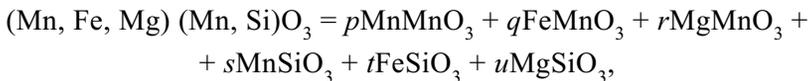


Для целого ряда вопросов можно ограничиваться составом растворителя изоморфной смеси; зная изоморфные ряды элементов, можно всегда предвидеть те соединения, которые могут встретиться в растворенном состоянии в минерале. Цинковые обманки разных местностей имеют один и тот же растворитель –  $\text{ZnS}$  – и разные качественно и количественно растворенные тела –  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ; некоторые из них могут и отсутствовать.

Растворителем *браунита* является  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ; обращаясь к изоморфным рядам, мы видим, что  $\text{Mn}$  изоморфны (9-й ряд)  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  и т.д., а  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (16-й ряд) –  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$  и т.д. В действительности в брауните встречаются некоторые из возможных компонентов, и его формула выразится:



т. е.



коэффициент  $p$  – преобладает, а  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$  обычно имеют очень малые величины.

Толкование данных анализа, которое идет этим путем, иногда является трудным и сложным, но в огромном большинстве случаев изоморфные ряды элементов позволяют нам разобраться безошибочно в составе минерала.

**199.** Об изоморфных рядах элементов см. *A. Arzruni. Die physikal. Chemie d. Krystalle, Br.*, 1893.

Связь их с термодинамическими оболочками указана мною в 1909 г. Работа перепечатана: *B. Вернадский. Очерки и речи*, I, Пг., 1922, с. 69.

К § 194. *J. Berzelius. Neues chemisch. Mineralsystem, her. v. C. Rammelsberg. Nürnberg.*, 1847 (первая работа – в 1814 г.).

*G. Rose. Das krystallochem. Mineralsystem, B.*, 1852.

#### 4. Диссоциационные системы

**200.** Я выделил в особую группу твердые растворы, состав которых находится в зависимости от окружающей их среды.

Это твердые растворы, содержащие в растворе газы или воду, количество которых находится в зависимости от парциального давления их в атмосфере, от влажности той почвы, грязи или породы, в которых они образуются или находятся.

Не исключена возможность, что и другие вещества могут заключаться в том же самом состоянии слабой связи, замещать газы или воду. Но эта область

явлений не изучена и может быть оставлена пока без рассмотрения, хотя, несомненно, играет большую роль в соединениях биосферы (см. цеолиты).

Едва ли можно сомневаться, что мы имеем здесь дело с явлениями химического характера, в которых связь между некоторыми частями соединения очень ослаблена. Эти тела дают ясную картину разложения, тождественную, по-видимому, явлениям диссоциации.

**201.** Наибольшее значение и наибольший интерес имеют диссоциационные системы, связанные с изменением в них содержания воды.

В большей или меньшей степени все вадозные минералы содержат легко выделяемую и легко поглощаемую воду.

К сожалению, химический характер воды в природных соединениях да и вообще в наших химических представлениях неясен. Многое здесь принимается условно и, несомненно, имеет характер временных построений.

Вода играет в химии земной коры совершенно исключительную роль, несравнимую ни с каким другим соединением, и она различным образом проникает почти все минеральные тела верхних – и отчасти даже глубоких – термодинамических оболочек земной коры. Она дает с ними разнообразные различной устойчивости типы химических соединений.

Не имея возможности выяснить сейчас характер связи между водой и заключающими ее или выделяющими ее при разложении соединениями, [следует указать, что] давно вошло в употребление разделение воды на группы на основании той температуры, при которой она выделяется, или характера того остатка, который остается по ее выделении.

Таким путем различают воду:

1. *Конституционную*, выделяющуюся при высокой температуре, обычно не ниже темно-красного каления, причем при ее выделении остающийся остаток не является определенным химическим соединением, связанным с исходным, а представляет смесь продуктов разложения. Предполагают, что такая вода всегда находится в соединении в форме гидроксильных групп (НО). Как пример можно взять воду цоизита, выделяющуюся при температуре выше 1000 °С и отвечающую соединению



Остаток по ее выделении представляет смесь тел, резко отличных от исходного цоизита.

2. *Гидратную воду*, выделяющуюся обычно при более низкой температуре, не превышающей несколько сот градусов, причем химическая связь между элементами остатка не прервана. Здесь вода находится в виде гидроксильных групп, например вода гётита  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , после выделения которой остается свободная окись железа –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3. *Кристаллизационную воду*, выделяющуюся обычно еще более легко, чем гидратная. Предполагают, что вода находится в этих кристаллических телах как таковая, например в халькантите –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При ее выделении, иногда при очень низкой температуре, соединение сохраняет неизменным свой химический характер. Очень часто соединения этого рода получаются при кристаллизации солей из водных растворов, откуда и получилось ее название. Мы знаем теперь, что в очень многих случаях предположения о кристаллизационной воде как воде, входящей в соединение как таковая (дающей

молекулярное соединение), не верны, как, например, и в случае халькантига. Мы не имеем возможности точно различать кристаллизационную и гидратную воду, кроме отдельных изученных случаев.

Наконец отмечают издавна еще:

4. *Гигроскопическую воду*, которая выделяется при температуре, близкой к точке кипения воды, при 100–110 °С. Эту воду считали связанной не химически, а физически, так как ее присутствие или отсутствие не меняет резко химических свойств соединения. По мере углубления в изучение химического состава минералов становится ясным, что значительная часть этой воды химически связана с заключающими ее телами и большая ее часть, несомненно, принадлежит к диссоциационным системам.

**202.** Несомненно, эти случаи не охватывают всех форм нахождения воды в минералах. Мы встречаем ее в твердом растворе, не находящемся в связи с окружающей средой (см. группу авгитов и роговых обманок), находим ее в диссоциационных системах.

Эта последняя вода была открыта в 1858 г. Дамуром в особой группе алюмосиликатов – цеолитов – и получила название *цеолитной*. Дамур указал, что эта вода находится в теснейшей связи с окружающей средой, – она поглощается и выделяется более или менее непрерывно или при обыкновенной температуре, или при более высокой. Свойства этой воды обратили на себя внимание после работ Малляра (E. Mallard, 1882), который доказал, что ее выделение из кристалла цеолита не вполне меняет его физические свойства: теряя при нагревании несколько процентов воды по весу, вещество сохраняет неизменными свою форму, однородность строения, остается прозрачным, показатели преломления слабо меняются. Оно может вновь, до известной степени, поглотить воду, и вода выделяется из него, как будто бы она находилась в кристаллической ячейке, как в сосуде, – она как бы испаряется и вновь в нее оседает.

Можно убедиться, что явление, здесь наблюдаемое, – химического характера (см. цеолиты), и выделение воды имеет характер диссоциационного процесса, причем вхождение воды очень мало меняет кристаллические свойства соединения.

**203.** Мы имеем здесь явление, очень мало изученное, но широко распространенное.

Цеолитная вода находится всегда в кристаллах, как в определенных соединениях, так и в изоморфных смесях. Она аналогична воде коллоидальных систем. И здесь удаление значительной ее части мало меняет или не меняет свойства соединения.

В цеолитах уход воды или ее вхождение не меняет свойства только до известных пределов. До известной степени это явление кажущееся.

Внимательное изучение окружающей среды указывает на нахождение больших или меньших количеств цеолитной и коллоидальной воды в большинстве вадозных продуктов. В почве, в глинах, в верхних жильных образованиях, мы всюду находим такие диссоциационные, мало изученные системы. Для огромного количества таких тел, например гидратов окиси железа, гумусовых веществ, кремнеглиноземистых гидратов и богатых водой солей, очень часто ее существование проявляется в невозможности взвешивания минерала на чувствительных химических весах, – все время идет реакция с окружающей средой.

В 1896 г. Фридель указал на возможность замены теряемой воды в цеолитах самыми разнообразными веществами, в том числе газами, – по-видимому, уходящая вода заменяется газами, «сгущенными» цеолитом.

К этому же роду мало изученных явлений относится, по-видимому, получение однородных кристаллов, заключающих несколько процентов коллоидальных тел, которые дают кристаллы белковых тел.

Но при современных наших знаниях в минералогии диссоциационные системы имеют значение главным образом по отношению к нахождению воды в минералах, может быть газов, как, например, кислорода.

**204.** Диссоциационные системы выделены мною уже в первом издании этих лекций (1898).

К § 202. *A. Damour. Ann. chim. et. phys.*, 53, P., 1858; *E. Mllard. Bull. Soc. Min. France*, 5, P., 1882, с. 259.

К § 203. *Friedel, Bull. Soc. Min., France*, 19, P., 1896; *F. Rinne. N. Jb. Min., Stuttg.*, 1897.

О кристаллах белковых тел, обзор: *E. Abderhalden. Handbuch physiol. Ghemie*, 4. Aufl., I, B. u. W., 1920, с. 419 и сл.

## 5. Коллоидальные системы

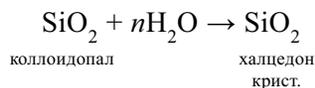
**205.** Коллоидальные системы характерны для биосферы. Рано умерший австрийский ученый Ф. Корню (§ 29, 177), выдвинувший это положение, считал их исключительно поверхностными образованиями. В действительности они наблюдаются и в более глубоких слоях, в верхних частях метаморфической оболочки, в жилах, например массы  $\alpha$ -настурана (одна из разновидностей урановой смоляной руды). Силикатовое стекло в виде жил пехштейна точно так же выкристаллизовывается в более глубоких, чем биосфера, частях земной коры.

Но в общем несомненно, что коллоиды сосредоточены ближе к земной поверхности и представляют соединения, которые неизбежно имеют на Земле очень временное существование; они неизбежно должны перейти в кристаллические тела.

Как известно, коллоид вообще меняется с течением времени, а время геологическое совершенно несравнимо по своей длительности с временем наших опытов. Коллоид, остававшийся даже все время в биосфере – на месте своего образования, пройдя через золи и гели, в конце концов дает кристаллические тела.

Мы знаем в природе коллоиды разного характера; подавляющее их количество связано с водой, однако есть безводные структуры иного характера, менее изученные, как некоторые кремнистые стекла или битуминозные безводные тела.

Когда с течением времени, быстро или медленно, водные коллоиды обезвоживаются, они дают или определенные химические соединения, например:



или смесь разных химических соединений.

Эта смесь, равно как и подготавливающий ее гель, имеют нередко особый характер, так как элементы коллоида (мицеллы) чрезвычайно мелки, при медленном изменении проникают друг в друга и в течение перехода в кристаллическое состояние дают ряд таких коллоидальных или физических смесей, которые не получаются иным путем и должны быть рассматриваемы как особые, по химическому составу, минералы.

**206.** Их характер обуславливается формой и составом образующихся при свертывании коллоидов гелей. Когда это свертывание дает значительные массы, получаются разнообразные минеральные тела – конкреции, стеклянные головы (§ 133, 134) и т.д.

Но при рассматривании таких образований с химической точки зрения получаются иногда такие смеси молекул, которые никаким образом не могут быть помещены в другие известные классы химических тел. Таковы некоторые сферолитовые и оолитовые образования, в которых отдельные микроскопические оболочки оолитов или иглистые тела сферолитов образованы разными по составу соединениями. Так, обычная структура оолитов гётита [кристаллический гидрат  $\text{FeO}(\text{OH})$ ] делается ясно видной при обработке их соляной кислотой, остается кремнистый скелет оолита: по-видимому, оолит состоит из неразделимых тончайших оболочек гётита (иногда лимонита) и кремнистого тела (может быть опала). Было бы неправильным, с минералогической точки зрения, считать эти тела за простые формы нахождения гётита, лимонита, опала, подобно тому как невозможно не рассматривать как единое целое зерна крахмала или инулина, состав тонких оболочек которых различен.

Подобные сложные образования, частью гели, частью их перекристаллизации, встречаются в природе очень часто, особенно в связи со способностью зелей и гелей захватывать посторонние вещества, растворенные или взмученные в растворах.

Эта область явлений еще мало охвачена теорией, и эмпирический материал минералогии не сведен и не обработан. С многочисленными случаями таких химических структур мы встретимся при описании вадозных минералов.

**207.** Корню дал перед смертью лишь изложение своих общих выводов – *F. Cornu. Centralblatt Min., Stuttg., 1909, c. 325.*

*J. Breithaupt. Handbuch d. Mineralogie, II, 1811, c. 520.*

Брейтгаупт, следуя старым наблюдениям, отметил уже своеобразное строение плотных масс – «породиновых» тел, остающихся до сих пор без изучения и очень характерных для коллоидов. По-видимому, это губчатые образования, в которых скелет тела и содержимое губки различны по составу, например в доломитах (гургофианы), в сидеритах,  $\alpha$ -настуранах и т.д.

## **6. Кристаллические сростания**

**208.** Особый тип минералов дают тела, представляющие тончайшие смеси различных химических соединений, распределение которых в пространстве обусловлено силами кристаллизации. Они получаются большей частью при совместной одновременной кристаллизации различных веществ. Отдельные неделимые сростаний бывают разных размеров, но с химической точки зрения имеют значение только сростания мелких, иногда микроскопически мел-

ких кристаллов. Однако законы срастаний одни и те же и в случае крупных, и в случае мелких неделимых. Мы имеем здесь, как и во многих природных явлениях, непрерывный переход, с другой стороны, есть случаи (например, полевые шпаты), где величина неделимых достигает размеров длин волн, они не могут быть видны в микроскоп и незаметно переходят в однородные химические соединения. Очень часто нет возможности решить (полевые шпаты), имеем ли мы дело с кристаллическими срастаниями тончайших неделимых или с изоморфными смесями.

Силы, которые обуславливают закономерное распределение химических элементов, вызываются контактом различных кристаллических тел. Это векториальные силы, аналогичные силам, строящим кристалл.

Они вызывают закономерные – правильные – срастания кристаллов различных веществ друг с другом и давно, уже с начала XIX века, привлекают внимание минералогов. Ясно, что они связаны с симметрией, но могут проявляться и между телами различных кристаллических систем. Есть невыясненная связь с химическом структурой.

Мы имеем здесь полную аналогию с капиллярными силами, проявляющимися между жидкостями и в коллоидальных системах. Но это силы векториальные, обусловленные *кристаллической энергией*. Их нельзя отождествлять с обычными силами сцепления, вызывающими явления капиллярности.

**209.** Наблюдаемые явления срастания можно разделить на три группы, на основании границы между срастающимися телами. Характер этой границы находится в тесной связи с величиной, проявляющейся при срастании кристаллической энергии, – она наименьшая, когда данная граница плоская; наибольшая, когда она неправильная, кривая. Плоская граница, так же как энергия граней, в кристаллических многогранниках отвечает наименьшей возможной величине кристаллической энергии и имеет обычно индексы определенной кристаллической грани<sup>1</sup>. Такой характер проявляющихся при срастании сил является следствием роста кристаллов, подчиненных законам равновесия.

В связи с этим мы имеем срастания, или структуры:

- 1) *пертитовую* – граница между неделимыми плоская;
- 2) *зонарную* – граница между неделимыми состоит из нескольких граней;
- 3) *пегматитовую* – граница между неделимыми очень сложная, отвечающая кривым поверхностям. В тех случаях, когда между неделимыми мы не можем уловить никакой правильности, мы называем эту структуру *зернистой*. При изучении строения металлов в металлографии выделили ряд типов этих структур, мало пока отмеченных в природных соединениях.

Так как кристаллическая энергия проявляется при одновременной быстрой кристаллизации нескольких химически не действующих друг на друга компонентов, то, очевидно, обусловленные ею тела будут иметь место в химическом процессе при определенных физических условиях.

Поэтому они очень характерны для природных *эвтектик* – получаются при последних стадиях кристаллизации сплавов, застывания маточных растворов солей и т.п.

---

<sup>1</sup> Эти грани аналогичны плоскостям срастания двойников.

Как известно, мы называем эвтектикой такую механическую смесь, которая выпадает одновременно в твердом виде при определенной температуре, обусловленной характером равновесия. Так, при застывании раствора она выделяется при самой низкой возможной температуре; в водных растворах она получила название *криогидрата*; так как отношения между количествами входящих в смесь веществ (солью и водой) близки к простым отношениям, криогидраты были приняты за химические соединения.

Эвтектические смеси получили большее значение при изучении металлических и силикатовых сплавов. Соответственно мы наблюдаем их в некоторых продуктах магм.

Но кристаллические срастания наблюдаются вне всякого соотношения с эвтектиками. Очень часто в них наблюдаются простые весовые соотношения или небольшие колебания около простых соотношений между входящими в срастание компонентами. Это является следствием подчинения их законам равновесия.

**210.** *Пегматитовые структуры* являются наиболее простым случаем зернистых структур. Для них характерно, что неделимые одного и того же компонента вполне параллельны или почти параллельны между собою, разных – не параллельны. Но эти две системы почти параллельных между собою неделимых отграничиваются друг от друга неправильными поверхностями. Иногда один компонент, если он преобладает по массе, представляет как бы губчатый кристалл или сросток, почти параллельных неделимых, в пустотах которого расположены кристаллы другого неделимого.

В природе очень распространены пегматитовые срастания ортоклаза ( $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ) – приблизительно  $\frac{3}{4}$  по весу – и кварца ( $SiO_2$ ), образующие массы во многие тысячи тонн. Это одна из форм эвтектических срастаний. Эти пегматитовые срастания дают иногда ясные большие неделимые, но, вероятно, еще обычнее такие их формы, в которых неделимые микроскопически мелки. Границы между неделимыми и взаимное расположение срастающихся неделимых закономерны и подчинены математическим законам, которые начинают выясняться (Ферсман, 1922) для крупных срастаний.

Различные – по входящим минералам – пегматитовые срастания наблюдаются в пегматитовых жилах (§ 115), особенно в теле этих жил (§ 116).

Но мы наблюдаем такие же тела и в других случаях, и очень часто нельзя разделить срастающиеся части, которые тогда представляют – взятые вместе – определенный минерал. Известны такие тела среди сернистых соединений, титанистых железняков и т.п.

На них раньше мало обращали внимания, но сейчас открывается все большее и большее их распространение и значение в минеральном царстве.

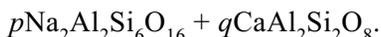
**211.** Точно так же оказываются все более и более распространенными *зонарные срастания*.

Среди них наиболее обратили на себя внимание срастания, связанные с чередованием изоморфных смесей. Многочисленные кристаллы силикатов и алюмосиликатов – изоморфных смесей – в разных частях своих имеют различный состав, причем составляющие данный кристалл оболочки так тонки, что нет возможности их отделить. Целый кристалл как таковой представляет закономерный продукт химического характера, так как твердый раствор, ка-

ким является изоморфная смесь, является, как мы видели, проявлением химических сил.

Такой кристалл на всем его протяжении или в некоторых своих частях (например, в призматических кристаллах турмалинов) оказывается состоящим из тончайших оболочек, облегающих друг друга, причем каждая оболочка представляет различную по химическому составу изоморфную смесь, расположенную строго параллельно другим оболочкам. Границы между ними отвечают кристаллическим граням. В относительно редких случаях эта структура видна простым глазом; но она очень характерна для микроскопически мелких кристаллов. От такого их строения получилось их название, так как в микроскопическом разрезе оболочки являются нам в виде поясов (зон).

Причиной образования таких кристаллов является то, что кристалл химического соединения может продолжать расти в среде, в которой выделяется другое соединение, способное давать изоморфную с ним смесь. В природе сложная среда, где выделяются изоморфные соединения, не остается неизменной в продолжение роста отдельных кристаллических неделимых. Поэтому параллельно с изменением среды будет химически изменяться образующийся в ней кристалл, получающий таким путем зонарную структуру. Очень яркий пример такого срастания дают некоторые кристаллы, выделяющиеся в магмах, например плагиоклазы:



В зависимости от изменения в количестве кальция и натрия в магме состав таких кристаллов совершенно постепенно меняется от центра их к окрестности в ту или другую сторону.

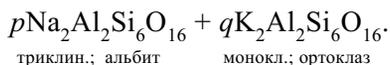
Зонарная структура отнюдь не является образующейся только в связи с изоморфными смесями; она получается и благодаря иным изменениям среды, например образованию разных слабых твердых растворов в кристаллах кварца  $\text{SiO}_2$ , состоящих из слоев, более или менее богатых растворенными битумами или соединениями марганца и т.п.

Явление это широко распространено, и причины его различны.

**212.** В пертитовых срастаниях отдельные неделимые разного состава (два, три компонента) отграничиваются друг от друга одной плоскостью, по отношению к которой кристаллы разных соединений расположены правильным образом, аналогичной двойниковым срастаниям тождественных кристаллических неделимых.

Можно выражать эту правильность сравнением распределения элементов симметрии каждого компонента, как мы это делаем по отношению к двойниковым законам. Неделимые каждого компонента взаимно параллельны и становятся в двойниковое положение по отношению к неделимым другого компонента.

Существование таких кристаллов было впервые открыто Гергардом в минерале пертите (из графства Перт в Онтарио); они оказались широко распространенными в минеральном царстве, особенно в некоторых группах алюмосиликатов. Гергард показал, что пертит является правильным срастанием альбита и ортоклаза:



Особое значение имеет такая структура, когда неделимые достигают чрезвычайной тонины и образуют так называемые микропертитовые или криптопертитовые сростания. Мы имеем здесь все переходы к телам, кажущимся при самом тщательном изучении однородными химическими соединениями – изоморфными смесями или двойными солями. Особенно затрудняются такие различия благодаря частым простым весовым отношениям. Есть случаи, когда нельзя даже с уверенностью утверждать, видим ли мы в данном минерале [например микроклине –  $(K, Na)_2Al_2Si_6O_{16}$ ] изоморфную смесь или криптопертитовое сростание.

Когда компоненты сростаются по одному закону, форма их пластинчатая. Когда повторяются сростания по нескольким разным законам (и плоскостям сростания), кристалл оказывается состоящим из мельчайших полиэдров двух или большего числа компонентов, закономерным образом в связи с их симметрией расположенных в пространстве и тесно между собой сростшихся<sup>1</sup>.

**213.** О сростаниях между разными минералами см. *O. Mügge. N. Jb. Min., Beil.-Bd. 16, Stuttgart., 1903.*

О пегматитовых сростаниях: *W. Brogger. Zschr. Kryst., 16, Lpz., 1890;* *A. Ферсман. Изв. Акад. наук, Пг., 1915, с. 1211; Доклады Акад. наук, Пг., 1922, с. 7; Gerhardt. Zschr. Deutsch. Geol. Ges., 14, B., 1862, с. 151.*

О кристаллической энергии см. *B. Вернадский. Изв. Акад. наук, 1908, т. 2, № 2, с. 215; № 11, с. 945.*

## 7. Пойкилитическая структура

**214.** Природные минералы и кристаллы обычно переполнены посторонними им *включениями*, минералами. Иногда они выделяются в них в виде относительно больших неделимых, иногда рассеяны в виде тончайшей мути.

С большим трудом среди массы вещества удается выбрать небольшое количество однородного вещества для анализа или для установления физических констант минерала. Иногда сделать это с полной точностью вполне невозможно.

Вся материя земной коры чрезвычайном образом перемешана, и это явление не есть случайность.

Когда включения минералов в другом минерале (более ранние генерации в данной местности) достигают значительных размеров, можно с ними не считаться при установлении химического состава последнего минерала. Но когда размеры этих посторонних включений делаются чрезвычайно мелкими и они проникают сплошь весь кристалл или вообще равномерно весь минерал, мы не можем отделить и отличить их от данного тела. Для нас они вместе представляют продукт химических реакций, так как иногда состав проникающей кристалл пыли связан с химической средой реакции и почти всегда пыль эта не остается инертной и безразличной в свойствах и судьбе содержащего ее минерала. Когда размеры сторонних частиц станут все мельче, приблизятся к длинам световых волн и будут распределены равномерно, мы не сможем отличить такие минералы от твердых растворов или от коллоидальных гелей.

<sup>1</sup> См. дополнения.

Явление еще больше усложняется способностью мелких твердых тел в течение длинных рядов тысячелетий прилипать и проникать в другие твердые тела. Коллоиды, как мы знаем, свертываясь, очищают растворы от взмученных в них веществ и собирают их в своей массе. При этом могут получаться правильные числовые соотношения между количеством мути и массой выпавшего коллоидального тела.

Включения могут образоваться и позже образования минерала, при выделении в нем тел, находившихся раньше в изоморфной смеси или в твердом растворе, когда в разных термодинамических оболочках резко меняются химические функции тела. Это мы наблюдаем, например, для окиси тория, основания в биосфере и кислотного ангидрида в ювенильной и фреатической области. Так, по-видимому, можно объяснить неоднородность некоторых кристаллов циркона, содержащих торий (малакон).

**215.** Среди разнообразных типов этих механических смесей я остановлюсь только на одном – на *пойкилитических сростаниях* – ввиду важности в природе этого типа. Теоретические объяснения его не вполне удовлетворительны.

Такие кристаллы были описаны впервые в начале XIX века Бёданом. В пустотах песчаника в Фонтенебло, около Парижа, были найдены кристаллы кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) с совершенно однородной спайностью и наружной геометрической формой, непрозрачные, так как они больше, чем на  $\frac{2}{3}$  по весу, состояли из того же песка, который составляет песчаник, где он находится. Сростки таких кристаллов достигали многих десятков килограммов веса. Бёдан объяснял их существование действием свойственной кристаллам кристаллизационной силы, сконцентрировавшей песок в кристаллах и позволившей кальциту выкристаллизоваться, несмотря на присутствие большого количества стороннего вещества. Кристалл является как бы губкой, впитавшей и сцементировавшей песчинки. Явление это наблюдается часто. С тех пор отмечены многочисленные случаи таких же образований в Европе, Азии, Америке.

Затруднение в их объяснении заключается в том, что обычно перекристаллизация тела очищает кристалл от механически взмученных частиц в растворе: кристалл всегда *чище* раствора. Кристаллизационные токи не захватывают или мало захватывают сторонние тела.

Однако это зависит от быстроты кристаллизационных токов (связанных с быстротой сгущения раствора, движением раствора и количеством мути). По-видимому, такие образования связаны с определенными условиями кристаллизации.

Так, в пустынных местах, где идет быстрая кристаллизация гипса, где амплитуда колебаний суточной температуры очень велика, в слоях почвенной и подпочвенной воды получают огромные нередко пойкилитические кристаллы гипса. Объяснить их происхождение иначе невозможно. Они известны для пустынь Закаспийской области, для Гоби, Сахары, Юта.

Пойкилитические структуры очень часты среди минералов, и количества захваченных песчинок или мути находятся в закономерной зависимости от качества цемента.

От них есть все переходы в твердые растворы.

**216.** Новых сводок известных случаев включений нет. Старая: *Söchting*, Die Einschlüsse d. Mineralien in krystall. Mineralien nebst Betrachtungen üb. die Entstehung der Mineralien u. Gesteine, Fr., 1860.

Многочисленные данные собраны в описаниях минералов разных местностей (литература § 169).

О кальците Фонтенебло: *A. Lacroix*. Mineralogie de la France, III, P., 1901–1909, p. 515.

---

---

## ИСТОРИЯ МИНЕРАЛОВ

### І. КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

**217.** Вопросы классификации минералов являлись в прежнее время основными в нашей науке. Понятия «минерального вида», рода, разновидности, семейства и т.д., выработанные одновременно с установлением этих идей в биологических науках, нередко одними и теми же лицами, занимали перво-степенное место в курсах минералогии.

В XIX веке эти вопросы мало-помалу отошли в сторону. Подобно тому как в химии, вопросы классификации получили в минералогии чисто практическое значение удобного рассмотрения сложных явлений. Классификация явилась средством ориентироваться среди разнообразных представителей минерального царства.

Однако было бы отсюда ошибочным заключать, что вопросы классификации соединений в минералогии или химии вообще не имеют значения. По существу установление «естественной», правильной классификации связано с глубочайшим охватом химических или минералогических явлений.

Мы видим, например, что классификация химических элементов привела к такому великому обобщению, каким является периодическая система Д.И. Менделеева. Выработка типов соединений органической химии или координационных систем комплексов химии неорганической тесно связана с вопросами классификационного характера.

И мы видим, что сейчас наше отношение к этим вопросам меняется. Мы вновь – в новой форме – начинаем возвращаться к старым исканиям.

Это вызвано главным образом двумя достижениями: 1) тем, что химический состав земной коры оказался не случайным проявлением случайных причин, а явлением-механизмом, тесно связанным со строением и со свойствами атомов (§ 48), и 2) тем, что каждый минерал явно является не независимым от других тел проявлением случая, а определенным телом, теснейшим образом связанным с законами образования других минералов. Как бы редок он ни был, он входит в сложные системы природных химических равновесий, которые без него были бы иными (§ 176).

Поэтому нахождение и отсутствие определенных типов химических соединений среди минералов есть явление закономерное, и наблюдаемая закономерность должна выразиться в их классификации.

Сейчас научная мысль находится на распутье, и естественная классификация минералов еще не достигнута.

**218.** В основу всякой научной минералогической классификации должен быть положен химический состав минералов.

Это уже ясно установил шведский минералог Кронштедт (А. Cronstedt, 1702–1765) в XVIII столетии и окончательно ввел в минералогию в 1814 г. другой шведский ученый – Берцелиус.

Среди современных классификаций, построенных на этом принципе, наибольшим распространением пользуются классификации американского ученого Дана, выработанная между 1835–1868 гг., и немецкого ученого П. ф. Грота (между 1874–1921 гг.).

Классификация, которую я кладу в основу этих лекций, восходит также к Берцелиусу, но отличается от других классификаций, особенно в подразделениях крупных отделов – силикатов, сернистых и большей части других. В основу этих делений положены представления о химической структуре и о *химических функциях* природных тел.

Она выработана в своих основных чертах в 1890–1911 гг., во время преподавания мною минералогии в Московском университете.

**219.** Рост научной работы последнего десятилетия заставил, однако, внести в эти прежние представления очень существенные изменения.

Эти изменения в самом основном связаны с выделением особой группы *водородных минералов* и с вхождением значительной части *органических соединений* в общие подразделения минерального царства.

Изменение наших взглядов на химический характер земной коры заставляет нас считаться в построении природной классификации минералов с распространенностью в ней тех или иных строящих их химических элементов.

При этом, так как мы имеем в минералогии дело с соединением элементов, т.е. с молекулами или с кристаллами (§ 8, 171), для нас имеет наибольшее значение не весовая распространенность химического элемента, а количество его атомов, находящихся в земной коре.

Такие исчисления были впервые сделаны для земной коры А.Е. Ферсманом (1912) и сейчас приводят к заключению, что атомы четырех элементов резко господствуют в земной коре. На их долю приходится 91,60% всех атомов (Ферсман, 1922):

Кислород	53,81%
Водород	17,18 »
Кремний	15,85 »
Алюминий	4,76 »

Значение кислорода и кремния сказывалось в старых классификациях; алюминий был выдвинут мною и раньше, но водород совершенно исчезал в своем значении.

Мы увидим, что выделение водородных соединений позволяет нам удобно охватить многие черты истории минералов, обычно скрытые при ином охвате научного материала.

Совершенно особое положение водорода среди всех других химических элементов точно так же может служить оправданием этой попытки выделения его соединений как особого естественного отдела природных тел.

При этом выявляется особое значение воды, которую я рассматриваю в группе водородных соединений. Химический характер воды явно определяется свойствами атомов водорода, а не кислорода.

**220.** Соединения углерода, за исключением карбонатов, очень мало обращали на себя внимание минералогов. Отчасти это связано было с тем, что среди соединений углерода господствуют жидкие, газообразные, дисперсные и коллоидальные тела. Многие из этих тел быстро исчезают – существуют короткое время. В то же время очень трудно провести границу между ними и соединениями, строящими живое вещество. Почти все природные соединения углерода – биохимического происхождения.

Были попытки (К. Харичков, 1912) выделить природные соединения углерода особо и говорить об особой минералогии углерода, как мы выделяем в особую научную дисциплину его химию.

Несомненно, огромное значение природных соединений углерода в химии земной коры, которое растет в нашем сознании по мере ее изучения, оправдывало бы такую классификацию явлений. Однако все указывает и на единство химических процессов земной коры, и на то, что все минералы являются частями, генетически связанными, *единого* закономерного химического механизма – земной коры.

В связи с этим природные соединения углерода не выделены здесь в отдельную группу: они, по возможности, распределены среди других групп минералов.

За таким выделением остается ряд тел – большею частью кислородных органических соединений, не имеющих аналогов среди соединений других элементов. Они образуют самостоятельные группы, равноценные другим группам минералов.

**221.** Необходимо сделать еще несколько замечаний о естественных телах, включенных в эту классификацию. Из самого определения минерала следует, что из нее исключены ионы, электроны, свободные атомы (§ 63 и сл.). И в то же время в нее включены все молекулы, наблюдаемые в природе и образующиеся во время земных реакций, хотя бы они были телами быстро исчезающими и редкими.

Само собою разумеется, тела разных физических состояний одинаково принимаются как минералы; есть минералы жидкие, газообразные и твердые.

Выделяются как отдельные минералы все те группы химических соединений, которые указаны в § 180.

Для изоморфных смесей, физических смесей, диссоциационных систем и т.д. за основу берется господствующее соединение, например растворитель изоморфной смеси, господствующая неизменная часть изоморфной смеси, цемент пойкилитической структуры и т.п.

«Аморфные» разности того же состава, как и кристаллические, отличаются как особые минералы, например кордизит – аморфный  $\text{MoS}_2$  и молибденит – гексагональный молибденовый блеск. Очень часто в этих случаях употребляются, чтобы не вводить новых названий, буквенные значки, например  $\alpha$ -гринокит гексагональный  $\text{CdS}$ ,  $\beta$ -гринокит «аморфный» (правильной системы?)  $\text{CdS}$ . Эти аморфные минералы являются дисперсными системами кристаллических неделимых. Они выделяются как особые минералы и в

тех случаях, когда их кристаллические сетки идентичны (например, графит и уголь).

Газообразные и жидкие фазы отличаются как особые минералы отдельно от твердых, например пары и расплавы серы. Аморфные (переохлажденные) жидкости – стекла – тоже отличаются как отдельные минералы.

Все полиморфные разности должны считаться за особые минералы, например  $\alpha$ -кварц  $\text{SiO}_2$ , строения  $\lambda^3\text{3L}^2$ , и  $\beta$ -кварц, строения  $\lambda^6$ , существующий при температура выше  $570^\circ\text{C}$ . Подобные отличия наблюдаются среди минералов очень часто. Учение о полиморфизме находится в настоящее время в хаотическом состоянии и, по-видимому, охватывает очень разнообразные явления. Поэтому необходимо сохранять найденные эмпирические различия так называемых полиморфных разностей даже тогда, когда более точная проверка явления указывает на их существенные отличия от хорошо установленных случаев полиморфизма. Так, например, многие свойства халцедона ( $\text{SiO}_2$ ) идентичны со свойствами кварца. По-видимому, халцедоны являются той же полиморфной разностью ( $\lambda^3\text{3L}^2$ ), как и кварц, в которой резко проявляются свойства поверхностной (кристаллической – § 208) энергии. Это грубые дисперсные системы. Точно так же исследования рентгенограмм аморфного углерода (сажи) указывают на тождественную с графитом атомную его структуру. Но минералогически, очевидно, графит и природный уголь различны, подобно халцедону и кварцу.

В изоморфных и физических смесях мы будем отличать как отдельные минералы те члены рядов, отношения между компонентами которых (§ 192) приближаются к отношениям между простыми членами. Так, среди плагиоклазов мы будем различать олигоклазы, андезины и т.д.

В классификации, которой я буду пользоваться, количественное распределение минералов между разными группами очень неравномерное. Есть группы, очень богатые минералами, и другие, очень ими бедные.

Это определяет, очевидно, основные черты химии земной коры и имеет огромное значение, которое не учитывается современными классификациями. Мы видим ту же неравномерность и преобладание немногих соединений и в мелких подразделениях отдельных групп минералов – среди разновидностей минерала.

Небольшое количество продуктов земных химических реакций и их малое разнообразие есть, как мы видели (§ 51), основная черта химии земной коры<sup>1</sup>.

**222.** В основу всех делений кладутся большие химические различия, причем на первое место выдвигаются химические функции соединений: свободные молекулы одного и того же элемента, окислы, кислородные соли, водородные минералы и т.п. Эти большие подразделения образуют *отделы* минералов.

Отделы подразделяются на *группы* минералов, причем в основу групп положены химические подразделения, связанные с характером химических элементов, входящих в состав соединений. Однако ввиду совершенно особого значения, которое имеет в земных реакциях физическое состояние тел – твер-

<sup>1</sup> См. дополнения.

дое, жидкое, газообразное, эти признаки приняты для выделения групп в тех случаях, когда это было возможно.

Всюду, по возможности, сохранены группировки, установившиеся в минералогии, нередко сделанные на основании изучения внешних признаков, главным образом кристаллической формы тел. Особенно это сказывается в *подгруппах*, на которые разделены группы.

Все коллоидальные и дисперсные минералы групп выделены в подгруппы в тех случаях, когда они не составляют отдельной группы.

Наибольшее значение имеют, конечно, *группы минералов*; количество их сейчас превышает 200. Количество подгрупп достигает нескольких сот – большое число, если вспомнить относительно малое количество всех известных минералов (§ 7).

Едва ли можно сомневаться в том, что такое большое количество различных типов соединений, общее количество которых невелико, не есть следствие данного способа деления, а зависит от характера химических процессов земной коры. Оно сохранится и при всяком другом подразделении, если разделение будет основано на химических свойствах соединений. В группах и подгруппах будет всегда немного минералов, и их число будет велико по сравнению с числом минералов. Это связано, несомненно, с тем, что весь комплекс минералов является проявлением единого процесса равновесия (§ 176), а не есть случайное собрание тел.

**223.** Я не буду давать общего обзора всех групп и подгрупп; приведу лишь список отделов.

При рассмотрении отделов будут отмечены главные группы и подгруппы.

В своем изложении я остановлюсь только на истории минералов, наиболее распространенных или основных для истории отдельных химических элементов.

Все минералы могут быть разбиты на следующие *отделы*:

I. Свободные элементы и их смеси (самородные элементы).

II. Водородные минералы.

III. Серные и селеновые соединения.

IV. Производные арсинов и стибинов.

V. Теллуристые соединения.

VI. Висмутовые соединения.

VII. Фосфорные, азотные и углеродные металлы.

VIII. Кислородные перекиси, основания и ангидриды.

IX. Гидраты и фторангидриды.

X. Кислородные соли и продукты присоединения к ним.

XI. Оксигалоидные соединения.

XII. Галоидные соединения.

XIII. Кремневые соединения без ясного солевого характера (стекла).

XIV. Углеродистые, содержащие кислород соединения, не имеющие солевого характера.

Как во всех классификациях, имеющих прикладное значение – облегчение обзора природных тел, и в этой классификации не везде выдержан строго логический принцип однородности объединяемых тел (например, в отделе

XIV или VII) для избежания дробных явлений. Перекиси (отдел VIII) могли бы быть выделены в особый отдел и т.д.

Классификация не есть чисто логическая схема, это лишь схема, удобная для пользования. Это тоже всегда на ней отражается.

**224.** Обзор старых классификаций – см. истории минералогии, например *Кобэлля* (§13).

Исторический обзор. *E. Beekmann* (§13). Классификация Дана, см. *E. Dana* (§ 16).

Новейшее издание Грота. *P. Groth u. K. Mileitner*. Mineralogische Tabellen, М. и. В., 1921.

В последнее время Уирри (*E. Wherry*) дает в «*American Mineralogist*» обзоры классификационных групп.

Прежние классификации, мною данные, см., например, *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I–II, 1908–1914; II, 1918 [Избр. соч., II–III, 1955–1959].

Исчисления А.Е. Ферсмана: *А. Ферсман*. Химические элементы Земли и космоса, Пг., 1923, с. 16.

*К. Харичков*. Минералогия углерода, 1912.

## II. ПЕРВЫЙ ОТДЕЛ МИНЕРАЛОВ. СВОБОДНЫЕ (САМОРОДНЫЕ) ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СМЕСИ

### 1. Общие замечания

**225.** К этому отделу минералов принадлежит около 100 разных тел, большей частью встреченных в небольших количествах, очень нестойких и сохраняющихся в определенных условиях. Однако некоторые из них, как мы увидим, играют огромную роль в химии земной коры, встречаются в больших количествах. В общем несомненно, что нахождение свободных химических элементов очень характерно для земной химии.

Их можно разбить на *группы* на основании разных признаков, например пользуясь периодической системой *Д.И. Менделеева*, по признакам химическим. Однако совершенно очевидно, что их нахождение в природе и их в ней образование гораздо более обуславливаются их физическим состоянием, чем их химическими свойствами.

В основу деления на группы я положу то *физическое состояние*, в котором находится данное тело, причем, несомненно, этот признак, например, для жидкого и газообразного состояния элементов, обычно наблюдаемых в форме твердых тел, является очень формальным. Поэтому в основу деления я буду брать физический характер господствующей массы элемента, например ртуть буду относить к жидким элементам, хотя она находится иногда в твердом состоянии, а серу буду относить к твердым элементам, хотя для нее известны жидкие и газообразные ее разновидности.

Поэтому я не буду выделять в отдельную группу и коллоидальные (известные, например, для серы) и дисперсные состояния (например, для углерода). Это все – временные минералы, переходящие в кажущуюся нам обычной для данного элемента форму.

Однако несомненно, что в таком ограничении есть условность: так, например, для более глубоких частей земной коры для самородной серы гос-

подствующей формой будет не твердая ромбическая сера, но газообразная, а в биосфере господствует дисперсный углерод.

Но сейчас в наших знаниях преобладает знание химии верхней, доступной нашему изучению части земной коры (16–20 км, § 35 и сл.), и ею обуславливается и неизбежно отвечающая современному состоянию знаний классификация минералов.

Ввиду огромного значения металлического состояния тел твердые тела, где только это состояние и наблюдается, распадаются согласно старинному делению минералогии на две группы – *металлов* и *металлоидов*.

**226.** Таким образом, в конце концов мы имеем здесь *четыре* группы минералов.

1. Газообразные элементы.
2. Жидкие элементы.
3. Самородные металлы.
4. Самородные металлоиды.

В каждой из этих групп различаются – на основании химических и физических данных – *подгруппы*, из которых я остановлюсь только на главнейших.

**227.** Чрезвычайно характерно большое количество химических элементов, являющихся в земной коре в свободном виде.

Если мы примем во внимание нахождение свободных элементов в виде изоморфных примесей, сплавов, смесей в других самородных элементах, то окажется, что *более половины всех известных нам химических элементов встречено в земной коре в самородном состоянии*. Это будет, несомненно, 38 следующих<sup>1</sup>.

*H He C N O Ne S Cl Ar Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn  
As Se Kr Ru Rh Pd Ag Cd Sn Sb Te J Xe Os  
Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Rn*

Для *десяти* элементов – F, Br, Na, K, Si, P, Ra, Po, Ac, Rn – такое нахождение – в ничтожных следах, по-видимому, также установлено.

Таким образом, *для 47 из 87 известных химических элементов установлено их самородное состояние в земной коре*.

Это количество, несомненно, еще более увеличится, если мы примем во внимание существование свободных элементов в форме ионов в водных растворах (например, в воде океана), захватывающих в конце концов миллионы миллионов тонн земной материи.

Явления *рассеяния* химических элементов (§ 51), с которыми мы сталкиваемся на каждом шагу, указывают на вероятное нахождение огромного большинства химических элементов в виде свободных атомов. Это состояние характерно в земной коре, в некоторых ее оболочках, для таких элементов, как Li, Se, Ga, Br, Rb, V, In, J, Cs.

Нельзя не отметить, что наши знания для 15 (14 известных) элементов редких земель не дают нам возможности ясно представить их историю и,

<sup>1</sup> Курсивом отмечены элементы, собирающиеся в минералы в свободном состоянии в весомых количествах. Нахождение самородного тантала чрезвычайно сомнительно. Он не включен в список.

очевидно, влияют на картину, нами рисуемую. Явления рассеивания, несомненно, характерны, по крайней мере, для части из них.

В конце концов получается впечатление, что в механизме земной коры выделение свободных элементов – их атомов и молекул – захватывает огромное большинство элементов и является обычным и характерным явлением.

**228.** На то же самое указывает и более внимательное рассмотрение таблицы § 227.

Оставляя в стороне благородные газы, способность которых давать химические соединения вообще не установлена, мы видим, что 28 элементов (курсив в таблице) могут давать в земной коре скопления в этом состоянии, являясь обособленными минералами. Это указывает на то, что в их истории свободное состояние играет видную роль даже в тех случаях, когда эти минералы в земных условиях не собираются в больших количествах, а быстро переходят в новые формы нахождения.

Можно различать два типа таких минералов:

1. Химические элементы, для которых в земных условиях самородное состояние или вообще является наиболее устойчивой формой существования (благородные газы), или же является характерной формой нахождения в определенной земной оболочке.

К числу таких элементов относятся платиновые металлы (Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Rr), золото, отчасти висмут, азот, сера, водород и др. Некоторые из них – платиновые металлы и золото, выделяющиеся в свободном состоянии в глубоких оболочках коры, – не изменяются во всех земных оболочках. Другие характерны в свободном состоянии для определенных оболочек, например азот в верхних земных оболочках, висмут, газообразная сера или водород – в глубинных.

2. Вторым типом являются самородные элементы, неустойчивые, временно существующие даже в той земной оболочке, в которой они образуются. К этому типу относится наибольшее количество химических элементов. Биосфера и прилегающие части метаморфической оболочки являются очень характерными областями их образования, и живое вещество играет при этом решающую роль.

**229.** Вообще можно выделить две области образования самородных элементов: *более глубинные*, почти исключительно *ювенильные* (иногда фреатические) минералы, и элементы, связанные с *биосферой*, главным образом *вадозные*, реже фреатические.

К глубинным самородным элементам относятся: Au, Ag, Cu, Pt, Os, Ir, Rh, Ra, Pd, Fe, Ni, Bi, G, N, H, Cl, S.

Еще более многочисленны *вадозные* самородные минералы; главная их масса (Cu, Ag, Hg, Zn, Pb, S, Se, Te, As, Sb, Bi...) образуется в биосфере или в прилежащих слоях при переходе сернистых соединений металлов в кислородные; они существуют только в восстановительной среде.

В биосфере такая среда связана главным образом с органическими веществами, продуктом живых организмов.

С живым веществом связано, прямо или косвенно, образование и некоторых других, – из глубинных самородных элементов почти всегда им обусловлено образование  $O_2$  и C, очень часто S,  $N_2$ ,  $H_2$ .

Небольшие количества – «следы» – элементов образуются при распадении соединений под влиянием таких агентов, как радиоактивные излучения или разные формы лучистой энергии.

Этим путем никогда не могут собираться, однако, большие количества самородных элементов.

**230.** В последнее время присоединился новый фактор, способствующий образованию свободных элементов на земной поверхности, в биосфере. Фактором этим является *человек*.

Человек своей культурной жизнью способствует концентрации на земной поверхности, например, *металлов*. Так, человек выделил с XVI по XIX столетие  $1,5 \cdot 10^4$  т золота и  $2,8 \cdot 10^5$  т серебра. Значительная часть серебра выделена им из сернистых соединений, и это количество, вероятно, одного порядка с самородным серебром, происшедшим из тех же соединений обычными природными процессами в течение миллионов лет.

По-видимому, мы видим здесь новую геологическую силу, сравнимую по производимым ею эффектам с природными процессами. Так, все количество металлического свинца, добытого человеком (в конце концов прямо или через кислородные соединения – из свинцового блеска, PbS), исчисляется, по Фохту, в  $2 \cdot 10^6$  т. Природный самородный свинец является большой редкостью, и несомненно, никогда его количество на земной поверхности не достигало и не достигает этой величины. То же самое верно по отношению к цинку, к олову, железу, не говоря уже о таких металлах, как Mg, Al, Li, W, Mo и др., которые никогда не выделяются в свободном состоянии при природных реакциях.

Эта деятельность человечества все увеличивается и меняет химическую картину окружающей нас природы.

В истории отдельных элементов она начинает все более и более чувствоваться, например в истории самородного железа. Количество свободного железа и его сплавов все более и более увеличиваются. С 1846 по 1900 г. человек выделил  $8,7 \cdot 10^8$  т железа (по Нейманну, 1904), с 1900 по 1907 г. эта добыча достигает уже  $3,4 \cdot 10^8$  т, т.е. за 7 лет только вдвое меньше, чем за 54 предыдущих года. Рост добычи все увеличивался, и за 9 лет – с 1911 по 1919 г. – достиг уже  $6,3 \cdot 10^8$  т. Общее количество железа, превращенного человечеством в свободное состояние, по исчислению Фохта, достигает  $2,4 \cdot 10^9$  т чугуна. Оно во всяком случае сравнимо, а вероятно, и превышает количество самородного железа, выделенного в природе в течение миллионов лет обычными геологическими процессами.

**231.** Изменение самородных элементов, неустойчивых при обычных условиях биосферы, играет большую роль в ее химии. В этом отношении, выделяя свободные элементы, человек тоже влияет на земные процессы. Если бы он не поддерживал постоянно выделенные им тела, они давно бы превратились в устойчивые в биосфере формы, например железо – в дисперсные или кристаллические гидраты окиси железа.

Для самородных элементов в биосфере идут химические реакции окисления за счет свободного кислорода воздуха и водных растворов, образование карбонатов, поглощающих углекислоту, и гидратов. Мы увидим в истории этих тел, что все они теснейшим образом связаны с живым веществом.

*Это реакции их выветривания.*

Но те же самородные элементы, образовавшиеся на земной поверхности, в более глубоких слоях земной коры, куда они попадают под влиянием геологических процессов, превращаются в новые тела – металлы, главным образом в сернистые соединения.

Эти реакции *метаморфизма*, которые должны всегда резко отличаться от явлений выветривания.

**232.** Все эти явления идут в природе очень интенсивно в связи с постоянно наблюдаемым раздроблением самородных элементов, нахождением их в виде мельчайшей пыли.

Процессы механического истирания играют огромную роль, в этих случаях окисляются и входят в химические соединения самородные элементы, иначе стойкие и неизменные.

Так, окисляются и переходят в новые формы не только металлы, но и такие вещества, как сера или графит, казалось совсем неизменные в условиях биосферы, а графит – стойкий и в глубинных оболочках земной коры.

В реакциях раздробления большую роль играет живое вещество.

Реакции выветривания и метаморфизма, переводя самородные элементы в новые тела, постоянно уменьшают их количество. Однако, несмотря на это, есть участки нашей планеты, где самородные элементы составляют главную часть ее вещества.

Так, в земной коре газообразные оболочки – тропосфера и стратосфера (§ 32) – состоят почти нацело из самородных элементов.

Обычно считают, что самые глубокие части земного ядра тоже состоят из самородных элементов.

Несомненно, такое строение планеты не является случайностью, хотя объяснить его мы сейчас вполне не можем.

**233. Литература.** О самородных элементах общие указания: *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 114 и сл., 740 и сл., 778 [Избр. соч., II, 1955, с. 26 и сл.; III, 1959, с. 361].

О деятельности человека – там же. Новые данные: *F. Beyschlag, P. Krusch, J. Vogt*. Die Lagerstätten d. nutzbaren Mineralien u. Gesteine, I, Stuttg., 1914; II, Stuttg., 1921.

О значении живого вещества: *W. Vernadsky*. La géochimie. P., 1924 [Избр. соч., I, 1954].

## **2. Группа первая.**

### **Газообразные самородные элементы**

#### *1) Общие замечания*

**234.** Газообразные элементы играют в природе исключительно важную роль благодаря своей легкой подвижности, легкости проникновения в мельчайшие поры, большой растворимости в воде, большой химической активности сравнительно с равным объемом твердых и жидких элементов.

При изучении химии земной коры мы на каждом шагу видим влияние таких свободных элементов, как *кислород, озон, азот*. Ясным становится огромное значение *водорода, гелия, радиоактивных эманаций*.

Особенно сильно влияние кислорода, определяющего всю химическую историю поверхностных слоев земной коры, поддерживающего и определяющего жизнь биосферы и создаваемого исключительно жизненными процессами, вызывающего многочисленные реакции окисления.

Открытие существования на земле свободного кислорода в конце XVIII столетия (1775–1777) было поворотным пунктом всей истории химии, геологии и минералогии. Оно было сделано независимо шведским ученым Шееле, французом Лавуазье и англичанином Пристли<sup>1</sup>. Его значение было сейчас же учтено, и сознание факта его существования проникает незаметно для нас все наше мировоззрение.

Гораздо медленнее проникло в сознание значение свободного *азота* в химии земной коры. Его количество еще больше количества кислорода; он был открыт в конце XVIII столетия Резерфордом, его распространение было выяснено теми же учеными, которые открыли кислород, но только во второй половине XIX столетия стало ясным его химическое значение в земных процессах. Он строит живое вещество, и его влияние в значительной мере сказывается в соединениях, так или иначе генетически связанных с явлениями жизни.

В XIX веке – во второй его половине – начало сознаваться значение *озона* – газа, отмеченного в XVIII веке, но природа которого впервые была понята оригинальным швейцарским химиком – мыслителем Шёнбейном (С. Schönbein, 1799–1868). Лишь сейчас начинает выясняться все его значение в механизме земной коры.

В XX столетии мы начинаем впервые уяснять значение *водорода, гелия и эманацій радия и тория*, встречаемых в столь малых количествах, что они казались совершенно не стоящими внимания в общей схеме химии земной коры. Едва ли окажутся ошибочными наши современные представления об исключительном их в ней значении, вопреки весовому малому их проценту в ее химическом составе.

Для каждого газообразного элемента в зависимости от его молекулярной структуры наблюдаются различные разности, которые могут рассматриваться как различные минеральные тела – разные минералы. Химические свойства и значение этих разностей в земной коре может быть резко иным по сравнению с обычной формой газа. Таково, например, положение озона  $O_3$  по сравнению с обычным кислородом  $O_2$  (§ 245).

Кроме озона, значение других разностей не выяснено; существуют молекулы  $O_4$  и  $O_6$ , может быть особые молекулы азота и благородных газов. Дальнейшие работы выяснят этот вопрос.

**235.** Главная масса газов сосредоточивается в земной газообразной оболочке – в *атмосфере*, в которой неизбежно – по характеру газов – собираются все газообразные продукты, образующиеся вне земной поверхности или на нее попадающие.

Мы будем, однако, отличать газы, *постоянно находящиеся в атмосфере* в подвижном динамическом равновесии, почти неизменном по среднему химическому составу, и газы, попадающие в атмосферу временами и случайно.

---

<sup>1</sup> Кислород, несомненно, отмечался в научной работе в XVI–XVIII столетиях, но его значение не было понято. Отдельные ученые, как Майо, в XVII столетии ясно это представляли.

В этом последнем случае их история менее связана с атмосферой и должна быть рассматриваема отдельно.

Количество элементов, наблюдаемых в земной коре в газообразном состоянии, с точностью не известно, так как в магматических возгонах<sup>1</sup> есть признаки испарения в газообразном состоянии некоторых элементов, известных нам обычно в жидком или твердом состоянии. Эти металлические эманации изучены так мало, что пока мы можем почти не принимать их во внимание.

Сейчас по крайней мере 16 химических элементов установлены в земной коре в газообразном состоянии: Н, Не, N, O, F, Ne, S, Cl, Ar, Se, Br?, Ag?, J, Xe, Hg, Rn.

Принимая во внимание указания § 227 и сл., только 12–14 из них будут являться в виде отдельных минералов.

Можно разбить эти газы на три подгруппы:

1-я подгруппа: газообразные элементы воздуха;

2-я подгруппа: газообразные элементы глубоких частей земной коры:

3-я подгруппа: газообразные элементы, связанные с радиоактивным распадом.

Я остановлюсь здесь только на первых двух подгруппах, а третьей подгруппы коснусь при изучении радиоактивных минералов.

## *2) Подгруппа первая. Газообразные элементы воздуха*

**Воздух: Азот. Кислород. Аргон. Неон. Ксенон.  
Криптон. Озон**

**236. Общие указания.** Как мы уже видели (§ 24–26, 32), в атмосфере возможно различить несколько различных по химическому составу оболочек.

Нам наиболее известны ближайшие к нам слои тропосферы, и только по отношению к ним мы имеем достаточные количественные определения состава. Состав более высоких слоев – стратосферы – в значительной мере гипотетичен, частью основан на экстраполяциях, логически всегда не очень надежных.

Для тропосферы, принимая во внимание и более редкие, постоянно в ней находящиеся самородные элементы, мы имеем следующий химический состав [см. таблицу<sup>2</sup>].

**Состав тропосферы**

Элементы	% по весу	% по объему	В метрических тоннах
N	75,5	78,05	$4,5 \cdot 10^{15}$
O	23,2	21,00	$1,39 \cdot 10^{15}$
Ar	1,29	0,93	$7,74 \cdot 10^{13}$
Ne	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
Kr	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^9$
Xe	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^8$

<sup>1</sup> Особенно в бескислородных глубоких частях земной коры.

<sup>2</sup> Для благородных газов приняты во внимание новые данные Мурё и Лепана (1923).

Из этой таблицы ясно то колоссальное количество самородных газообразных элементов, которое собрано в атмосфере.

Химически атмосфера характеризуется как собрание газообразных элементов. Кроме указанных, в ней в ничтожных количествах всегда находятся гелий (§ 251) и водород (§ 247), а из газообразных соединений – углекислота и вода; колеблющееся количество последней – не меньше 1% в среднем.

*Взятая в целом, атмосфера составлена из самородных элементов.*

**237.** Чрезвычайно характерно постоянство отношений между составными частями атмосферы. Оно было установлено в конце XVIII столетия лордом Кавендишем. Эти отношения в среднем колеблются не больше, чем состав минералов, который мы выражаем в виде стехиометрических формул. Некоторое время состав атмосферы представляли в виде соединения  $N_4O$ , довольно хорошо отвечающего данным анализа.

Для воздуха открытых мест, где есть свободная возможность движения газов, колебания в составе его из самых различных мест земного шара в разное время выражаются, например, по опытам Ледюка, в пределах: процент O – от 23,11 до 23,23% по весу.

По объему колебания происходят в пределах 20,9–21,0%.

Временные колебания большего размера наблюдаются для кислорода в замкнутых пространствах – в пещерах, в областях, богатых гниющими органическими телами и т.п., но эти небольшие отклонения от среднего состава совершенно исчезают при сравнении с огромными областями постоянного состава, образующими воздушный океан.

В пределах тропосферы не наблюдается сколько-нибудь значительного колебания состава и с высотой. Даже на высоте 15 км – следовательно, может быть, за пределами тропосферы – получаются те же числа; так, по Кальете и Ледюку (1896) состав воздуха на этой высоте выражается (по объему):

O	20,79%
N	78,27%
Ar	0,94%

Состав стратосферы должен быть иной, – количество кислорода в ней должно довольно быстро уменьшаться.

Для *тропосферы*, взятой в целом, состав, указанный в § 236, является таким образом почти неизменным.

**238.** Эта неизменность состава отвечает динамическому равновесию. Количество поглощаемых из атмосферы и выделяющихся в нее газов является почти неизменным, причем эта неизменность сохраняется для каждой ее составной части.

В земной коре существует аппарат, регулирующий состав атмосферы; в него входят всякая *природная вода и живое вещество*. На первом месте таким регулирующим аппаратом является Мировой океан – гидросфера, значение которого стало ясным после работ французского ученого Шлэзинга в 1874 и следующих годах (J.T. Schloesing, 1824–1919).

Вода растворяет газы воздуха, и огромное количество газов атмосферы находится в растворе во всякой природной воде.

Вода растворяет кислород больше азота, и потому при растворении воздуха вода обогащается кислородом по сравнению с воздухом. Это имеет ог-

ромное значение во всех химических и биологических процессах земли. Природная вода биосферы в океане, в реках, в падающих осадках всегда является окисляющей средой, обогащенной кислородом. Это обогащение довольно значительно, как это видно из следующих чисел объемного процента кислорода по отношению к азоту при 0 °С:

Воздух	21%
Пресная вода	34,6
Соленая вода (15‰ NaCl)	35,7
» » (30‰ NaCl)	35,8

Океан весь пропитан воздухом, растворенными газами – самородными элементами. Это растворение начинается с поверхности; отсюда газы доходят до самых больших нам известных глубин. Впервые такой характер происхождения газов морской воды был указан Эмэ (G. Aimé, 1813–1846) в 1843 г. и окончательно установлен Якобсеном (O. Jacobsen, 1873).

В связи со свойствами воды равновесие в океане устанавливается медленно. Морские течения различаются по количеству растворенных в них газов; области, обедненные кислородом, медленно восстанавливают нормальное его количество. Поэтому отдельные участки океана отличаются в этом отношении друг от друга больше, чем участки атмосферы.

Общее количество кислорода, находящегося в океане, огромно, хотя, несомненно, значительно меньше его количества в тропосфере. Оно приблизительно в 100 раз меньше (около  $1,2-1,6 \cdot 10^{13}$  метрических тонн). Море то выделяет кислород в атмосферу, то его из нее поглощает, в зависимости от температуры, от солености, от парциального давления кислорода в воздухе, от развития жизни в окружающей среде.

**239.** Атмосфера проникает во все рыхлые породы земной поверхности, но состав ее быстро меняется по мере углубления, отдаления от земной поверхности.

Общее количество газов, проникающих в воды и осадочные породы, едва ли превышает количество, сосредоточенное в атмосфере.

Для этих газов, проникающих в воды суши и в горные породы, характерно быстрое уменьшение кислорода с глубиной. Воды, подымающиеся из глубин, – минеральные и артезианские источники – уже совершенно его не заключают; в связи с этим эти воды обладают совершенно другими химическими свойствами.

Химические процессы, идущие в областях, содержащих свободный кислород, и в областях нижележащих, резко различны, и *граница свободного кислорода* играет большую роль в химии земной коры.

Ее существование тесно связано со своеобразным происхождением свободного кислорода в земной коре.

**240. Свободный кислород.** Свободный кислород в земной коре образуется исключительно жизненными процессами. Он выделяется в окружающую среду зелеными хлорофильными организмами, которые под влиянием света разлагают углекислоту, воду, нитраты и выделяют свободный кислород.

Это выделение прекращается там, где отсутствует жизнь хлорофильных организмов, т.е. куда не проникает солнечный луч.

Таким образом, выделение свободного кислорода есть исключительно *поверхностный процесс* в земной коре. На поверхности, в местах обилия зеленой растительности, наблюдается обогащение окружающей среды кислородом; так, им иногда исключительно богаты верхние слои океанической воды, богатые не видимым глазу растительным планктоном. Кислород в водных бассейнах в солнечные дни в местах, богатых водными высшими растениями или зелеными водорослями, выделяется в виде мелких и крупных пузырей, в чистом, свободном состоянии. Это единственные концентрации кислорода в земной коре. Помимо такого скопления кислородных пузырей, очень часто наблюдается в солнечные дни в областях, богатых зелеными растениями (планктоном), обогащение воды кислородом, например весной в Балтийском море – до 50 м глубины. Ниже области нахождения этих организмов количество кислорода понемногу все больше уменьшается, так как он расходуется на поддержание жизни организмов, на процессы, связанные с медленным окислением скопившихся органических веществ – остатков организмов, на другие реакции окисления.

Ниже кислородной поверхности он нацело исчезает и в газах преобладает азот, богатый иногда углекислотой.

Глубина кислородной поверхности очень различна. Кое-где она проходит уже на дне океанических бассейнов; однако в огромном большинстве случаев придонная морская вода еще богата кислородом. Обычно эта граница идет глубже, иногда много глубже морского дна; на суше она спускается на 200–300 м от поверхности, иногда опускаясь на километр и редко больше.

*Отсутствие какого бы то ни было другого источника образования свободного кислорода, кроме биохимического, является основной чертой в его истории.* В то же время нам известны тысячи химических реакций, связанных с его поглощением.

Наблюдаемое постоянство в его содержании в тропосфере и в океане указывает на существование известного установившегося равновесия. Жизнь производит количество кислорода, покрывающее все его потери, связанные с процессами окисления.

В более глубоких слоях земной коры, в метаморфической оболочке, многие из образовавшихся кислородных соединений разлагаются, переходя в соединения, лишенные кислорода или бедные ими; очевидно, здесь должно идти вновь выделение кислорода чисто химическим путем, но констатировать его существование мы пока не могли, и, по-видимому, он поглощается (может быть, органическими веществами), не доходя до земной поверхности<sup>1</sup>.

Так как свободный кислород не образуется на земной поверхности никакими другими процессами, кроме явлений жизни, и не проникает на землю из земных глубин, то, очевидно, весь кислород атмосферы в конце концов проходит (т.е. генетически связан) через живое вещество. Его количество ( $1,2 \cdot 10^{15}$  т) дает мерку химического значения живого вещества. Мы не мо-

<sup>1</sup> Новые наблюдения Мурё и Лепапа (С. Mougeu et A. Leparre, 1924) указывают на нахождение иногда небольших его количеств в ювенильных (?) или фреатических газах минеральных источников.

жем пока установить количество кислорода, ежегодно образуемого жизнью, — оно, несомненно, очень велико<sup>1</sup>.

**241. Свободный азот.** Он является по сравнению с кислородом исключительно инертным газом. Однако его значение в земной коре едва ли меньше кислорода, так как без него жизнь была бы невозможна. Свободный азот является в конце концов источником всего азота организмов.

Азот постоянно — в отличие от кислорода — приходит в земную атмосферу из глубоких частей земной коры. Он является важной составной частью газов вулканов, и каждое вулканическое извержение выбрасывает его огромные количества. Десятки тысяч минеральных источников непрерывно миллионы лет выделяют газы, в которых преобладающую часть (часто более 90% по весу) составляет азот. Во многих местах известны газовые струи, состоящие из почти чистого азота, содержащего всегда благородные газы (§ 243).

Помимо этих выделений, несомненно, азот в виде незаметных испарений всюду и непрерывно проникает в земную кору, в биосферу.

Он находится в порых, а может быть в какой-то форме более тесного смешения («окклюзии»), во всех изверженных породах, как вулканических, так и глубинных. Количество азота здесь значительно меньше, чем в газах вулканов, минеральных источников, газовых струй, но все же достигает многих объемных процентов. При разрушении (выветривании) горных пород этот газ непрерывно вливается в атмосферу.

Азот отличается чрезвычайной инертностью в термодинамических условиях земной поверхности. Обычно он не входит в соединения; они образуются только под влиянием тихих электрических разрядов, во время гроз, с одной стороны, и живого вещества, с другой. Очень возможно, что оно происходит в слабой степени и при некоторых других процессах, например при испарении воды — должно быть, под влиянием озона или перекиси водорода. В конце концов эти процессы, в отдельности ничтожные, могут дать заметные количества соединений азота.

При этом азот дает  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  (и соответственно азотисто-кислые и азотно-кислые соли аммония) и сложные азотные органические соединения, строящие тела организмов.

Процесс «фиксации азота» организмами является главным процессом извлечения свободного азота из атмосферы. Он производится, с одной стороны, бактериями почвы и вод, роль которых была впервые выяснена С.Н. Виноградским, и, с другой стороны, зелеными растениями (например, некоторыми водорослями). По-видимому, способность переводить свободный азот в соединения более распространена среди организмов, чем это недавно думали; ею обладают и некоторые грибы, одноклеточные зеленые водоросли, многие бактерии в симбиозе с высшими организмами, например бактерии клубеньков *Rhizobium* (бобовых) и других растений, производящие этим путем огромную химическую работу на земной поверхности.

Азот окисляется в азотистую и азотную кислоту жизнедеятельностью разных типов организмов. С.Н. Виноградский впервые доказал это явление для аэробных бактерий (каков, например, *Clostridium*). Бейеринк позже ука-

<sup>1</sup> См. дополнения.

зал на существование анаэробных бактерий, как *Azotobacter*, производящих ту же работу.

Этим путем огромные количества азота выводятся из атмосферы и собираются в остатках организмов, образуя в конце концов разнообразные, плохо изученные азотные минералы<sup>1</sup>, значительная часть которых является фреатическими образованиями, хотя источник их азота находится в тропосфере; их азот фиксирован живыми организмами.

**242.** В биосфере происходит не только фиксация азота, но и многочисленные его выделения. Этот вадозный азот образуется тоже биохимическим путем, под влиянием низших организмов – бактерий, разлагающих сложные азотные соединения организмов, азотнокислые и аммиачные тела. Эти бактерии находятся всюду – в почвах, в грязях, в водах, в планктоне.

Иногда на поверхности океанов такая денитрификация идет так интенсивно, что получаются слои воды, пересыщенные азотом.

Таким образом, часть азота, поглощенного живыми телами и захваченного ими из аммиачных и кислородных соединений, частью происшедших помимо жизни, возвращается назад в тропосферу, во вместилище свободного азота. Надо иметь в виду, что огромная часть селитр и аммиачных соединений азота почти немедленно захватывается жизнью и переводится в сложные азотные органические соединения и только незначительная откладывается в виде минералов и выходит из тропосферы. Азот, вошедший в живое вещество, в значительной мере в нем сохраняется, переходя непрерывно из одного организма в другой, и только небольшая его часть выходит из тропосферы в виде безжизненных органических соединений – остатков живой материи.

Однако количество свободного азота в тропосфере, по-видимому, не меняется и остается неизменным. Надо думать, что приток его из более глубоких слоев Земли (фреатический и ювенильный азот) или вышеуказанное образование вадозного азота компенсируются фиксацией азота жизнью и образованием азотных минералов.

В истории обоих главных газов атмосферы есть, таким образом, общие черты, но и большие различия.

Общим является *решающее значение живого вещества* – оно определяет их историю. Но в то самое время, как живое вещество выделяет свободный кислород, разлагая кислородные соединения, идущие из более глубоких слоев земной коры, оно выводит азот из тропосферы, переводя его в азотные соединения, тогда как из глубоких слоев земной коры идет постоянный ток самородного азота.

**243. Благородные газы.** Азот, приходящий из глубоких слоев земной коры, лишенный кислорода, всегда сопровождается благородными газами – *аргоном, неоном, криптоном и ксеноном.*

Благородные газы химически неизменны; однако они не остаются безразличными в химических процессах, идущих в земной коре; они, например, растворимы в воде; аргон растворим в воде приблизительно в  $2\frac{1}{2}$  раза больше, чем азот. Он находится во всякой воде, в дожде, в пресных и соленых бассейнах.

---

<sup>1</sup> Например, селитры, азотные соединения нефтей, каменные угли.

Уже благодаря этому взаимные отношения между количествами благородных газов и другими газами, в частности азотом, не остаются неизменными. Эти отношения меняются еще более в связи с тем, что азот, как мы видели, химически не вполне инертен.

Однако эти изменения не так значительны, и в общем правы Мурё и Лепап, которые указывают, что количества азота, аргона и его спутников в газах, выделяемых в источниках и в газовых струях, отвечают тем их отношениям, какие наблюдаются в атмосфере. Они думают, что эти отношения извечны и отвечают тем, которые существовали в прежние космические стадии Земли. Однако то же явление может быть объяснено представлением (высказанным Алленом и Цисом), что эти газы, приходящие из более глубоких слоев литосферы, в действительности атмосферного происхождения. Такая циркуляция, несомненно, должна происходить; глубокие части земного шара вообще слабо отражаются в земных реакциях.

Малое количество азота в газах изверженных пород и почти полное отсутствие в них благородных газов тоже говорят за атмосферное происхождение, по крайней мере, большей их части.

Наблюдаемые колебания видны из следующих чисел Мурё и Лепапа (1923) для газов минеральных источников. Принимая Ar/N в воздухе равным единице, среднее для Ar/N минеральных источников (104 источника) – 1,18. Наибольшие колебания найдены в углекислых струях, где эти числа колеблются между 0,26 и 3,39. За эти пределы не выходят колебания для каменноугольных газов (0,82–1,72, по Мурё и Лепапу), для нефтяных газов (0,29–1,68, по их же наблюдениям).

Для вулканических газов Катмаи в Аляске отношение Ar к Ar + N равно (по объему) 0,0125, тогда как для воздуха оно равно 0,0118 (Аллен и Цис). Числа Шеферда для Килауэа дают большие колебания (0,013–0,139). Любопытно, что этот последний не всегда мог находить благородные газы в вулканических газах. Возможно, что в газах вулканов их иногда нет.

Колебания между Kr/Ar и Xe/Ar газов источников, выраженных по отношению к Kr/Ar и Xe/Ar воздуха, по-видимому, также существуют, хотя они и много меньше. Мурё и Лепап, которые дают эти числа, указывают, что они почти постоянны. Принимая, например, Kr/Ar воздуха равным 1, Kr/Ar источников (19) колеблется от 1,1 до 1,8<sup>1</sup>. Любопытно превышение криптона, как будто указывающее на какое-то поглощение аргона в телах литосферы. То же самое наблюдается и для ксенона.

Для окончательного решения надо ждать новых измерений, которых до сих пор очень мало.

Несомненно, что эти газы находятся во всех минеральных источниках, во всех газовых струях, какие известны в земной коре.

Количества благородных газов, этим путем входящих (или возвращающихся) в земную атмосферу, очень велики. Они меняются для разных минеральных источников, но некоторые дают в год большие их количества, например источник Сент-Жозеф, Ла-Алиседа –  $7,5 \cdot 10^5$  л в год, Шуази Ла-Бурбуль –  $30,48 \cdot 10^5$  л (Мурё и Лепап); это максимальные числа.

---

<sup>1</sup> Аргон указывается в газах и в веществе организмов (дрожжи). Нет полной уверенности, что он не играет роли в биохимических процессах.

Чрезвычайно характерно, что благородные газы только в исключительных случаях указываются в порых и в виде растворов в минералах. К сожалению, не выяснено еще, не является ли это явление кажущимся, связанным с малым количеством наблюдений. Если, действительно, они не захватываются, например, при выкристаллизации минералов из магм, это указывало бы на бедность ими магмы или на их отсутствие в газообразном состоянии в магматической оболочке. Этому не противоречат и приведенные выше наблюдения Шеферда.

**244.** Были указания на нахождение относительно больших количеств криптона в стратосфере. Однако более тщательное исследование спектров северных сияний дало иное толкование линиям, относившимся к криптону, — это оказались линии азота, может быть гелия.

Есть указания Д. Томсона (J.J. Thomson, 1922) на нахождение в атмосфере ничтожных количеств (даже по сравнению с ксеноном, § 236) молекул, близких к  $\text{Xe}_2$  и  $\text{Kr}_2$ ; однако и эти указания не могут считаться твердо установленными.

В связи с огромными успехами физического изучения состава газовых смесей был поставлен вопрос о нахождении в атмосфере других благородных газов, кроме  $\text{Xe}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Ar}$  [а также радона (радиевой эманации) и гелия].

Можно считать установленным, что газов тяжелее ксенона не может быть в тропосфере в количествах, больших  $1 \cdot 10^{-15}$ – $2 \cdot 10^{-16}\%$  по объему. Этот вывод получен Астоном (F. Aston, 1923) исследованием не сгущаемых в жидкость остатков от огромных количеств воздуха.

Однако этот вывод не может быть распространяем на стратосферу. Но прямых доказательств и здесь нет. Долгое время указывали на нахождение в спектре северных сияний и небесного свода зеленой линии 5577,35 (по Н. Вавсоку, 1923) как на указание существования в стратосфере неизвестного газа, но, может быть, она принадлежит азоту, атомы которого существуют в высоких слоях атмосферы (Вегард, 1924)<sup>1</sup>.

**245. Озон.** В воздухе всегда находится небольшое количество во многом загадочного газа — озона  $\text{O}_3$ .

Несомненно, это не простой полимер кислорода, каким являются, например, молекулы  $\text{O}_6$ , которые, как показал Д. Томсон, находятся в ничтожном количестве во всяком объеме кислорода тропосферы.

Свойства озона во многом отличны от кислорода, и он играет огромную роль в экономии природы. Он был замечен давно по характерному его запаху, который получался при электризации тел, но его строение, его состав был впервые установлен только в 1840 г. оригинальным и глубоким швейцарским ученым Х.Ф. Шёнбейном. Долгое время его знали только в смеси с кислородом. Озон в чистом виде узан относительно недавно, в начале XX столетия. В тропосфере и в стратосфере он находится в виде ничтожной примеси; едва ли когда количество озона в тропосфере превышает  $2,2 \cdot 10^{-4}\%$  по весу.

<sup>1</sup> Это, однако, не может еще считаться доказанным. Несомненно, тело, ее дающее, является важной составной частью стратосферы, так как цвет темного небесного свода, ее дающий, однороден оптически — зеленый. По Вегарду (L. Vegard, 1923), это частицы азота, приближающиеся по размерам к атому; по Мак-Леннану (J. Mac Lennan, 1925), линия азота — триплет — не совпадает с 5577,35 и принадлежит кислороду (может быть гелию).

Главные его количества сосредоточены в стратосфере, и это его нахождение составляет очень характерную и важную черту механизма земной коры. Без озона – без оболочки высокой стратосферы, его содержащей, – жизнь на Земле была бы невозможна.

Озон образуется в стратосфере из кислорода под влиянием ультрафиолетовых лучей Солнца определенной длины волны, и он же их задерживает и не пропускает в нижние слои атмосферы. Это те лучи, длины 1600 – 1800 Å, которые уничтожают и разрушают все живое<sup>1</sup>.

По-видимому (F. Lindemann a. G. Dobson, 1923), и количество его увеличивается в верхних слоях стратосферы, выше 60 км.

Общее количество озона в атмосфере равняется его слою над всей поверхностью Земли, равному 3 мм (С. Fabry et H. Buisson, 1922). Но роль этого ничтожного слоя, как видим, огромна; им определяется существование биосферы.

В тропосфере количество его сильно колеблется в зависимости от атмосферных условий и времен года<sup>2</sup>. Он постоянно разрушается в нижних слоях атмосферы, так как является сильным окислителем.

Озон образуется в тропосфере во время гроз и других электрических разрядов, вулканических извержений и в целом ряде разнообразных физико-химических процессов, по-видимому связанных с выделением ионов. Он был констатирован в воздухе градириень, около водопадов, в областях морского прибойя.

Всюду, где в природе скопляются легкоокисляемые вещества, он быстро исчезает. Поэтому его мало в воздухе городов, болот и т.п.

По-видимому, озон находится иногда в минеральных источниках, где его присутствие было доказано Назини и Порлецца. Его нахождение здесь обычно не учитывается.

Способ образования озона до сих пор неясен. Очень вероятно, что он образуется не из O<sub>2</sub>, а связан, как думает Грефенберг, с присутствием гидроксильных ионов НО', т.е. он получается при распадении воды.

Между озоном и кислородом химические различия очень велики, и при его исчезновении едва ли образуется свободный кислород, – его атомы входят во вновь образованные окисленные соединения.

В связи с этим огромна роль озона во всех реакциях окисления как в биосфере, так и во всей атмосфере.

Не исключена возможность образования озона и в глубоких частях литосферы, но прямых указаний этого мы не имеем.

**246. Литература.** О газах воздуха см. общую сводку и литературу: В. Вернадский. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1908–1914, с. 600 и сл., 772, 780 [Избр. соч., II, 1955, с. 388; III, 1959, с. 368].

Из более новых и не указанных там работ:

Для азота и кислорода: А. Wegener. Thermodynamik d. Atmosphere, Lpz., 1912; F. Benedikt. The composition of atmosphere, Wash., 1912.

<sup>1</sup> Другие ультрафиолетовые лучи превращают озон в кислород.

<sup>2</sup> Его меньше утром, чем вечером. В средней России (Москва) наибольшее количество его находится поздней зимой (февраль и март), наименьшее – летом (июль) (Э.Б. Шене, 1877).

Для благородных газов: *C. Moureu*. Journ. chim. phys., II, P., 1913; *G. Moureu et A. Lepape*. Ann. Mines, (11), 5, P., 1914; *E. Shepherd*. Bull. of Hawaiian Observatory, H., 1921; *E. Allen*. Journ. Franklin Institute, 193, 1922; *E. Allen a. E. Zies*. National Geogr. Society, Katmai Series, 2, Wash., 1923; *C. Moureu*. Transact. Chem. Soc., 123, Lond., 1923; *C. Moureu et A. Lepape*. Ann. Inst. Hydrolog., 1, P., 1923; *F. Aston*. Proc. Roy. Soc., 103, Lond., 1923, с. 462.

Для озона: *J. Pring*. Proc. Roy. Soc., A., 90, Lond., 1914; *Fabry et Buisson*. Journ. pphys., P., 1921; *E. Lindemann a. G. Dobson*. Proc. Roy. Soc., 102, Lond., 1923.

Для истории кислорода см. *B. Вернадский*. Очерки геохимии, Л., 1927 [Избр. соч., I, 1954]; *A. Day*. Some causes of volcanic activity. Phil., 1924 (Franklin Institute); *T. Jaggard*. Amer. Journ. Sci. (4), 44, N.H., 1917.

### 3) Подгруппа вторая.

#### *Газообразные элементы глубоких частей земной коры*

#### Водород

**247.** История водорода. До сих пор значение нахождения свободного водорода на нашей планете не является для нас ясным. Это связано с тем, что мы не видим значительных его скоплений в окружающей нас среде. Он сосредоточен в высоких частях стратосферы, недоступных нашему непосредственному изучению; образуется и собирается в глубоких частях метаморфической оболочки, в магмосфере.

Если бы мы имели возможность изучить не химию тонкой поверхностной пленки нашей планеты – земной коры, а химию Земли, значение водорода выявилось бы нам иначе, чем оно представляется в данный момент. Мы бы и здесь встретились с исключительным положением этого элемента. Это, впрочем, видно и в истории земной коры благодаря роли, какую играют в ней водородные минералы, в частности вода.

В строении космоса – в звездах и в туманностях, в частности в строении Солнца, – значение свободного водорода огромно. Едва ли можно сомневаться, что это значение является отражением его положения в системе химических элементов, того участия, какое имеют его атомы, их ядра, в строении всех химических элементов.

Новые работы Рёзерфорда и его учеников (1921) делают чрезвычайно вероятным синтез атомов водорода на Земле благодаря разрушению атомов других элементов. В этой области мы пока находимся лишь в среде гипотез и экстраполяций.

Нельзя не отметить, что значение водорода еще более увеличивается благодаря его свойствам. Легкость его атомов делает возможным обмен вещества Земли с космическими пространствами. Огромная, исключительная их теплоемкость делает пары горячего водорода могучими агентами плавления охватываемых ими тел (Daly, 1913).

Мы знаем до сих пор на Земле только молекулы водорода  $H_2$ . Но теоретически вероятно нахождение в земной коре молекул  $H_3$  (например под влиянием

янием электрических разрядов), свойства которых иные, чем свойства обыкновенного водорода<sup>1</sup>.

**248.** В земной коре главная масса его находится рассеянной в микроскопических порах и в пустотах изверженных пород. Мы знаем, что порошки многих пород частью при нагревании, частью в безвоздушном пространстве выделяют газы, объем которых во много раз превышает объем взятых для опыта порошков. Часть этих газов в опытах с нагреванием образуется при реакциях, идущих во время нагревания (например при распадении воды), но часть находится в готовом состоянии в твердой породе. Это те же газы, которые наблюдаются во время вулканических извержений и которые выделяются, когда изверженные породы начинают вновь плавиться в глубоких частях Земли (когда они попадают в участки земной коры с высокой температурой). И лавы, и интрузивные породы захватывают в микроскопических порах эти газы. Это будут  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  и т.д.

Количество водорода в газах твердых пород доходит до 36–88%. При механическом разрушении таких пород на земной поверхности некоторое количество водорода может этим путем попадать в атмосферу.

Он попадает в нее и при вулканических извержениях; он найден в метановых струях, в газах, сопровождающих нефть, залежи бурого и каменного угля. Здесь он образуется в связи с явлениями метаморфизма остатков живого вещества. Загадочно происхождение водородных струй, встреченных в месторождениях каменной соли, богатой солями калия (например, в Стассфурте). Может быть, оно связано с неизвестными нам процессами радиоактивного распада. Во время вулканических извержений выделяются огромные количества водорода, который иногда составляет в исключительных случаях несколько десятков процентов по объему газов вулканов (22,3% Мон-Пеле на Мартинике, 1902, по Г. Муассану). Обычно его количество не превышает немногих процентов (3% Везувий, 1906). Встречаются водородно-углекислые струи в вулканических источниках (Námafjall в Исландии – 54% водорода, по Т. Торкельсону). В грязевых сопках тоже наблюдаются водородные газовые струи (85,74% H, по Сильвестри, около Джирдженти).

Водород образуется и путем гниения остатков организмов под влиянием микроорганизмов, например при разложении белковых тел жизнедеятельностью *Proteus vulgaris* и др., клетчатки – *Bacillus ferment. cellulosaе*. Эти незначительные, на первый взгляд, процессы не могут быть пренебрегаемы в их массовом геологическом эффекте в течение времени.

**249.** Благодаря этому свободный водород всегда находится в тропосфере, где он был найден А. Готье. Измерения Котса и Клода указывают, что по объему его количество в воздухе достигает от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-5}\%$ . По Готье, воздух над океаном более богат водородом.

Эти небольшие дроби отвечают многим десяткам или сотням миллионов тонн – числам порядка  $10^7$  или  $10^8$  т водорода, находящегося в каждый данный момент в земной атмосфере.

Можно думать, что водород только проходит тропосферу и постепенно достигает высоких слоев, где на высоте около 100 км он является ее господствующей составной частью. Доказательства его нахождения там не прямые:

---

<sup>1</sup> Левин (1923) допускает их существование в верхних слоях стратосферы.

с одной стороны, теоретически из газовой смеси состава атмосферы водород должен собираться в этих областях, с другой – изучение звуковых и оптических явлений атмосферы указывает на нахождение здесь газов, отличных от газов тропосферы, и, в частности, на нахождение водорода (спектр).

Очень вероятно, что водород верхних частей стратосферы уходит в небесные пространства, но также вероятно и вхождение его молекул из небесных областей в сферу притяжения Земли.

В тропосфере и вблизи нее водород окисляется под влиянием озона, тихих электрических разрядов. В почвах водород окисляется в воду под влиянием автотрофных бактерий, например *Bacillus oligocarbohilus*<sup>1</sup>.

**250. Литература.** О водороде: *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, 1914, с. 666, 775 [Избр. соч., II, 1955, с. 450; III, 1959, с. 368].

О водороде в космосе: *А. Ферсман*. Химические элементы земли и космоса, Пг., 1923.

О верхних слоях, атмосферы: *В. Вернадский*. I. с., I, 1914, с. 543 (литература) [Избр. соч., II, 1955, с. 396 и сл.];

О газах в породах: *В. Вернадский*. I. с., I, 1914, с. 136 (литература). См. еще *R. Daly*. Igneous rocks, N.Y., 1914, с. 278; *E. Czakó*. Beiträge z. Kenntniss. d. natürl. Gasauström., Karlsr., 1913; *E. Rutherford* a. *Chadwick*. Proc. Roy. Soc., 1921; *E. Rutherford*. Report Brit. Assoc., Lond., 1923.

## Гелий

**251. История гелия.** Гелий – легкий, подвижный, бесцветный газ, постоянно на Земле образующийся и, должно быть, постоянно из нее уходящий, – представляет для нас загадку, которая далеко не разрешается дальнейшими исследованиями, но только становится более значительной и сложной. Он не дает химических соединений и наблюдается на Земле в свободном состоянии и в слабых водных растворах (может быть также в твердых растворах).

Нахождение гелия на нашей планете стало известным только в 1895 г., когда он был доказан *В. Рамзаем* в клевете, в котором его отметил *Гиллебранд*, но принял за азот. Это открытие произвело огромное впечатление; раньше гелий был известен только на Солнце, где во время затмения 1868 г. *Франкленд*, *Локайр* и *Жанссен* открыли его спектральные линии.

За протекшие 30 лет выяснилось, с одной стороны, огромное распространение гелия на Земле, его широкое нахождение в мироздании и почти равное с водородом участие в строении ядра атомов многих химических элементов.

Огромное значение для понимания роли гелия в земной коре имело открытие *Рамзаем* его выделения при распадении атомов радиоактивных элементов и при превращении в нейтральный атом гелия частиц  $\alpha$ . Частицы  $\alpha$ , выделяемые при радиоактивном распаде элементов ряда урана и тория (и протактиния), оказались атомами гелия, несущими два положительных заряда, теряя которые (погашая их электронами), они переходят в обычные атомы гелия. Таким образом, при распадении одного атома урана образуется по крайней мере 15 атомов гелия, а при разрушении атома тория – 7 атомов

<sup>1</sup> Интересна находка струи водорода (большой «пузырь»?) в дунитовых коренных месторождениях платины (Нижний Тагил).

Новая работа над газами вулканов: *E. Shepherd*. Journ. Geol., 33, Wash., 1925, с. 289.

гелия. Процесс этот растягивается на долгие годы, многие тысячелетия, но идет непрерывно.

Всякий урановый и ториевый минерал является источником гелия. Количество гелия, образуемое этим путем в земной коре, огромно. Так, грамм радия дает в год  $158 \text{ мм}^3$  гелия, урана –  $2,75 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$  гелия, тория –  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$  гелия, урана в равновесии со всеми его продуктами –  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$  гелия.

Имея в виду, что в земной коре находятся, по крайней мере, миллионы миллионов тонн урана и тория (порядка  $10^{13}$ – $10^{14}$  т), ясны огромные массы постоянно выделяемого этим путем газа.

Главная часть этого гелия не уходит в атмосферу, а задерживается урановыми и ториевыми минералами. Исходя из чисел Содди (F. Soddy, 1919) и исчислений тория и урана на Земле, количество гелия, образуемое в ней в год ураном и торием, не меньше нескольких десятков (может быть, сотен) тысяч тонн. По исчислениям Роджерса (G. Rogers, 1921), ежегодно этим путем получают многие миллионы кубических метров гелия – между 8 и 30 млн  $\text{м}^3$ .<sup>1</sup>

**252.** Гелий находится в земной коре в количествах, значительно превышающих те его массы, которые могут образоваться при распадении известных в земной коре атомов урана, тория и происшедших из них элементов (например радия). Уже одни количества его, которые непрерывно выделяются на земную поверхность из газовых струй или минеральных источников, превышают возможные его массы, могущие произойти при распадении урановых и ториевых атомов.

Мы находим гелий во всех газах источников (особенно в азотных струях), в которых его искали. Испробованы сотни источников. Максимальные количества его встречены в источниках Франции (по Мурё и Лепалу):

Нерис (Néris)	33 900 л в год
Сантеней (Sanlenay)	17 845 » » »
Бурбон-Ланси (Bourbon Lancy)	10 020 » » »

Это наибольшие наблюдавшиеся до сих пор количества. Газовые струи источника Сантеней во Франции заключают 10,16% по объему гелия (С. Moureu et A. Lerare, 1912). Еще более богаты им тектонические газовые струи – азотные, азотно-метановые, метановые. В 1907 г. Г. Кади и Д. Макфарлан открыли в богатых азотом газовых струях Канзаса, около Денстера, до 1,84% гелия. Дальнейшие исследования доказали, что в этой области количество гелия может доходить до 2,13%. Области, богатые гелием, в Соединенных Штатах, где на всей территории произведено точное изучение этого явления, очень ограничены. Газы, богатые гелием (больше 0,5% He), найдены в двух областях в Техасе, в Оклахоме и Канзасе. Они богаты азотом, выходят из каменноугольных пенсильванских слоев (наиболее богатые – только в нижнепенсильванских). Распределение гелия в этих струях – и в вертикальном и в горизонтальном направлении – очень неправильно. Газовые струи не находятся в связи с нефтью, как это часто указывают; они нередко наблюдаются в тех же местах

<sup>1</sup> Есть указания на нахождение гелиевых соединений ртути, требующие подтверждения: *J. Manleg. Nature*, 118, Lond., 1926, с. 276.

только потому, что всякие подвижные, жидкие и газообразные продукты земной коры обычно собираются в одних и тех же богатых пустотами и трещинами сильно тектонически нарушенных областях земной коры. Газовые струи, содержащие больше 0,25% He, окружают те же области богатых его скоплений Оклахомы, Техаса, Канзаса, являются их наружной частью. Только еще в Огайо и Монтане найдены немногие струи, содержащие больше 0,25% He.

Таким образом, концентрации гелия очень редки. По исчислениям Роджерса (1918), все струи Соединенных Штатов Северной Америки (содержащие больше 0,85% He) могли бы дать в ближайшие три года 10 300 м<sup>3</sup> гелия в день. Эти исчисления оказались немного оптимистическими. Но они дают понятие об ограниченности доступных концентраций и о масштабе явления.

Нигде до сих пор не были найдены аналогичные концентрации. На всей территории Британской империи были найдены только в Канаде – в Альберте и в Онтарио – струи, содержащие максимум 0,50% гелия. По Мак-Леннану, из газовых струй Британской империи (1920) можно в год получить до  $3,4 \cdot 10^5$  м<sup>3</sup> гелия.

Огромные области газовых струй России или Китая лишь изучаются на гелий. В Европе наибольшее процентное содержание гелия найдено во Франции (Эльзас) – 0,38% (по измерениям Чако). Но это бедные газами струи.

Большие количества гелия выделяются в каменноугольных газах. Естественные струи содержат 0,13–0,50% гелия. Эти газы выделяются временами, но они нередко дают в год количества гелия, в сотни раз превышающие максимальное его нахождение в газах источников; так, например, в каменноугольной копи Анзен во Франции (0,04% по объему He) в ход выделялось 4380 м<sup>3</sup> гелия. Причина нахождения этого гелия неясна. Каменноугольные газовые струи недолговечны – существуют несколько лет, но они непрерывно наблюдаются в десятках тысяч, может быть больше, мест земной коры.

Совершенно ясно, что все эти выделения гелия не находятся ни в каком отношении с радиоактивностью содержащих его пород и вод. Гелий, который происходит этим путем, составляет ничтожную часть того, который выделяется во всех этих струях.

Для объяснения этих выделений предполагают (Мурё и Лепап), что приходящий на земную поверхность гелий образовался в течение древних геологических периодов, является последним остатком некогда существовавших атомов урана и тория. Однако при этом предположении совершенно непонятно происходящее движение атомов гелия, связанных с минералами (другими газами, водными растворами), которые, очевидно, и ныне образуются в глубинах земной коры. Вероятно, есть источники образования гелия (распадение атомов других элементов?), нам до сих пор неизвестные, или на Земле есть гелий, не связанный с процессами радиоактивности.

Огромные количества гелия находятся во включениях минералов, преимущественно богатых ураном и торием. Однако гелий находится и в других минералах, например в бериллиевых, где он не может быть объяснен образованием его из атомов урана, тория и элементов их рядов.

Атомы гелия наблюдаются почти во всяком куске земной материи, так как уран и торий находятся всюду в рассеянном состоянии; так, например, Стретт (1905) нашел в килограмме кварца (SiO<sub>2</sub>) или галенита (PbS) 2 см<sup>3</sup> гелия.

**253. Гелий в атмосфере.** Гелий таким образом постоянно и непрерывно входит в огромном количестве в тропосферу. Он попадает туда в выделяющихся газах и при истирании заключающих его минералов. Впервые он был найден в ней Г. Кайзером.

Непосредственные определения гелия в атмосфере дают небольшие количества. По Клоду (G. Claude, 1909), в ней находится 5 объемов гелия на 1 000 000 объемов воздуха. Это число отвечает не менее  $3 \cdot 10^9$  т гелия, существующим в данный момент в атмосфере.

Небольшое количество гелия в тропосфере, скопившееся в ней в течение сотен миллионов лет<sup>1</sup>, указывает на то, что гелий в ней не остается. Благодаря легкости атомов гелия они, подобно водороду, должны собираться в верхних слоях стратосферы. Теоретически приходится допустить в ней гелиевую или водородно-гелиевую оболочку (§ 26, 32). Исходя из теоретических допущений, С. Ван Остранд исчисляет количество гелия и стратосфере до 870 км высоты равным  $1,14 \cdot 10^{10}$  т ( $5,8 \cdot 10^{13}$  м<sup>3</sup> объема). Однако спектр северных сияний не дает линий гелия.

Весьма вероятно, что гелий теряется Землей. Может быть, он разлагается в стратосфере с образованием водорода (J. Perrin, 1923). Так же как и для водорода, не исключена возможность захватывания новых его атомов притяжением Земли.

Едва ли можно сомневаться, что, так же как нахождение свободного водорода, и нахождение свободного гелия в нашей планете не является мелкой чертой ее химического строения, но находится в связи с общим значением гелия в мироздании, нам еще непонятным.

Гелий не менее водорода распространен в строении космоса. Он образует огромное количество и звезд, и туманностей.

**254. Добавления и литература.** О связи гелия с радиоактивными процессами: *F. Soddy. Radium*, франц. пер. с дополнениями *A. Lepape*. P., 1919; *К. Фаянс. Радиоактивность*, пер. Л. Поляка, Берл., 1922.

О гелии в земной коре: *C. Moureu*. 1. е., 1913 (§ 246); *C. Moureu et A. Lepape*, 1. с., 1914; *E. Czako*, 1. е., 1913 (§ 250); *В. Вернадский*. 1. е., I, 1914, с. 679 [Избр. соч., II, 1955, с. 460]; *G. Rogers. Helium bearing natural gas*, Wash., 1921 (Profes. papers Un. St. Geol. Survey, № 121); *J. McLennan. The Helium in Canada*, Tor., 1920 (также *The Nature*, 105, 1920); *R. Moore. The Nature*, 110, Lond., 1922; *W. Vernadsky. La géochimie*, P., 1924 [Избр. соч., I, 1954].

О гелии в космосе *А. Ферсман*. 1. е., 1923 (§ 250).

Гелий получил в последнее время значение в связи с задачами воздухоплавания; благодаря легкости и негорючести он с удобством заменяет в воздушных шарах водород. Кроме того, гелий имеет применение в научной технике. Количество добываемого гелия невелико (около 150 м<sup>3</sup> в год, в Америке в 1922 г.), но запасы его, несомненно, достаточны и будущее применение очень велико.

В СССР газовые струи изучаются; вопрос поставлен сперва в Академии наук и сейчас обратил на себя серьезное внимание.

Гелий открывается главным образом изучением спектра. Характерна желтая линия,  $D_3 = 5876 \text{ \AA}$ . Вес его литра при 0° и 760 мм – 0,17834 г, атомный

<sup>1</sup> Мы знаем, что характер ее в общем мало менялся с археозойских эр.

вес 4,00, точка кипения при 760 мм –268,89° С. Критическая температура –267,91 °С. Критическое давление 2,26 ат.

Может быть, в действительности в связи с вулканическими и жильными процессами имеет значение свободный хлор. О нем см. В. Вернадский. 1. с., I, 1914, с. 693 [Избр. соч., II, 1955, с. 472].

### 3. Группа вторая.

#### Жидкие самородные элементы

**255.** Небольшая *вторая группа* самородных элементов – *жидких самородных элементов* – не играет большой роли в истории земной коры. Наиболее важными являются жидкая ртуть и некоторые ее природные амальгамы (золотые) и *жидкая сера*, но и для них большее значение имеют твердые их разности.

Гораздо большее значение имеют *твердые металлы* – третья группа самородных элементов (§ 256),

### 4. Группа третья.

#### Самородные металлы

##### 1) Общие замечания

**256.** В эту группу входит несколько десятков минералов, среди которых наблюдаются многие важные в истории земной коры тела.

Для золота, платины, иридия, осмия, рутения, палладия, родия – это главные формы концентрации в земной коре. В истории железа, никеля, серебра, меди, висмута, отчасти мышьяка, сурьмы и теллура эти тела играют очень важную роль и захватывают значительную часть их концентраций.

Очень возможно, что разности самородных железа и никеля в более глубоких частях земной коры и за пределами изучаемых нами верхних ее 16 км – в барисфере (§ 30) – являются господствующими телами. Не исключена возможность, что они преобладают в веществе глубоких частей нашей планеты, ниже земной коры, составляя металлическое ядро земного шара.

**257.** В основу выделения этих самородных минералов уже старые минералоги положили их *металлический характер*.

Едва ли можно сомневаться в огромном значении этого признака. Такие свойства металлов, как их электропроводность и теплопроводность, резко отличающие их от большинства известных нам природных тел земной коры, несомненно, должны чрезвычайно сказываться в мировой среде на свойствах нашей планеты, если только она действительно представляет собой, как есть некоторое основание думать, в главной своей части смесь металлических тел. С точки зрения этих господствующих сейчас представлений Земля представляет как бы кусок металлического железа (может быть, железа и никеля), снаружи охваченный землистыми веществами (окалиной старых космогоний). Впрочем, ферромагнетизм металлических железа и никеля, может быть, не увеличивает магнитного состояния вещества внутренних частей земной коры. Ибо β- и γ-железо (§ 262), которые должны существовать при высокой температуре этих слоев, не ферромагнитны, а парамагнитны. Однако свойства δ-железа иные.

В наружной оболочке земной коры металлические тела образуют большую часть ее вещества, хотя металлическое состояние тел чрезвычайно обычно для большинства химических элементов.

Оно наблюдается в I, III–VII отделах минералов (§ 223), где иногда господствует; отдельные металлические тела известны в VIII и X отделах. Но огромное большинство минералов имеет другое строение – является диэлектриками.

**258.** До сих пор мы не имеем вполне удовлетворительного представления о строении материи, выражающемся в ее *металлическом состоянии*. Но мы можем говорить именно о металлическом состоянии, так как химическое тело – простое или сложное, – не меняя своего химического состава, может являться или в виде металла, или быть лишенным металлических свойств. Так, например, мы знаем металлические и неметаллические разновидности мышьяка или окиси железа.

Едва ли можно сомневаться, что металлическое состояние не есть атомное свойство, но что оно связано с характером электронов тела, может быть независимых или слабо связанных с атомами материи.

Чрезвычайно характерно, что металлическое состояние в термодинамических равновесиях не является фазой. В законах термодинамических равновесий (§ 21) также не принимают его в расчет, как не принимают во внимание электрических и капиллярных свойств или явлений жизни.

Для нас сейчас металлическое состояние есть эмпирический факт, который пока мы не можем с уверенностью выразить в теоретических построениях. Для *металлических тел характерны* металлическая электропроводность, очень большая теплопроводность, нерастворимость в воде (обычно растворимость в аммиаке), малая прозрачность для света, эллиптическая поляризация отраженного света («металлический блеск»), способность давать окрашенные комплексы ионов, образование изоморфных смесей (сплавов) только с телами, находящимися в металлическом состоянии. Несомненно, эти явления резко сказываются в строении и составе металлических тел.

Для разных металлических минералов эти признаки выражены с неодинаковой резкостью.

На этом основании можно разделить и самородные минералы на *две подгруппы* в связи с их строением и с полнотой металлического состояния.

1. *Металлы ковкие* – с резко выраженным металлическим характером – Fe, Ni, Pt, (Os, Ir), Au, Ag, Hg, Cu и более редкие Pb, Sn.

2. *Металлы хрупкие* – с менее резко выраженным металлическим характером – Bi, As, Sb, Te и более редкий Zn.

**259. Литература.** Общие замечания о природных металлах см. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, СПб., 1908 – 11г., 1914 [Избр. соч., II, 1955].

О металлическом состоянии: *W. Nernst*. Theoretische Chemie, 1921; *Kraus*. Journ. Amer. Chem. Soc., 44, E., 1922, с. 1216.

О строении металлов в хороших современных курсах металлографии: *W. Guertler*. Metallographie, I–III, В., 1913–1924 (не окончено); *L. Guillet*. Les méthodes d'études des alliages métal., P., 1923; *L. Guillet et A. Portevin*. Précis de métallographie, 2 éd., 1924; *L. Guillet*. Métallographie, I–II, P., 1922; *C. Desch*. Metallography, 3 ed., Lond., 1922; *N. Belajew*. Crystallisation of metals, Lond., 1923.

## 2) Подгруппа первая. Ковкие металлы

Самородные железо и никель:  $\alpha$ - $\beta$ -феррит. Камасит. Тэнит.  
Октиббегит. Аваруит

**260. Химический состав.** Самородное железо по своему химическому составу почти никогда не бывает химически чистым. Только в редких случаях – при распадении, в исключительных условиях, вадозных минералов (пирита или марказита, лимонита и т.п.) – оно выделяется почти в чистом состоянии. Самородный никель всегда содержит железо.

В огромном большинстве случаев в земной коре наблюдаются сплавы железа с никелем.

Они содержат еще небольшие количества кобальта и еще меньшие Mn, Cu, C, S, P, Pt, As, Si и др.

На основании характера сплавов, в тесной связи с образованием минералов, можно различить несколько минералов, относящихся к семейству железа – никеля: феррит, камасит, тэпит, октиббегит, аваруит.

### Химический состав минералов Fe – Ni

	Феррит (Fe)	Камасит (Fe, Ni)	Тэнит ( $p$ Fe, Ni + $q$ Ni, Fe)	Октиббегит (Ni, Fe)	Аваруит Ni <sub>2</sub> Fe
Fe	95,2–100%	91,4–94,1%	63,7–64,0%	21,5–37,8%	31,0%
Ni	0–2,9	6,6–9,6	34,0–36,0	59,8–77,2	67,6
Co	0–1,0	сл.–0,8	?–1,5	0,4–1,5	0,7

Для феррита необходимо отличать – по их происхождению и составу – разности без никеля ( $\alpha$ -феррит) от разностей, содержащих никель ( $\beta$ -феррит)<sup>1</sup>.

Небольшие количества других металлов (обычно следы меньше 10<sup>-1</sup>%),, как Mn, Cu, Pt, находятся, должно быть, в твердом растворе. Элементы P, Si, C, S, As – может быть, частью в растворе, частью в тонких сростаниях железных соединений – Fe<sub>3</sub>P, (Fe, Ni)<sub>3</sub>P, (Fe, Ni)<sub>3</sub>C. Карбиды, может быть, иногда в растворе и т.д.

Характер сплавов железа и никеля является сложным; главным образом это твердые растворы, причем камасит, может быть, отвечает эвтектической смеси. Тэнит отвечает тонкой физической смеси правильно сросшихся неделимых камасита и октиббегита, может быть – растворам октиббегита. Характер последнего тела, впрочем, не может считаться установленным.

Аваруит представляет определенное металлическое соединение, искусственно полученное, но плохо изученное.

Эти минералы заключают еще в растворе газы – H, CO, CO<sub>2</sub>.

**261. Физические свойства.** Железо и никель кристаллизуются в правильной системе. Их многогранники никогда не были встречены в природе, и, несмотря на огромное количество работ, посвященных изучению кристаллографических и физических свойств, их кристаллическое строение и их аллотропия не вполне выяснены.

Различают несколько разностей железа, переходящих одна в другую при изменении температуры при нашем давлении. Но для этих разностей, кото-

<sup>1</sup> Может быть, разности, содержащие никель, представляют смесь  $\alpha$ -феррита и камасита.

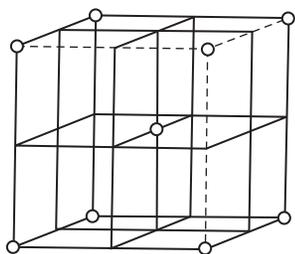


Рис. 1. Центрированный куб

рые названы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ , кристаллографически могли быть различены только *две* –  $\alpha$  и  $\gamma$ . Одна –  $\alpha$  – обычна и устойчива при обычной температуре. При температуре около  $768^\circ\text{C}$  (G. Burgess a. J. Crowe, 1913 – для химически чистого железа) она переходит в  $\beta$ -железо, между  $898$ – $909^\circ\text{C}$  – в  $\gamma$ -железо, при  $1401^\circ\text{C}$  – в  $\delta$ -железо (по R. Ruer a. F. Goernens, 1916), а при  $1528^\circ$  последнее плавится.  $\beta$ -Fe может быть рассматриваемо не как ферромагнитное, а как парамагнитное  $\alpha$ -Fe (§ 262)<sup>1</sup>.

Существование нескольких разновидностей железа и их перехода одна в другую при изменении температуры, играющее огромную роль в понимании технических свойств железа и его металлургии, было открыто и установлено в 1868 г. проф. Д.К. Черновым в Петербурге. В общее сознание оно вошло окончательно только в XX веке после работ Осмонда и Ле Шателье (1887).

Мы знаем сейчас распределение атомов (ионов?) кристаллов железа в пространстве. Для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -железа оно одинаково, для  $\gamma$ -железа – иное.

Для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -железа атомная сетка отвечает центрированному кубу (рис. 1), для  $\gamma$ -железа – кубу с центрированными плоскостями<sup>2</sup> (рис. 2 и 3). Элементы атомного строения кристаллов отвечают:

При обычной температуре первая сетка (рис. 1) отвечает, по М. Эндрюсу (M. Andrews, 1921), всем сплавам железа с никелем, заключающим до 25% Ni (т.е. ферриту и камаситу); уже для тэнита (до 30% Ni) наблюдаются обе сетки; выше 30% Ni и для чистого Ni известна только сетка  $\gamma$ -железа (рис. 2 и 3). Сплав  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  (аварунит?) не дает никаких отличий от сетки никеля<sup>3</sup>.

Совпадение атомных сеток  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ - (A. Westgren u. G. Phragman, 1922) железа сейчас не может иметь объяснения. Это как бы одна фаза, существующая от 0 до  $900^\circ\text{C}$  и от  $1401$  до  $1528^\circ\text{C}$ . Между ней находится другая фаза –  $\gamma$ -Fe. Возможно, что дальнейшие, более точные работы укажут различие между  $\alpha$ - $\beta$ -Fe и  $\delta$ -Fe. Различия  $\alpha$ - и  $\beta$ -Fe могут объясняться явлениями магнетизма (§ 262).

**262.** Самородные железо и никель обычно встречаются в сплошных массах, в кусках, в чешуйках, в тончайших листочках, в бесформенной «пыли». Размеры этих выделений колеблются от микроскопически мелких пылинок, едва видных в самые сильные микроскопы, до больших кусков в многие сотни килограммов весом.

Во всех случаях они имеют кристаллическое строение – образуют сростки кристаллов иногда различного химического состава. Для тэнита это выражено особенно резко. Но даже в случае отсутствия различия в химическом

<sup>1</sup> Есть указания на другие разности, например для  $\alpha$ -Fe – ниже и выше  $373^\circ\text{C}$  (Сирович, 1923) и др.

<sup>2</sup> Можно представить себе распределение атомов двумя формами элементарных кубов, отвечающими рис. 2 и 3.

<sup>3</sup> Элементы для чистого никеля, по Хеллу (Hull, 1917), равны  $a = 3,540 \cdot 10^{-8}$  см,  $d = 2,505 \cdot 10^{-8}$  см. По Веверу (A. Vewer, 1924),  $a = 3,518 \text{ \AA}$ . Любопытно, что при намагничивании при низкой температуре (в жидком воздухе)  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  переходит из строения, отвечающего  $\gamma$ -Fe, в строение, отвечающее  $\alpha$ -Fe.

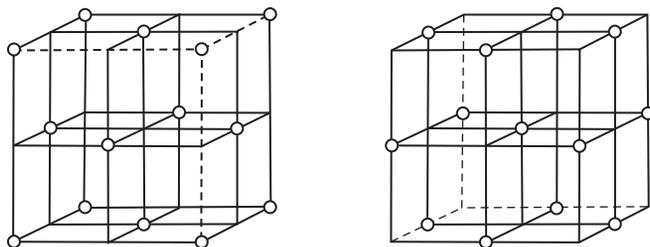


Рис. 2 и 3. Куб с центрированными плоскостями

$\alpha$ - и $\beta$ -железо	$\gamma$ -железо
$a$ $2,86 \cdot 10^{-8}$ см	$a$ $3,6 \cdot 10^{-8}$ см
$d$ $2,48 \cdot 10^{-8}$ см	$d$ $2,54 \cdot 10^{-8}$ см
(Hull, 1922)	(Вестгрэн, 1922)

Здесь  $a$  – ближайшие расстояния между центрами ближайших атомов, а  $d$  – «диаметр атома», представленного в виде шара, причем все шары плотно занимают пространство (соприкасаются друг с другом).

составе отдельных частей сложность строения сохраняется – получают брекчиевидные массы, скорлуповато-концентрические конкреционные образования [очень часто для  $\alpha$ -феррита, для урянхайского (§ 265) камасита], древовидные сростки, может быть, октаэдрического типа (в базальтах). Самородное железо принадлежит к фазе  $\alpha$ , а никель – к фазе  $\gamma$ . В связи с этим кристаллографические свойства этих тел различны. Для  $\alpha$ -Fe характерна спайность по кубу, и куб преобладает в многогранниках роста; для  $\gamma$ -Fe характерна спайность по октаэдру и его преобладание при кристаллизации (Н.Т. Беляев). Для природного железа характерно кубическое строение; может быть, в базальтах выделялось  $\gamma$ -железо.

Самородное железо ферромагнитно, иногда полярно магнитно. Однако такого рода характером обладает только  $\alpha$ -железо. При нагревании  $\alpha$ -Fe постепенно теряет свои ферромагнитные свойства и при  $768^\circ\text{C}$  (переход в  $\beta$ -Fe) уже не ферромагнитно, а парамагнитно; парамагнитное  $\alpha$ -Fe и есть  $\beta$ -Fe.  $\gamma$ -Fe не ферромагнитно. Очевидно, это должно сказываться в характере магнитных свойств Земли, когда температура земного ядра превышает  $770^\circ\text{C}$  и не достигает  $1400^\circ\text{C}$ , так как  $\delta$ -Fe, по-видимому, ферромагнитно.

**263. Нахождение в земной коре.** Самородное железо долгое время считалось редким минералом, и даже нередко сомневались в его нахождении и образовании в земной коре. Отдельные случаи его нахождения были описаны уже в XVIII веке, однако только в 1852 г. Т. Эндрюс (Т. Andrews) химическим путем доказал, что самородное железо в виде мельчайшей микроскопически мелкой пыли рассеяно в базальтах Ирландии (горы Слив-Миш и др.) и в трахитах Оверни.

Все месторождения самородного железа могут быть разбиты на два резко различных типа:

1. Месторождения, образующиеся в коре выветривания или в верхней метаморфической оболочке, вблизи земной поверхности. Железо получается восстановлением своих соединений при низкой температуре и при таком же давлении.

2. Выкристаллизация в изверженных породах из расплавленной (или в связи с расплавленной) силикатовой магмы.

Тэнит, октибегит, аваруит образуются исключительно вторым путем,  $\alpha$ -феррит – всегда первым. По-видимому,  $\beta$ -феррит и камасит могут образовываться в обоих случаях, но наилучше изученные их случаи все относятся ко второму типу месторождений.

**284.** Выделение самородного железа в биосфере и в верхней метаморфической оболочке – процесс не очень обычный. Редко этим путем образуются большие количества железа; никогда оно не было встречено в виде руды, т.е. в количествах, окупающих его добычу. Из несколько более значительных скоплений можно отметить кремнистые сланцы Борнео, в бассейне р. Сикаямы, содержащие, по Кретье, 2,86% металлического железа. Обычно находят небольшие его скопления – иногда килограммы (например в некоторых болотах).

Процесс восстановления неясен. Не всегда ясны исходные соединения. Есть случаи образования его из пирита, марказита, магнитного колчедана, лимонита, сидерита.

По-видимому, несомненно огромное влияние органических веществ, т.е. остатков живого вещества, на восстановление железа. Однако одного нахождения органического вещества недостаточно; часто при этом образуются соединения закиси железа, а не металлическое железо. При восстановлении железа из марказитов ( $\text{FeS}_2$ ) обычно наблюдается, что эти марказиты очень богаты органическими веществами. Но весь механизм процесса неясен<sup>1</sup>.

**265.** Гораздо более важен и распространен процесс образования самородного железа в изверженных породах. По-видимому, самородное железо очень распространено и в небольших количествах в виде пыли очень обычно, например в базальтах. Но значительные количества, образовавшиеся этим путем, редки, и до сих пор они не дали нам железных руд.

По-видимому, разности, более бедные никелем, наблюдаются в основных базальтовых породах, как в эффузивных («траппах»), так и в интрузивных, и в дайках. Минералы самородного никеля (октибегит и аваруит) не наблюдались в базальтах, но наблюдались в перидотитах и в продуктах их метаморфизма – в змеевиках (Новая Зеландия, Орегон и др.)<sup>2</sup>.

Характерно постоянное и неуклонное нахождение в железе этого типа никеля – едва ли случайная аналогия с космическим железом; но богатые никелем земные минералы неизвестны для метеоритов.

Большая часть этого железа встречается в виде мелких, микроскопических зерен, не видных глазу, входящих в основную массу породы, рассеянных среди силикатов и алюмосиликатов. Но в 1870-х годах А. Норденшельд встретил на о-ве Диско и на некоторых других островах близ западного берега Гренландии<sup>3</sup> огромные массы никелистого железа, принятые им за метеориты, упавшие в застывавшие породы. Выяснилось, что здесь базальтовые породы и дайки, относительно богатые самородным железом, развиты на значительном пространстве, между  $69^\circ$  и  $76^\circ$  с.ш. Может быть, другую

<sup>1</sup> Указания на действие при этом медленных гальванических токов являются догадкой, пока не обоснованной.

<sup>2</sup> Есть несомненные указания на нахождение самородного железа в некоторых формах выделения гранитных пород (например, в пегматитах); характер этого железа и условия его образования неясны.

<sup>3</sup> Гренландское железо было известно десятки лет раньше, но не было найдено *in situ* в породе.

область, относительно богатую самородным железом, представят месторождения Урянхайского края, где, однако, железо встречено пока лишь во вторичных месторождениях.

Происхождение и способ образования железа изверженных пород не имеют до сих пор вполне точного объяснения. Вначале пытались объяснить его нахождение в базальтовых породах как вторичное; думали, что железо восстановилось благодаря оплавлению углеродистых веществ (каменноугольных пластов) во время движения базальтов к земной поверхности, но такие местные явления, очевидно, не могут объяснить постоянного нахождения железа в базальтовых породах<sup>1</sup>.

Наиболее своеобразным является нахождение в этом железе никеля, который очевидным образом концентрируется в породе в форме никелистого железа. Ни одно объяснение образования самородного железа не может быть принято во внимание, которое оставляет в стороне это постоянное богатство ювенильного самородного железа никелем.

Постоянное его нахождение в связи с тем, что заключающие самородное железо основные породы обычно признаются за породы глубоких слоев земной коры (базальтовой оболочки, § 32), вызвало представление (впервые, кажется, А. Добрэ), что количество никеля увеличивается в глубоких слоях земной коры.

В изверженных породах самородное железо выделяется не из раствора в силикатовой магме, а образуется распадением летучих соединений железа и никеля, в ней находящихся. Характерно, что никель нигде не известен в первичных минералах породы, выделяющихся из расплавленного состояния, ни в силикатах, ни в алюмосиликатах, ни в алюминатах, ни в ферратах. Его примеси там ничтожны. Известные его ювенильные находения в таких породах все выделились в связи с пневматолитическими процессами. В каком соединении никель находился в магме и откуда он выпал в сплаве с железом, — неясно. Л. Смит обратил внимание на связь самородного железа с углеродом и углеродистыми соединениями в базальте. Можно думать, что этот парагенезис не случаен, а связан с его происхождением. Винклер указал на возможность существования летучих карбонильных соединений железа и никеля —  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  и  $\text{Ni}(\text{CO})_n$ , разложение которых могло объяснить образование совместно находящегося графита,  $(\text{Ni}, \text{Fe})$  и когенита  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ . Однако никаких точных следов нахождения карбонильных соединений в природе мы не имеем, и синтез камасита или тэнита этим путем не сделан. Но, несомненно, присутствие углеродистых тел (угля, графита, светильного газа) чрезвычайно благоприятствует, как показали опыты, образованию свободного железа (и никелистого железа) в силикатовых сплавах.

Исследование метеоритов указывает, по-видимому, на возможность другой реакции, отмеченной в недавнее время Прайором (G. Prior, 1921). Прайор обратил внимание для метеоритов на отношение Ni и Fe в их камасите и тэните и в силикатовой их части. При образовании силикатов железа никель в значительной мере туда не входит, а остается в металлической массе или в том соединении (хлористом?), из которого он позже выпал в металлическом

---

<sup>1</sup> Возможно, что железо в этих породах заменяет магнетит, так как в наиболее изученных случаях базальты, богатые самородным железом, бедны оливином и магнетитом.

сплаве с железом. В этом случае обогащение никелем остатка является результатом меньшей химической устойчивости силикатов никеля по сравнению с силикатами железа. Основная идея Прайора – генетическая связь состава самородного железа с составом образующихся при застывании магмы совместно с ним выпадающих кремнеземистых соединений – должна быть принята во внимание и при попытках объяснения генезиса земного железа.

**266.** Каким бы путем ни образовалось самородное железо, оно, несомненно, неустойчиво в обычных условиях биосферы и метаморфической оболочки.

Однако мы наблюдаем здесь большие отличия между разностями, богатыми и бедными никелем. Богатые никелем – октиббегит и аваруит – очень мало меняются, более бедные никелем – особенно  $\alpha$ -феррит – быстро переходят в другие минералы.

В коре выветривания они дают гидраты окиси железа, главным образом лимонит. Дальнейшая судьба никеля неясна; часть его, по-видимому, переходит в водный раствор.

Для самородного железа базальтовых пород указаны их изменения, происходящие в последних стадиях застывания лав на земной поверхности или вблизи их, – идет окисление, образование магнетита и малоизученных феррисиликатов (водных), магнитного колчедана. По-видимому, действуют горячие воды.

Самородные железо и никель нередко встречаются в россыпях и в рыхлых породах; тонкие и мелкие пластины никеля (аваруит и октиббегит) сохраняются особенно долго; по-видимому, их главным изменением являются истирание и дальнейшее химическое изменение мельчайшей образовавшейся при этом пыли.

**267.** На земную поверхность, помимо привноса металлического железа вулканическими извержениями и денудацией массивов изверженных пород, застывших в более глубоких частях земной коры, металлическое никелистое железо попадает еще из космических пространств, а чистое железо выделяется человеческой техникой.

Едва ли можно сомневаться, что обоими этими путями приносятся ежегодно в биосферу количества железа большие, чем те, которые привходят в нее из земных глубин.

В виде непрерывно падающей космической пыли и метеоритов<sup>1</sup> ежегодно попадают в биосферу десятки, может быть сотни, тысяч тонн металлического железа и никеля. В течение геологического времени такое обогащение земной коры этими соединениями приобретает большое значение. Несомненно, этим путем наружные части нашей планеты постепенно обогащаются металлическим, ферромагнитным веществом, влияющим в конце концов на электрическое и магнитное поля Земли.

За последние века к этому источнику свободного железа прибавился новый фактор – деятельность человечества, изготовляющего главным образом железо, лишенное никеля, тот самый  $\alpha$ -феррит, который и раньше образо-

---

<sup>1</sup> Необходимо отличать космическую пыль и метеориты, так как не только ничто не указывает на идентичность их происхождения, но есть большие основания считать их за тела, совершенно различные.

вывался в биосфере. Но темп этого восстановления железа несравним с извечным его образованием, связанным, как мы видели и в биосфере (§ 264), с разложением живого вещества. Человек стал добывать железо не более 6–7 тысяч лет тому назад. Первое время эта добыча шла медленно, но за последние столетия она все увеличивается, и сейчас существование вокруг нас новообразованных масс чистого железа является крупным фактором, меняющим физические и химические свойства биосферы. По исчислению Фохта (1921), с 1500 по 1919 г. человечество добыло до  $2,4 \cdot 10^9$  т свободного железа. Едва ли можно сомневаться в том, что это количество превышает все то самородное железо, которое находилось за это время – проникло из глубины или образовалось – в биосфере.

Поскольку их не охраняет человеческий труд, эти массы металлического железа неустойчивы, поглощают кислород и воду – дают гидраты окиси железа<sup>1</sup>.

**268. Определение.** Можно отметить следующие физические свойства самородного железа и никеля.

Блеск – металлический. Магнитны. Цвет стально-серый до железно-серого. С увеличением никеля преобладают более темные оттенки (октиббегит). Перед паяльной трубкой не плавится. Температура плавления – см. § 261. Бедное никелем легко растворяется в крепких кислотах. Твердость 4,5. Уд. вес 7–8,1 (аваруит); обычно 7,7–7,8. Химически чистое  $\alpha$ -Fe – 7,84, тэнит (Санта-Катарина) – 7,75 (E. Guignet et G. Ozorio d'Almeida, 1876). Дает почти всегда реакции на никель.

**269. Литература и добавления.** О самородном железе-никеле – обзор и литература у В. Вернадского. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 162, 745, 778 [Избр. соч., II, 1955, с. 53 и сл.].

Об урянхайском железе: О. Баклунд и В. Хлопин. Изв. Акад. наук, СПб., 1915, с. 891.

О строении метеоритов: E. Cohen, Meteoritekunde, I–III, Stuttg., 1894–1905; A. Brzesina u. E. Cohen, Die Struktur u. Zusammensetzung d. Meteoriten, I–V, Stuttg., 1895. Обзор новых работ дан Ф. Бервертом, а позже Г. Мухелем в «Fortschritte der Mineralogies, 1–7, J., 1911–1922; O. Farrington. The meteorites, Ch., 1915.

Работы Прайора: G. Prior, Min. Mag., Lond., 1921.

Исчисления Фогта: F. Beyschlag, P. Krusch u. J. Vogt. Die Erzlagerstätten, II, Stuttg., 1921, с. 734.

Элементы распределения атомов: C. Maugain. La structure des cristaux, P., 1923, с. 215–217 (литература).

Литература по истории железа: В. Вернадский, 1. с, 1914. Из более новой: J.N. Friend. The Iron a. Steel Institute, Carnegie Scholarships Memoirs, 12, Lond., 1923, с. 219.

В § 260 отчасти приняты во внимание данные, полученные изучением космического никелистого железа метеоритов и искусственно полученных масс железа, никеля, их сплавов и разностей (например чугуна, стали и т.п.). Однако переносить всецело результаты исследования этих тел на самородные железо и никель нельзя, хотя, очевидно, общие законы явления, свойствен-

<sup>1</sup> См. дополнения.

ных этим металлам, те же, но тела, ими образуемые, различны. Среди метеоритов никогда не встречается не содержащий никеля  $\alpha$ -феррит или никель, содержащий железо (аварунит – октиббегит). Еще более разнообразны искусственно полученные разности; тела, содержащие углерод, не говоря о сплавах с разнообразными металлами, не характерны или не известны в самородных земных разностях, и образование этих последних, а следовательно, и их состав и строение в общем отличны от условий, изучаемых в технике. Однако в этих областях знания, особенно в металлографии в металлургии железа, достигнуты огромные результаты; это особые отрасли науки с ценнейшей и обширнейшей литературой, с новыми методами, тесно соприкасающимися с глубокими проблемами строения материи. Без их результатов нельзя сейчас изучать самородные железо и никель, и их успехи оказывают огромное влияние на наше понимание их свойств и их положение в химии земной коры.

Литература по металлографии – § 259. Из новых обзоров состояния наших знаний (где указана и литература для железа и никеля) см. еще *N. Belajew*. Crystallisation of metals, Lond., (1923); *его же*. Min Mag., 20, Lond., 1924, с. 173; Journ. Inst. Metals, 29, Lond., 1923, с. 379; Transact. Amer. Soc. Steel Producing, Cl., 1924, с. 551; *G. Masing*, Die Naturwissenschaften, 13, B., 1924, с. 1106; *J. Czochralski*, Moderne Metallkunde, B., 1924.

*Бобровкит* (§ 271), по анализу Г. Карпова (1913) – 71,93% Ni, близок к формуле  $Ni_5Fe_2$ . Мне кажется, нет надобности отделять его от *октиббегита*. О бобровките – *Н. Высоцкий* (§ 280), 1. с., 1913, с. 106.

Для урянхайского железа см. *G. Pehrman*, Meddelelser fr. Abo Akad. Geol. Min. Inst., № 4, A., 1923 (он считает его метеоритным); *O. Johannsen*. Geschichte d. Eisens, Düss., 1925.

**Самородная платина: Платина,  $\alpha$ - $\beta$ -ферроплатина.  
 $\alpha$ - и  $\beta$ -поликсены. Никелистая  $\alpha$ -ферроплатина.  
Палладистая  $\alpha$ -ферроплатина.  
Медистые  $\alpha$ - и  $\beta$ -ферроплатины. Иридная ферроплатина.  
 $\alpha$ - и  $\beta$ -поликсены. Медистые  $\alpha$ - и  $\beta$ -поликсены.  
Палладистые  $\alpha$ - и  $\beta$ -поликсены. Родистый  $\alpha$ -поликсен.  
Иридный поликсен. Самородный иридий.  
Иридная платина. Палладий**

**270. Химический состав.** Самородное состояние является наиболее характерной и обычной формой нахождения платиновых металлов – Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os<sup>1</sup>. Они делятся при этом очень резко на две группы минералов: 1) на Pt–Pd и на 2) Os–Ru. Иридий и родий входят в обе группы минералов.

Обычно, когда эти металлы выделяются вместе, они дают обособленные платино-палладиевые и осмиево-рутениевые минералы, которые нередко образуют закономерные сростания. Для осмиево-рутениевых гораздо более резко выражена способность давать металлические определенные соединения в пределах этой группы элементов, чем для платино-палладиевых.

Химически чистые или почти чистые разности платиновых металлов являются большой редкостью, и состав их обычно выражается в форме сложных сплавов. Однако едва ли можно сомневаться, что в действительности состав этих тел менее сложен, чем это выражается в наших анализах.

<sup>1</sup> Известны еще соединения: сперрилит, лаурит, эвгенезит, палладит.

Обычно анализируются смеси различных тел, часто полученные из россыпей. Отдельные зерна, несомненно, имеют разный состав и разное происхождение; выделить достаточно чистый материал чрезвычайно трудно вследствие большого удельного веса этих тел и их непрозрачности.

Считаясь с этими трудностями, можно видеть, что в так называемой самородной сырой платине в разных количествах в разных месторождениях находятся смеси различных минералов. Это было впервые выяснено проф. И. Мухиным (1842), к сожалению, до сих пор не вошло в научное сознание, вследствие чего в описаниях нахождения и генезиса самородной платины много путаницы.

Мухин отмечал для Урала 8 разных «зерен», но мы знаем теперь, что есть, несомненно, разности самородной платины (родистая, палладистая, чистые платина и палладий), не найденные на Урале. Все количество минералов разных природных сплавов платины, обычно называемых «самородной платиной», не меньше 20, а может быть, значительно больше.

**271.** Природные сплавы «самородной платины» и самородных платиновых металлов, до сих пор встреченные, могут быть сведены в следующую таблицу<sup>1</sup>:

1. Платина (до 100% Pt).

2. Ферроплатина<sup>2</sup> (77–81% Pt) (14–20% Fe);  $\alpha$ -ферроплатина (1–2,5% Ir),  $\beta$ -ферроплатина (0–0,3% Ir).

Есть медистые разности  $\alpha$ - и  $\beta$ -ферроплатины (больше 3% Cu – до 5,5; для обычных  $\alpha$ - и  $\beta$ -ферроплатин 0,3–2% Cu).

Известна (Нижний Тагил по Бобровке) никелистая  $\alpha$ -ферроплатина (1,1% Ni; обычно около 0,1% Ni).

Возможна палладистая  $\alpha$ -ферроплатина (6,0% Pd; обычно 0,2–1,5% Pd)<sup>3</sup>.

Не часта иридийная ферроплатина, заключающая больше 4–5% Ir (обычно 1–2,5% Ir).

3. Поликсен – платина, более бедная железом (80–92% Pt, 6–10% Fe).

$\alpha$ -поликсен (1–2,5% Ir).

$\beta$ -поликсен (0–0,5% Ir).

Есть медистые  $\alpha$ - и  $\beta$ -поликсены, заключающие больше 3% Cu (обычно 0,3–1,5% Cu).

Палладистые поликсены:  $\alpha$ -поликсен 8–21% Pd,  $\beta$ -поликсен 3–3,7% Pd, обычно 0,1–1,4% Pd.

Родистые  $\alpha$ -поликсены, заключающие больше 4,6% Rh (обычно 0,1–1,0% Rh).

Иридийные поликсены, по-видимому, отличающиеся довольно резко от иридийной платины. Количество иридия в них 7–9%, Си – 2,1–2,2, Fe – 2,7–2,9, небольшие количества родия, Pt 83–86%.

4. Иридийная платина, богатая иридием и бедная платиной. К сожалению, для этих тел имеются только старые анализы.

<sup>1</sup> Попытка разделения минералов самородной платины была сделана мною в 1909 г. В приводимой здесь исправленной таблице приняты во внимание новые работы. Анализы Б.Г. Карпова (над материалом Н. Высоцкого и С. Жемчужного), Г.П. Черника, Л. Дюпарка и его учеников (1916–1924) сильно увеличили имеющийся материал, но не изменили по существу ранее установленной схемы этих тел.

<sup>2</sup> По-видимому, несомненно существует природный сплав железа и платины – платинистое железо, встреченное в уральских платиновых россыпях [где находится и октибегит (бобровкит) р. Бобровка] вместе с ферроплатиной. Оно содержит до 10% Pt.

<sup>3</sup> Анализ требует проверки (Высоцкий, 1923).

Можно различить две разновидности: *самородный иридий* (аваит) (19,6% Pt; 76,8% Ir; 1,8% Fe; 0,9% Cu) и *иридистую платину* (55–58% Pt; 28–29% Ir; 4–7% Rh; 1–3,5% Cu; 4% Fe; 0,5% Pd).

5. *Палладий*, наблюдаемый почти в чистом состоянии.

Несомненно, платина разных месторождений отлична по своему составу. Так, в месторождениях, связанных с пироксенитами (§ 275), не встречена ферроплатина; платина и палладий, по-видимому, связаны с месторождениями водного происхождения (§ 274). Но, пока не будет обращено внимания на характер выделяемых в разных случаях платиновых минералов, нельзя с полной уверенностью связывать их с определенными типами месторождений.

Разные месторождения дают разные природные сплавы платины. Легче всего это установить по анализу самородков, состав которых гораздо менее колеблется, чем состав платины россыпей, в которых зерна собираются из разных пород и состоят из смеси минералов. Самородки, изученные С. Жемчужным (1920 г.), отвечали по анализам Б. Карпова и Н. Нагорнова  $\alpha$ -ферроплатине,  $\alpha$ -поликсену,  $\beta$ -поликсену и медистому  $\alpha$ -поликсену.

Полиэдры самородков имеют иногда зонарное строение (по С. Жемчужному), т.е. состав раствора отдельных частей сростка (самородка) не одинаков<sup>1</sup>.

Состав компонентов платины еще более усложняется, так как часто зерна состоят из платины, проросшей осмистым иридием или заключающей его включения, образующие как бы эвтектическую смесь. По наблюдениям Сент-Клер Девиля и Дебрэ, весь *рутений* анализов сырой платины происходит от включений в ней *лаурита* –  $\text{RuS}_2$ .

В минералах платины, кроме указанных в таблице металлов в сплаве (т.е. в твердом растворе), заключаются еще небольшие количества Tl, Co, Mn, Pb, Au, Ag, Hg?

Платина всегда заключает окклюдированные газы, среди которых интересно присутствие кислорода, указанное Рамзаем<sup>2</sup>.

**272. Физические свойства.** В отличие от самородных железа и никеля самородная платина нередко встречается в виде сростков или отдельных кристаллических многогранников. Кристаллы ее обычно мелки, среди них преобладают кубы (также и для самородного иридия), которые иногда встречаются в виде отдельных неделимых, большей частью в сростках.

Распределение атомов отвечает кубической атомной сетке. Для Pt, Pd, Ir, Rh мы имеем атомную ячейку, отвечающую кубу с центрированными плоскостями (рис. 2 и 3), т.е. аналогичную  $\gamma$ -Fe, которое, очевидно (а не  $\alpha$ -Fe), должно находиться в составе природных платиновых минералов<sup>3</sup> при обычной температуре.

Элементы ячейки следующие для чистых металлов:

Платина	$a = 3,930 \cdot 10^{-8}$	см (Hull, 1921)
Иридий	$a = 3,823 \cdot 10^{-8}$	» (Wyckoff, 1923).
Палладий	$a = 3,950 \cdot 10^{-8}$	» (Hull, 1921)
Родий	$a = 3,820 \cdot 10^{-8}$	»

<sup>1</sup> По-видимому, есть колебания в количестве меди. Судя по анализам И. Мухина, в самородках  $\alpha$ -поликсена наблюдаются его сростки с медистым  $\alpha$ -поликсеном.

<sup>2</sup> См. дополнения.

<sup>3</sup> Никель (§ 261) и медь (§ 336) имеют ту же атомную сетку, как и платина, но ее размеры у них значительно меньше.

Кристаллы принадлежат, по-видимому, к гемиедрическому отделению, может быть, к  $3L^24L^36P$ . Очень часты двойники сростания по  $\{111\}$  и прорастания по  $\{100\}$ <sup>1</sup>.

Обычно платина встречается в виде более мелких и более крупных сростков кристаллов, *самородков*. Самородки в россыпях (§ 276) окатаны и истерты, превращены в мельчайшие пленки, чешуйки. Их сростки отвечают древовидным кристаллическим сростаниям, образующим губчатую массу, в которой при кристаллизации выделяются чрезвычайно часто другие тела: осмистые иридии, лаурит, хромиты (иногда октаэдрические кристаллы), газы. Это то же самое полиэдрическое строение, которое отвечает выделению платины из расплавленной массы (по С. Жемчужному). Наибольшие самородки отвечают массам больше 80 кг и наблюдались на Урале, в Нижне-Тагильском округе.

Платина, выделявшаяся при низкой температуре, – относительно *химически чистая платина и палладистая платина* (Бразилия) – наблюдается в своеобразных конкрециях, отвечающих форме гелей, перешедших затем в кристаллическое состояние.

В зависимости от химического состава минералов самородной платины, ее физические свойства меняются, например удельный вес колеблется от 14 до 19 (и, должно быть, больше: чистая платина имеет удельный вес 21,48), цвет серый, до черного (§ 279).

Очень характерен *ферромагнетизм* платины и иридийской платины. Иногда самородки ферроплатины полярно магнитны. Причина ферромагнетизма неясна<sup>2</sup>. Поликсены и другие разности парамагнитны, но не обладают магнетизмом, открываемым обычными грубыми приемами.

**273. Рассеяние платины.** Самородное состояние является наиболее характерной формой нахождения платины, палладия, родия, иридия. Однако, по-видимому, значительная часть их находится в рассеянном состоянии. Более точные указания на это мы имеем для платины и для палладия, но отдельные наблюдения имеются для родия и для иридия, так что нельзя сомневаться в существовании и для них таких местонахождений. В небольшом количестве они наблюдаются в изверженных, по-видимому, в больших количествах – в основных породах. Несомненно их концентрации в гидротермальных рудах, очень часты – в выделениях медного колчедана.

В этих рассеяниях платина и платиновые металлы находятся иногда, несомненно, в форме соединений – самородных металлов и сперрилита –  $PtAs_2$ , но едва ли эти тела захватывают в этом их нахождении всю массу их атомов. Атомы должны быть рассеяны, существовать отдельно друг от друга (§ 227).

В таком рассеянии мы находим платину в блеклых рудах, сидеритах, железных шапках, известняках, цинковых обманках, глинах и т.д., в целом ряде

<sup>1</sup> Кристаллическая система природного *палладия* неизвестна. Для *платины* существует полиморфная разность при высокой температуре (E. Isaak и G. Tammann, 1907), для *родия* – при низкой (Broniewski et Hackspill, 1911). Иридий кристаллизуется в той же гемиедри, как и платина. Можно думать, что атомная сетка  $\gamma$ -Fe, Pt и т.д., в отличие от атомной сетки Au, отвечает гемиедри, но вопрос сложнее (§ 290). Нет совсем исследований на X-лучи природной платины. *Это имеет большой интерес в связи с характером железа ( $\gamma$ -Fe) в платине.*

<sup>2</sup>  $\gamma$ -Fe (§ 262), которое должно входить в сплав ферроплатины, не ферромагнитно. Сильный электромагнит притягивает всякую платину.

минеральных образований биосферы и верхней части метаморфической оболочки, выделившихся из водных растворов или собранных благодаря химической и механической концентрации остатков разрушенных пород. Мы имеем отсюда переходы в россыпи (§ 275). Палладий широко распространен в селенистых и, может быть, сернистых минералах Ag и Au.

Дальнейшая история платиновых металлов в этих рассеяниях нам не известна, но несомненно, что количество атомов в этом состоянии одного порядка, а может быть, превышает их количество, находящееся в самородном состоянии в концентрациях<sup>1</sup>.

**274. Выделение самородной платины из водных растворов.** Обычно рассеяния платиновых металлов не принимают внимание и учитываются (§ 278) только те их количества, которые находятся в виде минералов.

Для них можно отметить два типа находений:

1) выделение из водных, большей частью горячих, и пневматолитических растворов всегда в связи с изверженными породами;

2) выпадение в изверженных породах.

Оставляя в стороне выделения в обломочных и осадочных породах, к первому типу относят ее выделения в кварцевых жилах (например в Антиохии, в Южной Америке). Может быть, выделения из растворов связаны с циркуляцией коллоидальных выделений платины или распадением таких соединений, как PtAs<sub>2</sub> (сперрилит), который, несомненно, выделяется в природе из водных растворов, богатых сероводородом. Эти месторождения очень мало изучены, так как они редко когда дают значительные концентрации платины, являются рудами (например в Брокен-Хилл в Австралии). Сейчас указываются новые, возбуждающие внимание, месторождения этого типа, концентрирующие значительные количества платины, в Южной Африке.

По-видимому, всегда такого происхождения богатые палладием *палладистые α- и β-поликсены* Бразилии (Минас-Жераис), находящиеся в элювиальных россыпях в форме конкреций, стеклянных голов и т.д. К сожалению, эти месторождения не изучены, и, может быть, эти формы платины являются новообразованием в россыпях (Гуссак. 1906), выделившимся во всяком случае из водных растворов. Может быть, есть связь с диатремами основных пород.

**275. Платина в изверженных породах.** Гораздо важнее ее выделения в изверженных породах, причем практическое значение имеют не первичные выделения платины, а ее обогащения в разрушенных частях платиноносных пород – *россыпи платины*. Наибольшие количества платины концентрируются в очень основных породах; в связи с ними находятся и имеющие практическое значение ее месторождения. Она наблюдается, по Н.К. Высоцкому (1923): 1) в батолитах основных пород – дунитах, оливиновых диалогитах, габбро (уральский тип), 2) в интрузивных штоках и дайках пироксеновых перидотитов и 3) в эффузивных породах перидотитовой (пикриты) и габбровой магмы (диабазы и др.). Однако платина находится в связи с кислыми породами – в их контактах и гидротермальных выделениях, что видно по выделению ее и осмистого иридия в пегматитовых фациях гранитных пород.

<sup>1</sup> Поиски платины в породах Германии во время войны указали содержание в них: платиновых металлов в пределах  $4 - 7 \cdot 10^{-4} \%$  (Р. Ганс, К. Круш и Э. Гейслер, 1922).

Главные ее скопления на всем земном шаре сосредоточены в месторождениях уральского типа.

Нахождение платины в основных оливиновых породах было впервые указано (для Урала) проф. Н. Щегловым (1827). Работы последних лет – Н. Высоцкого, Л. Дюпарка, М. Тихонович, А. Заварицкого, Н. Конради – установили такое нахождение с несомненностью и связали с этими выделениями все ее известные главные россыпи. Платина связана с теми же основными породами не только на Урале, но и в Сибири, Колумбии, Британской Колумбии, Абиссинии, Канаде, Новой Зеландии и т.д.

На Урале (в Исовском и в Нижне-Тагильском районах) она связана с разными породами – в главной массе с дунитами (ферроплатины и поликсены), меньше с пироксенитами (поликсены).

Ее состав тесно связан с породой, в которой она выделяется.

В *дунитах* она выделяется или в связи с оливином, или чаще в связи с хромистым железняком, причем концентрируется в богатых хромитом шпихрах или в самом хромите. Она выделяется из расплавленного состояния<sup>1</sup>, причем парагенетический порядок выделения из магмы всюду один и тот же. Первым выделяется хромит (иногда хромовая шпинель), за ним осмистый иридий, иридий, золото, небольшая часть оливина, затем ферроплатина, оливин, моноклинический пироксен. Платина, связанная с хромитом, по-видимому, всегда ферроплатина. Поликсен наблюдается в связи с оливином, *независимо от хромита*. Он выделяется раньше оливина.

Платина распределена в дунитах очень неравномерно; ее концентрации в 2–10<sup>-4</sup>% являются уже богатыми. Количество ее в массиве увеличивается с глубиной (Н. Высоцкий).

Выходы этих платиноносных дунитов приурочены к самой западной окраине кристаллической полосы восточного склона Урала от верховья Северной Сосьвы до Верхне-Тагильской дачи. Возраст их среднепалеозойский (Высоцкий). Они застыли на больших глубинах: не меньше 2 км от земной поверхности (Дюпарк).

Менее распространены и менее богаты платиной платиноносные *пироксениты*, содержащие поликсен (Качканар, Баранчинская дача и т.д.). Платина в них является минералом позднейшей генерации (в отличие от дунитов). Последовательно выделялись: магнетит, оливин, моноклинический пироксен (температура плавления 1200° С?), платина.

Едва ли можно сомневаться в том, что все эти коренные находения платины в разных массивных породах являются разными фациями одного и того же процесса застывания одной и той же магмы. Пироксениты являются краевой фацией дунитов.

**276.** Главные концентрации платины на земной коре собираются в *россыпях* (§ 277), связанных с разрушением этих основных пород.

Наиболее важные и наиболее богатые месторождения этого рода сосредоточены вдоль Уральского хребта, где они открыты в первой четверти XIX столетия. До тех пор самородная платина была известна только из золотоносных россыпей Колумбии.

---

<sup>1</sup> Это принимается новейшими исследователями – С. Жемчужным, Н. Высоцким, Л. Дюпарком, но характер выделения самого хромита не вполне и не всюду установлен.

Из уральских россыпей добывается больше  $\frac{9}{10}$  всей платины, и одна огромная область платиновых россыпей по р. Ису дает до  $\frac{2}{3}$  мировой добычи платины. Эти россыпи вызваны продолжительным выветриванием и размыванием горных пород Урала, бывшего сушей с палеозойского времени. Для того чтобы получились эти россыпи, давшие немногие сотни тонн платины, необходимы были огромные количества дунитовых пород. Так, по исчислению Дюпарка и Тихонович (1920), Нижне-Тагильские россыпи (ферроплатина), заключавшие около 170 т сырой платины, могли образоваться в результате разрушения не менее  $9,4-10^8$  м<sup>3</sup> дунита, а более бедные россыпи Соснового Увала, содержащие едва ли много более 2 т сырой платины, потребовали разрушения  $1,7 \cdot 10^8$  м<sup>3</sup> платиноносной породы.

И такая концентрация платиновых россыпей, как Уральские, является чрезвычайно редким случаем в истории биосферы.

Уральские россыпи по своему происхождению и по возрасту различны. Мы наблюдаем среди них элювиальные и аллювиальные россыпи; среди последних новейшие русловые и древние (четвертичные) на речных террасах (увальные). Песок многих современных рек (Туры, Косьвы и т.д.) платиноносен. В увальных россыпях платина сосредоточена в более глубоких частях аллювия, на несколько метров от земной поверхности. Есть указания (Дюпарк и Тихонович) на существование более древних, может быть третичных, россыпей, связанных с иной гидрографией края (бассейн Большой и Малой Косьвы).

Платина находится в небольшом количестве во многих золотоносных россыпях всего Урала, но главные россыпи приурочены к выходам дунита: от Лялинской дачи – на севере до р. Омутной<sup>1</sup> Сысертского округа – на юге.

Платина впервые найдена на Урале в 1819 г., и ее природа определена В. Любарским в 1822 г., но ее нашли сперва в виде примеси к осмистому иридию. Только в 1824–1825 гг. были найдены настоящие платиноносные россыпи по Ису и в Нижне-Тагильском округе – богатейшие в мире.

Эти две главные области платиновых россыпей расположены между 58 и 60° с. ш. по обеим сторонам Уральского хребта в Верхотурском и Пермском уездах. Можно различить: 1) Нижне-Тагильские прииски на западном склоне в верховьях рек Чусовой и Тагила; здесь в дуните горы Соловьевой впервые открыта была платина в коренном месторождении (§ 275); 2) прииски по р. Ису и по его притокам в Бисерском и Гороблагодатском горных округах. Всю эту область – не менее 15 000 км<sup>2</sup> – можно рассматривать как одну большую платиноносную россыпь с различной концентрацией платины.

Самые богатые россыпи заключали в среднем всего  $1,1 \cdot 10^{-2}\%$  (Нижне-Тагильские); сейчас по рекам Ису и Вые разрабатываются россыпи, содержащие даже всего  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . Россыпи с  $n \cdot 10^{-3}\%$  сырой платины должны считаться богатыми.

**277.** Уральские месторождения – коренные и россыпные – являются наибольшей концентрацией платины в мире. Сейчас имеют еще практическое значение россыпи Колумбии (связаны с дунитовыми породами).

<sup>1</sup> Платина бассейна Омутной является, по анализам, в значительной части *иридистым поликсеном*.

Очень возможны находки новых месторождений в Абиссинии, Сибири (по р. Вилую *родистая платина?*). В Европе недавно нашли платину в Испании, у нас – в Норильском угленосном районе (в траппе – может быть, не самородная), устье Енисея; но все это концентрации, величина которых совершенно неизвестна. Характерно отсутствие ее сколько-нибудь значительных скоплений на огромных территориях, минералогически и геологически хорошо изученных: в Западной Европе, в Европейской России, в Северо-Американских Соединенных Штатах.

Россыпи платины с течением времени дают платиноносные осадочные породы или ископаемые россыпи, добыча из которых платины является более трудной, чем из рыхлых пород.

Изменения самородной платины не изучены. Палладий дает, по-видимому, при некоторых условиях мало изученную окись палладия – *палладит*.

Характерно, что ферроплатины (аналогично самородному никелю – § 266) не дают гидратов окиси железа в биосфере, столь характерных (§ 56) для всех соединений железа.

**278. Работа человека.** Огромные применения платины заставляют всюду искать этот благородный металл. Он почти не был известен древним, и хотя его образцы уже давно (например в XVI столетии) попадали в руки ученых, но общее внимание они привлекли лишь после того, как испанский ученый Уллоа (A. de Ulloa, 1735–1748) доставил образцы платины в Европу и описал ее россыпи в Южной Америке<sup>1</sup>. Нахождение платины произвело огромное впечатление, так как это был первый благородный металл, неизвестный в науке. Для своего времени это было крупное научное открытие, изменившее мировоззрение ученых.

Вскоре – в конце XVIII века – научились обрабатывать платину, что представляло большие трудности ввиду ее высокой плавкости и химической устойчивости. Она сразу получила большое значение в научной технике и в ювелирном деле.

Все время количество платины является недостаточным, и цена ее – особенно в последние годы – быстро растет. Главным источником платины (больше 90% мировой добычи) является Урал. Всего до 1923 г. добыто не больше 400 т платины (Н. Высоцкий, 1923). Известные возможные ее запасы не достигают этой цифры – на Урале, по Н. Высоцкому, в россыпях не больше 170 т.

Вероятно, придется перейти к разработке ее коренных месторождений. Сейчас это затруднительно, так как неясны законы ее концентраций в массивных породах.

Вошедшая в человеческую технику платина постепенно, но неуклонно рассеивается, так как платиновые вещи истираются, а изготовленные химические препараты теряются.

**279. Определение.** Физические свойства см. § 272. Минералы, отвечающие самородной платине, большей частью не могут быть различены без полного химического анализа.

---

<sup>1</sup> Она была известна там очень давно; может быть, древним цивилизованным народам Америки – до прихода европейцев. В 1735 г. испанское правительство велело бросать ее в реку, так как ее подмешивали к золоту.

Все неплавки перед паяльной трубкой не меняются при таком нагревании.

Все, кроме иридия и иридистой платины, растворимы в царской водке<sup>1</sup>, но не разлагаются другими кислотами.

Цвет ферроплатины – черный или темно-серый, поликсена – светло-серый, самородного иридия и иридистой платины – светло-серый с желтоватым оттенком.

Твердость ферроплатины и поликсена 4, иридия и иридистой платины 6–7.

Удельный вес приблизительно:  $\alpha$ -ферроплатина 14,  $\alpha$ -поликсен 17,  $\beta$ -ферроплатина 12–15,  $\beta$ -поликсен 16,5–19, палладистый  $\alpha$ -поликсен 15–16, палладистый  $\beta$ -поликсен 18–20,5, иридий и иридистая платина 22,6–22,9.

**280. Литература.** В. Вернадский. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 204, 748 [Избр. соч., II, 1955, с. 83 и сл.; III, 1959, с. 369].

Из новых работ: L. Duparc et M. Tikhonowitch, Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde, Gen., 1920; Н. Высоцкий. Месторождения платины Исского и Нижне-Тагильского районов, СПб., 1913 (Тр. Геол. ком., 62); Н. Высоцкий. Платина и районы ее добычи, I–IV, Пг., 1925.

Работа С. Жемчужного: Исследование структуры самородной платины, Пг., 1920 (Мат. Ком. ест.-произв. сил и Известия Инст. физ.-хим. анализ., I, ч. 2, 1921).

**Минералы осмиево-рутениевые: Сысертскит. Невьянскит.**

**Родиевый невянскит. Рутениевый невянскит. Осмит.**

**Платиновый невянскит**

**281. Химический состав.** И по физическому характеру, и по химической структуре тела, богатые осмием и рутением, резко отличаются от самородной платины, с которой они находятся в сростаниях (§ 271) и в одних и тех же россыпях.

Наши знания о химическом составе этой группы тел чрезвычайно недостаточны. Мы имеем довольно многочисленные анализы, но это, несомненно, анализы смеси минералов, и состав отдельных минералов неизвестен. Деления на отдельные тела (§ 282) поэтому должны приниматься с осторожностью: они только указывают на приблизительный состав господствующих тел природных смесей. Все анализы относятся к минералам россыпей; но у нас нет никаких способов отделения этих минералов, кроме ручной отборки.

Минералы эти отличаются от самородной платины с химической точки зрения преобладанием осмия, отчасти рутения. Но совершенно неясно, вполне ли идентичен осмий (и рутений) по своему химическому характеру с другими платиновыми металлами. Не имеем ли мы здесь дело с металлическими осмиевыми соединениями типа висмутистых или сурьмянистых минералов, а не со сплавами? Для рутения, может быть, мы имеем дело с механической примесью лаурита ( $RuS_2$ ) ИЛИ С его физической смесью (§ 179)<sup>2</sup>.

Для этих тел наибольшее значение имеют Ir, Os, Ru, Rh. Часто наблюдаются Fe и Cu, менее часто – Pt, Pd, Pb. Может быть, находится Ag; золото, по видимому, происходит от механической подмеси самородного золота.

Все анализы, нижесведенные, относятся к анализам порошков из россыпей, отделенных от самородного золота и платины частью отборкой, частью

<sup>1</sup> Палладистый  $\alpha$ -поликсен растворяется легко в слабой царской водке.

<sup>2</sup> Нет ни одной точной пробы этих тел на серу.

действием царской водки, в которой зерна осмистого иридия нерастворимы или почти нерастворимы.

Можно различить зерна (минералы) приблизительно следующего состава:

	Ir	Rh	Pt	Ru	Os	Cu	Fe	Pd
1. Невьянскит	46,8–77,2	0,5–7,7	0,1–3,1	0–0,5	21,0–49,3	0–0,9	0–1,4	0–сл.
2. Рутениевый невянскит	35,5–57,8	0–5,7	0–0,6	4,7–8,5	33,5–54,5	0–0,8	Сл.– 1,5	–
3. Родиевый невянскит	70,0–70,4	11,3– 17,2	–	–	17,2–17,3	0–сл.	–	–
4. Платиновый невянскит <sup>1</sup>	55,2	1,5	10,1	5,9	27,3	Сл.	Сл.	Сл.
5. Сысертскит	17,0	4,5	0,2	8,9	67,9	0,03	0,03	–

Несомненно, есть разность, еще более богатая осмием, *осмит*, полного анализа которой нет<sup>2</sup>.

**283. Физические свойства.** Физические свойства изучены очень плохо; они должны сильно колебаться для разных членов ряда, и это, несомненно, сказывается, например, на удельном весе. Он колеблется от 10,7–11,5 (осмит) до 21,5. Мы имеем здесь самые тяжелые минералы, нам известные.

По-видимому, разности осмистого иридия кристаллически идентичны. Они кристаллизуются в одной из гемиедрий гексагональной системы, по-видимому  $\lambda^3 3L^2 c3P$ . Отношение осей 1 : 1,405.

Для чистых рутения и осмия атомные сетки отвечают гексагональной призме, в которой каждый атом (или ион) имеет 12 непосредственно соседних с ним атомов (или ионов) (рис. 4)<sup>3</sup>. Расстояние между атомами:

Осмий	$a = 2,714 \cdot 10^{-8}$ см (Hull, 1922)
	$c = 4,32 \cdot 10^{-8}$ »
Рутений	$a = 2,686 \cdot 10^{-8}$ см (Hull, 1922)
	$c = 4,272 \cdot 10^{-8}$ »

Для родия, платины и иридия их гексагональные разности, существующие в осмистых иридиях, не известны, и их атомные сетки не изучены.

Характерна совершенная спайность по  $\{0001\}$ . Иногда некоторые разности осмистого иридия ферромагнитны (осмит всегда).

**284.** Главная масса осмистого иридия выделяется в основных породах, обычно вместе с самородной платиной. Включения осмистого иридия в самородной платине указывают, что он выделяется раньше платины (§ 275). Ферроплатина и поликсен составляют часто (в самородках)

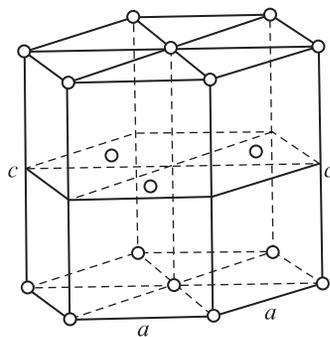


Рис. 4. Гексагональная призма

<sup>1</sup> Существование *платинового невянскита* не может считаться доказанным. Может быть, это смесь невянскита и тела, близкого к иридной платине.

<sup>2</sup> Количество осмия, по неполным анализам, достигает 80% (Г. Черник) и может быть больше.

<sup>3</sup> Минералы рентгенометрически не изучены.

как бы цемент, захватывающий осмистый иридий. Очень редко (Царево-Александровский прииск на Урале) встречались такие же самородки золота (содержащего свинец), заключавшие осмистый иридий. В интрузивных пироксеновых перидотитах (§ 275) его больше, чем платины.

Осмистый иридий наблюдался вместе с самородным золотом в кварцевых жилах. Главная масса его собирается в золотых и платиновых россыпях, причем есть россыпи, относительно богатые осмистым иридием, составляющим до 97% платины (Урал), например золотые россыпи Южного Урала, Усинского края, морские золотые россыпи в Северной Америке, на побережьях Тихого океана. В среднем в платиновых россыпях Урала содержится 3% осмистого иридия по отношению к платине (Н. Высоцкий, 1923).

Осмистый иридий не меняется в земной коре; так как он тверже платины, то он труднее ее истирается в россыпях. Химически чрезвычайно устойчив.

**286. Работа человека.** Долгое время осмистый иридий выбрасывался как негодный продукт. Сейчас он ценится очень высоко; иридий и осмий имеют разнообразные применения. Чистый осмистый иридий нашел применение в изготовлении наконечников, перьев и в радиотелеграфии.

Всего добывается в год (Урал, золотосплавочные лаборатории в Калифорнии) не более 100 кг. В течение всего времени человек добыл едва ли много больше 12,5 т этого редкого тела (Н. Высоцкий, 1923).

Деятельность человека является, по-видимому, единственным случаем химического разложения этих минералов в природе. Разлагая их, человек рассеивает осмий.

**286. Определение.** Неплавки. Перед паяльной трубкой не меняются, кроме разностей, богатых осмием когда выделяются пары  $OsO_4$ , имеющие характерный запах. Зеленый сплав с селитрой при кипячении с содой дает черный порошок иридия. Кислоты – и *царская водка* даже при  $100^\circ C$  – не разлагают. Цвет светло-серый (невьянскиты), более темный и почти черный (сысертскиты и осмит). Твердость 6–7. Уд. вес 17–21,5, осмит 10,7–12. Совершенная спайность по {0001} (наблюдается и в самородках). Очень характерна огромная упругость зерен осмистого иридия по сравнению с самородной платиной, позволяющая легко отличать их во время полевой работы: зерна иридия, брошенные на фарфор (например блюдечко), отскакивают от него с большой легкостью, зерна платины падают и лежат. Это способ, употребляемый искателями Южного Урала.

Об осмистом иридии сводки: В. Вернадский. Опыт описательной минералогии, Т, 1914, с. 248, 752 [Избр. соч., II, 1955, с. 116]; Н. Высоцкий, Платина, 1–5, Пг. – Л., 1923–1933.

#### Палладистое и родистое золото: Порпецит. Родит

**287.** Временами встречаются природные сплавы платиновых металлов с золотом. Как мы видели, золото входит в самородную платину в ничтожных количествах, но платиновые металлы, особенно родий и палладий, собираются иногда в золоте, в сплаве с ним, в значительных массах.

Среди разностей золота, содержащих платиновые металлы<sup>1</sup>, палладистое золото (порпецит) и, по-видимому, родистое (родит) встречены были в довольно значительном количестве.

<sup>1</sup> Существуют, по-видимому, в природе еще *иридистое золото* (Au, Ir) и *платинистое золото* (Au, Pt).

Из них более известно палладистое золото – порпецит<sup>1</sup>. В нем находится обычно 8,2–11,6% Pd<sup>2</sup>, небольшое количество серебра (до 4%) и меди.

Оно известно в кристаллах правильной системы, ближе не изученных; обычны его самородки.

В Бразилии порпецит встречен в довольно большом количестве в коренных месторождениях и в россыпях.

Порпецит наблюдается на контакте известняка с основной изверженной породой (так называемый якутингит)<sup>3</sup> в штатах Гояс и Минас-Жераис. Отсюда он попал в россыпи и наблюдается в песке некоторых рек.

Порпецит дает в биосфере окись палладия (*палладит*).

В России порпецит и родит встречены как редкость в песках бассейна Чороха, в Закавказье.

**288.** По наружному виду порпецит отличим от золота (темным серовато-бронзовым оттенком) в разностях, более богатых палладием.

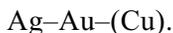
Плавится перед паяльной трубкой. Уд. вес 15,7. Растворяется, как золото, в кислотах. Реакции на палладий и золото. На палладий: например, получение действием HgCu на раствор в HNO<sub>3</sub> студенистого белого осадка, при действии KJ – черного осадка.

**Самородное золото и серебро: Золото. Серебро. Электрум.**

**Кюстелит. Медистое золото**

**289. Химический состав.** Несмотря на обычность и жизненную важность этих тел, их химический состав во многом неясен. Очень часто не различаются те разности, которые здесь указаны.

Основным вопросом является характер относящихся сюда тел; по-видимому, мы имеем здесь дело со сплавами, т.е. твердыми растворами



Очень близки к ним сплавы (амальгамы) Hg–Au–Ag, рассматриваемые ниже (§ 324).

Медь играет второстепенную роль, и наибольшее значение имеют серебро и золото. Чрезвычайно характерны перерывы в процентных отношениях в природных сплавах. Искусственно однородные сплавы золота и серебра известны в любых отношениях.

Состав природных сплавов отвечает следующим числам:

	Au	Ag	Fe	Cu	Hg	Pb
1. Золото	57–100%	Сл. – 43%	0–1,0%	0–1,4%	?	?
2. Электрум						
3. Кюстелит	20–28	?–72	–	–	–	–
4. Серебро	0–0,8	98–100	0–0,1	0–0,1	0–1,1%	–
5. Медистое золото	74,3–80,1	2,3–20	–	9–20,4	–	–

<sup>1</sup> Родистое золото было, по-видимому, встречено в заметном количестве в Мексике в конце XVIII, в начале XIX столетия, но было выработано и своевременно не изучено.

<sup>2</sup> Есть анализы, дающие 23–24% Pd.

<sup>3</sup> Близкой к магнетит-пироксениту, по Гуссаку (E. Hussak, 1904).

Характерен огромный перерыв между электрумом и серебром (между 43 и 98% Ag)<sup>1</sup>. Бедное золотом серебро гораздо обычнее бедного серебром золота. Чистое золото является вторичным редким минералом, образующимся иногда при распадении теллуристых, может быть селенистых соединений.

Помимо указанных металлов, в самородном золоте наблюдались в ничтожных процентных количествах («следах») примеси других металлов – Ni (например в золоте из Тасмании), Sn, Co, Bi, Pd, Pt. Нахождение Bi и платиновых металлов связано с существованием висмутистого, палладистого и родистого золота.

В анализах золота есть указания на нахождение в нем Sb, S, Cl, Se, Te, зависящее, по-видимому, от примеси, может быть механической, следов соответствующих соединений золота и серебра. Не исключена возможность, что часть этих следов находится в твердом растворе.

Примеси менее значительны для *серебра*. Наблюдались значительные количества Hg (до 5% в Конгсбери); встречались в небольших количествах Au, Cu<sup>2</sup>, Sb, Zn<sup>3</sup>, Fe.

**290. Физические свойства.** Изучение золота и серебра в X-свете открывает нам более точно характер сплавов. В сплаве Au–Ag атомы золота и серебра замещают друг друга. При этом замещении сохраняется однородность тела, но несколько нарушается атомная сетка. То же самое верно и для меди и, надо думать, для других металлов, входящих в природные сплавы (§ 191).

Золото и серебро кристаллизуются в правильной системе, причем их атомные ячейки одинакового строения, но расстояния между атомами довольно разнятся, что должно, вероятно, вызывать значительные деформации ячеек сплавов.

Атомные ячейки (куб с центрированными плоскостями):

Золото	$a = 4,91 \cdot 10^{-8}$ см (Vegard)
Серебро	$a = 4,060 \cdot 10^{-8}$ » (Vegard, Kahler)
Медь	$a = 3,60 \cdot 10^{-8}$ » (Bragg)

Для природного серебра не исключена возможность принадлежности его к другому кристаллическому классу, что объяснило бы, может быть, наблюдаемый перерыв в химическом составе природных тел<sup>4</sup>.

**291.** Эти минералы кристаллизуются в правильной системе. До сих пор точно неизвестен класс, к которому они принадлежат. По-видимому, золото и электрум относятся к одной из гемиздрии (без оси симметрии 4-го порядка)<sup>5</sup>, а серебро – к голоэдрии.

<sup>1</sup> Есть указание Гента (F. Genth, 1891) на нахождение в Силвер-Хилл в Северной Каролине самородков, один конец которых, состоящий из электрума, переходит постепенно в самородное серебро. К сожалению, их строение не изучено.

<sup>2</sup> *Медистое серебро* Зыряновского рудника (Алтай), по Пилипенко (1915), является тонкой смесью самородной меди и самородного серебра.

<sup>3</sup> В Сокольном руднике (Алтай) встречено своеобразное *цинковое серебро*, содержащее, по П.П. Пилипенко (1915), 1,12% Zn и 1,04% Fe.

Образцы самородного серебра из Мичигана представляют смесь: 1) самородной меди и 2) эвтектики – сплава (Ag, Cu) и меди (Ван дер Веен, 1925). См. дополнения.

<sup>4</sup> В таком случае указанные выше атомные элементы не отвечали бы природному серебру.

<sup>5</sup> Тетраэдры золота были уже описаны Виноградским в Казани в 1819 г. и позже многократно наблюдались.

Для золота и электрума нередко наблюдаются хорошо выраженные многогранники: для золота и электрума преобладают  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ , реже  $\{110\}$ ; их комбинации обычно не отличимы от голоэдрических. Кристаллы большей частью сильно деформированы; плоскости покрыты скульптурами и штриховкой.

Золото и электрум чаще встречаются в параллельных и двойниковых скелетообразных сростках, чем в простых многогранниках. Очень обычны древовидные сростки, неделимые которых вытянуты по  $L^2$  или  $L^3$  (рис. 5–8). Эти

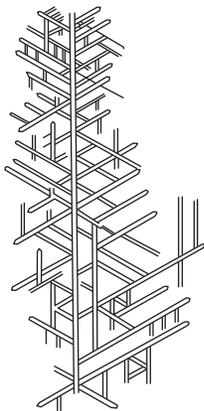


Рис. 5. Параллельные сростки кристаллов золота из Фачебая. 1955 г.

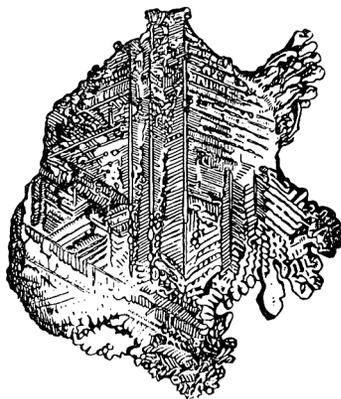


Рис. 6. Золотая пластинка из Верешпатака

образования нередко переходят в тонкие волосатые формы, которые легко закручиваются и срстаются в пластинки.

Обычно эти древовидные тончайшие массы срстаются в большие или малые комки, зубчатые формы, пластинки. Они образуют *самородки*. В эти пластинки и зубчатые массы срстаются тысячи неделимых, частью расположенные одна по отношению к другой в двойниковом положении (по  $\{111\}$ ). В пластинках золота двойниковые оси неисчисляемых неделимых параллельны плоскости пластины (рис. 6 и 7). Среди таких пластинчатых образований великолепные образцы встречены, например, в Трансильвании (Верешпатак), в Эльдorado в Калифорнии, в Антиохии в Колумбии. В России они встречались в Сысертске и в старом Невьянском руднике на Урале.

Все окатанные на вид и бесформенные кусочки золота имеют в действительности сложное закономерное строение. Оно обычно не видно снаружи, так как такие зубчатые массы золота мягки, пластичны и легко окатываются и закручиваются под влиянием внешней среды. Это строение отвечает мельчайшим чешуйкам золота и его огромным самородкам, вес которых доходит до десятков килограммов<sup>1</sup>. Мельчайшие частички золота не превыша-

<sup>1</sup> Самородки весом около 80–90 кг уже огромны. Известны отдельные исключительные выделения, может быть не вполне отделенные от пустой породы. Так называемый Гольтерманов самородок весил до 305 кг (630 фунт.), Царево-Александровский, на Урале (1837), – до 220 кг (2 п. 7 ф. 92 з.).

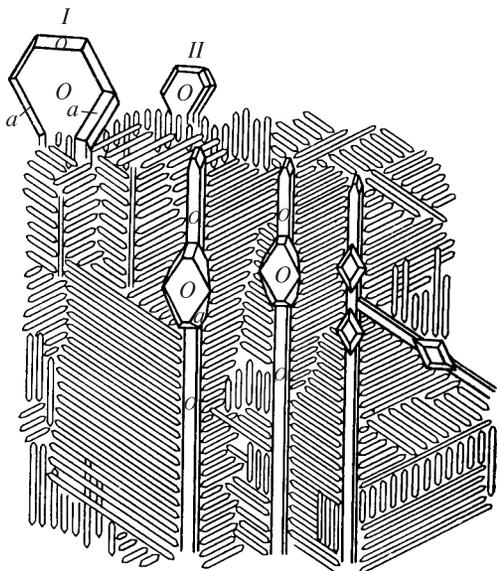


Рис. 7. Золота пластинка из Верешпатака –  
увеличенная  
 $a\{100\}, O\{111\}, \{111\}$

возможны иногда первоначальное выделение коллоидальных гелей золота и дальнейшая их перекристаллизация; очень вероятно кристаллизация в связи с электрическими процессами и с распадом соединений, заключающих золото. Несомненно, что выделение кристаллов золота идет иногда в твердой среде, как это впервые указал один из старых русских минералогов проф. Д. Соколов, без перехода в газообразное или жидкое состояние.

По-видимому, золото выпадает всеми этими путями. Коллоидальные формы золота – *чистое золото* – сохраняются редко; такое золото наблюдалось в виде своеобразных шаровых конкреций. Химически чистое темное золото, образованное разложением теллуристых руд, – «горчичное золото» (*mustard gold*) рудокопов Колорадо – является, вероятно, таким аморфным золотом, легко получаемым и искусственно<sup>1</sup>.

**292.** Очень схоже с золотом по своим морфологическим формам и *самородное серебро*. Оно кристаллизуется, по-видимому, в голоэдри. Его многогранники более редки – преобладает  $\{100\}$ , часто в комбинации с  $\{111\}$  (рис. 9 и 10). Чрезвычайно часты вытянутые кристаллы, часто имеющие вид тонких нитей и волос; эти нити и волосы обычно скручиваются и закручиваются. Каждый волос является кубическим неделимим серебра, вытянутым по одной из осей симметрии 4-го порядка. Есть нити серебра

ют 0,02 мм диаметром. С другой стороны, кажется, самый большой самородок золота, до сих пор известный, представляла пластина, найденная в 1872 г. в Новом Южном Валлисе – 1,5 м длины, 1 м ширины и 0,1 м толщины.

Своеобразное строение самородного золота может быть сейчас прослежено новыми методами металлографии; оно всегда оказывается одним и тем же – отличным от зернистого сложения искусственного металла. Это связано с тем, что самородное золото выделяется не замерзанием расплавленного жидкого металла, как это происходит в нашей технике, а в результате сложных кристаллизаций в водных, нередко горячих и перегретых растворах – в жилах, в пустотах пород. Характер процесса нам неясен,

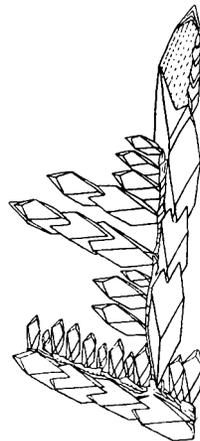


Рис. 8. Параллельные сростки кристаллов золота из Орегона

<sup>1</sup> См. дополнения.

(сростки волос, также деформированные кубические кристаллы) до 0,25 м длиной. Закручивание происходит не только от внешних влияний, но и под влиянием поверхностных сил кристалла.

Сплошные куски серебра – мельчайшие самородки и огромные пластины – в общем представляют сложение, аналогичное сложению самородного золота. Наблюдаются дендриты, двойниковые сращения (по {111}), губчатые массы. Они достигали и достигают огромных размеров – являются результатом кристаллизации в водной или твердой среде в связи с распадом серебряных соединений (§ 318). Их размеры доходят до 500 кг и больше.

Эти большие пластины и самородки серебра являлись всегда характерными вадозными образованиями и находились в верхних частях – железных шапках месторождений серебряных минералов. В XIV–XV столетиях их находили на Гарце и в Рудных горах Чехии и Саксонии, в XVI столетии – в девственных рудниках Южной и Центральной Америки, в XVIII – на Медвеьем острове на Белом море и на Алтае, в начале XX столетия – в «Серебряном городе» Канады.

По мере хода цивилизации эти кристаллы серебра исчезают с земной поверхности, их остатки сохраняются только в музеях.

Превосходные кристаллы и сростки серебра наблюдаются в немногих местностях, например прежде встречались в Конгсберге в Норвегии, во Фрейберге в Саксонии; из более новых находок превосходные кристаллы наблюдались в Каракалес в Чили или Элькхорн в Мексике. В России большие самородки в середине XVIII века находились на Медвеьем острове на Белом море.

**293. Золото в земной коре.** Самородное золото и электрум являются главными минералами, в которых концентрируется золото в земной коре.



Рис. 9. Самородное серебро из Конгсберга

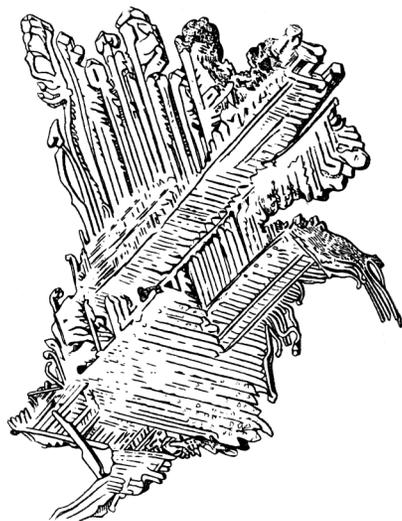


Рис. 10. Пластика серебра из Конгсберга

Для золота, помимо самородного состояния<sup>1</sup>, известны теллуристые минералы, несомненно до сих пор не выделенные селенистые тела.

Все остальные определенные соединения золота, указания на которые нередко находятся в литературе, являются гипотетическими (силикаты, сульфосоли, сернистые, мышьяковистые, хлористые и т.д.).

Едва ли можно сомневаться, что золото в тончайших формах своего выделения способно давать абсорбционные или аналогичные химические неустойчивые соединения, например с пиритом.

Несомненно, золото находится в водных растворах; в каком виде – мы точно не знаем. Оно открыто и количественно определено в морской воде. Эти определения дают нам 1,2–6,0 · 10<sup>-6</sup>% золота (Ливерсидж, Вагонер), в общем составляющие колоссальные его количества, равные 5 · 10<sup>9</sup> т, может быть больше.

Оно наблюдается и в горячих минеральных источниках, связанных с жильными образованиями, например найдено Беккером в Стимбот-Спрингс в Калифорнии, где оно отлагается в кремнистых выделениях с киноварью (HgS), пиритом (FeS<sub>2</sub>), соединениями мышьяка и сурьмы. Многочисленные и обычные выделения его в жильных месторождениях точно так же, несомненно, указывают на перенос его в горячих водных растворах.

**294.** Мы должны признать чрезвычайно легкую подвижность золота в водных природных растворах. Оно легко переходит в раствор и также легко из него выпадает в кристаллических образованиях.

Учитывая огромные количества воды, обтекающей земные породы, долгое геологическое время, исчисляемое миллионами лет, сложность химического состава природной воды и чувствительность металлического золота (и его сплавов с серебром) к химическому характеру этой воды, мы должны признать самородное золото *за легко растворимый и переносимый водами в вадозной и фреатической области минерал.*

В связи с этим мы находим его выделенным в друзах и жеодах в минералах и среди минералов, несомненно образовавшихся из водных растворов. Оно известно в виде включений в кристаллах кварца (SiO<sub>2</sub>), гипса (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O), барита (BaSO<sub>4</sub>), кальцита (CaCO<sub>3</sub>), цеолитов и т.п. Такие образования известны во всех больших месторождениях золота водного происхождения различного характера (например на Урале или в Трансваале). Золото выделяется при этом и в толщах минералов, выпавших водным путем, например в кембрийских гипсах по р. Чаре, Олекминского окр., Якутской обл. (А. Герасимов).

В связи с этим золото выпадает в осадочных породах, богатых окаменелостями, и в окаменелостях, например в Калифорнии, в прибрежных Кордильерах (Береговых хребтах), оно найдено (рудник Манзанита) с киноварью, в нижнемеловых слоях с *Aucella Piochii* Gab., на Санарке в Южном Урале – в палеозойских слоях внутри стеблей криноидей и т.п.

**295.** Выделение золота из водных растворов связано с характером природных вод. В них всегда находится много коллоидов – они являются сла-

<sup>1</sup> Амальгамы (§ 324), палладистые, висмутистые, родистые разности золота относятся к тому же отделу минералов.

быми золями. Искусственно водные золи золота, им относительно богатые, готовятся без особого затруднения.

Очень может быть, в таком именно виде золото переходит в «раствор» в водных растворах некоторых солей, несомненно всюду находящихся в природе, в частности в биосфере. Так, золото легко переходит в водный раствор в присутствии в воде хлористых, азотнокислых, сернокислых солей щелочных металлов. Большое значение приписывают феррисульфатам, часто образующимся в вадозных водах в результате окисления пирита. Иногда находили золото в парагенезисе с такими феррисульфатами (горы Батл, Колорадо).

Эти выводы основаны на опыте. Наблюдения в природе указывают на большое количество других тел, обладающих теми же свойствами; так, например, по-видимому, органические (коллоидальные) вещества захватывают золото из водных золей.

Золото очень легко выделяется из этих растворов и золей. Большую роль играют при этом контактные силы, связанные с присутствием в растворах не изменяемых ими тел. Так, твердые нерастворимые сернистые соединения свинца (галенит –  $PbS$ ), железа (пирит –  $FeS_2$ ) и т.д. легко выделяют золото из водных растворов. Прямые опыты со слабыми растворами сернистого золота в присутствии углекислых щелочей показали его легкое выделение на этих металлических минералах. Еще больше данных накоплено наблюдением. В австралийских россыпях (Смит, Ульрих и др.) замечено выделение золота в кристаллах и на кристаллах пирита, образовавшихся во время работ – на деревянных крепежах новейших сооружений.

Процессы выпадения золота из золей очень мало изучены и, по-видимому, довольно сложны. Они имеют характер равновесий и идут в ту и другую сторону. Так, например, в присутствии марганцевых соединений золото удерживается в растворах, под влиянием железных оно выпадает (Эммонс). Мы увидим ниже огромное значение в биосфере вадозных выпадений окисей железа и марганца.

Выпадения и передвижения золота наблюдаются на каждом шагу в каждой россыпи и жильном месторождении.

**296.** Огромные количества золота находятся таким образом в каждый данный момент или в слабых растворах в гидросфере, или в вечно подвижных равновесиях, – то переходя в раствор, то из него выпадая, – в природных наземных и подземных водах.

В связи с этим золото захватывается живым веществом. Оно уже было замечено в нем в XVIII столетии и еще раньше, в эпоху алхимиков. Его находят в растениях: морские водоросли концентрируют, по-видимому в очень слабой степени, его из морской воды. На суше оно поглощается наземной растительностью, в частности деревьями, и наблюдается в животных организмах. К сожалению, числовые данные этой миграции атомов золота отсутствуют.

Уже старые научные работники заметили, что золото находится на земной поверхности всюду: в водных растворах, в организмах, во всякой почве, во всякой горной породе. Мы не знаем, в каком виде оно здесь собирается в коллоидальной ли форме, выпадая из растворов в виде тончайшей мути самородного золота, в твердых растворах или в еще более тонких рассеяниях. Но самый факт «всюдности» золота, проникновения им окружающей нас материи не подлежит сомнению.

Золото в ничтожных измеримых следах проникает не только биосферу, – оно связано не только с водными растворами, его находят во всех метаморфических и изверженных породах.

С этими изверженными породами тесно связаны известные нам его концентрации – *коренные месторождения* самородного золота.

**297.** Мысль о связи золота с изверженными породами и о его в них нахождении медленно проникала в научное сознание. Кажется, впервые доказал нахождение золота в изверженной (разрушенной) породе на Урале в 1820-х годах проф. Н. Щеглов; в 1830–1840-х годах эта мысль стала более ясной и в 1840-х привела к обобщениям Эли де Бомона, который связал с массивными породами все коренные месторождения золота. В измененной форме это обобщение – на основании новых наблюдений – вошло в общее сознание в конце века. В XX веке В. Линдгрэн (1913), обобщив ранее сделанные наблюдения, указал на связь наблюдаемых первичных месторождений золота с глубиной, в которой они образовывались, и этим путем связал в единое целое как части одного процесса почти все разнообразные, давно известные типы месторождений золота.

Самородное золото во всех своих коренных месторождениях связано, с одной стороны, с первичным золотом, находящимся в магмах, а с другой – с тем золотом, которое находится в водных растворах или в золях в биосфере и с ними проникает в более глубокие части земной коры. Значение этого золота, приходящего из верхних частей земной коры, тем меньше, чем глубже образовалось данное нахождение самородного золота.

Но и в самых поверхностных месторождениях золота главную роль играет золото фреатического или ювенильного происхождения; рассеянное золото биосферы одно не дает заметных концентраций. Оно только добавляется к ранее принесенному.

**298.** Золото магмы при застывании ее в горные породы остается отчасти в горной породе, частью же до застывания магмы собирается в других минеральных телах, давая месторождения самородного золота или теллуристых (может быть селенистых) его соединений.

Золото находится как в кислых и средних, так и в основных породах. Наиболее характерным для него является его химическая инертность в этих условиях – выделение его в самородном состоянии (в сплаве с серебром).

Долгое время самородное золото находили только химическим путем, но позже не раз удавалось доказать под микроскопом присутствие в изверженных породах самородного золота, большей частью в виде тончайшей пыли и древовидных сростаний.

Химический характер этого золота неясен. Анализ породы всегда дает значительное преобладание серебра, так что приходится или допустить выделение одновременно самородного серебра и золота-электрума или нахождение здесь серебристых разностей, не встреченных в других условиях (§ 289).

Золото найдено в самых разнообразных породах разного возраста. Едва ли может быть сомнение, что оно может быть найдено во всякой изверженной породе.

Среднее содержание его в земной коре около  $1 \cdot 10^{-6}\%$ , но это число минимальное, так как новые данные дают большую его распространенность в

изверженных породах, чем это раньше считалось. По Вагонеру например, в свежих гранитах его количество колеблется от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}\%$

Нередко можно убедиться, что золото выделилось одновременно составляющими породу минералами, наблюдается в полевом шпате, кварце и т.д. Оно редко наблюдается в этих породах в количествах, окупающих его разработку.

Однако, несомненно, количество золота, находимого в изверженных породах, неодинаково: есть изверженные породы более и менее богатые золотом. Эти обогащения или связаны с первичным богатством магмы золотом, или с тем, что золото при застывании породы осталось в массе породы, не перешло в водные или летучие соединения, ушедшие из магмы до ее застывания.

Самородное золото, как и многие другие минералы изверженных пород, не всегда выпадает из магматического раствора. Оно появляется в породе в результате распада летучих соединений, концентрируется в металлических минералах породы, например в пиритах.

**299. Коренные месторождения самородного золота и электрума.** Коренные месторождения золота находятся в тесной генетической связи с изверженными породами. В них собирается то золото магматического очага, которое уходит из него до застывания его в изверженную породу.

В этих первичных месторождениях редко собираются значительные количества золота. По Фохту, скопления в тысячу тонн очень редки. Самое большое известное его скопление в Витватерсранде (иногo происхождения – § 314) – до глубины в 1 км – едва достигает 5000 т.

В этих месторождениях концентрация золота относительно незначительна по сравнению с золотом, оставшимся в породе, иногда даже его количество в них не больше. Но оно находится здесь в форме, более удобной для добычи, часто перекристаллизовано и собрано в большие кристаллы и самородки. В верхних частях этих коренных месторождений, находящихся в области действия вод биосферы и верхней метаморфической оболочки, идет его обогащение, связанное с его нахождением в наземных и подземных водах (§ 295 и сл.).

Богатые месторождения дают  $1-4,5 \cdot 10^{-3}\%$  золота. В кварцевых жилах обычны его количества порядка  $10^{-4}-10^{-5}\%$ , например среднее для золотых жил Виктории в Австралии  $1,49 \cdot 10^{-5}\%$ .

В каком виде золото удаляется из магмы, мы точно не знаем. Иногда оно уходит в виде теллуристых и селенистых соединений – единственных несомненных природных соединений золота.

Но несомненно, что оно (и серебро) в той или иной форме выходит из магмы вместе с водой и *кремнеземом* – в виде ли коллоидального золота, в виде ли раствора или в перегретых парах. Всеобщее и постоянное его нахождение с кварцем, иногда выделившимся при высокой температуре, не может быть объяснено иначе.

Менее доказана часто указываемая связь его с выходом из магмы S, As, В, Bi, Sb, может быть Сг и Fe, хотя это весьма вероятно, по крайней мере для первых из перечисленных элементов.

**300.** Коренные месторождения, генетически связанные с магмами и их остатками – массивными породами, принимают форму очень различных минеральных тел: штокверков, жил, контактов и т.п. Они расположены в вер-

хних земных оболочках, иногда очень далеко от исходного магматического очага. Это разные формы трещин, заполненные разными веществами, выделившимися частью из водных растворов, частью в связи с пневматолитическими процессами и застыванием богатой водой и перегретым паром магмы. Ничтожные количества золота, в них находящиеся, представляют в общем процессе мелкую подробность.

Однако эта подробность не случайная, и нам начинает сейчас выявляться правильность миграции атомов золота и образования самородного золота в связи с застыванием кислых магм.

Долгое время морфологически различные месторождения золота – штокерки, контакты, жилы – казались не связанными. Обобщение Линдгрена позволило охватить их как части единого процесса.

Дело в том, что в доступных нашему изучению частях земной коры мы одновременно наблюдаем в одном и том же разрезе – благодаря денудации и тектоническим процессам – различные части минеральных тел, связанных с застыванием магмы. На большом их протяжении в разных земных оболочках резко меняются условия температуры и давления, меняется и окружающая их и на них воздействующая химическая среда. В то же время продукты, выделяемые из магмы, постепенно распределяются по их летучести, по их растворимости, по их подвижности. Переходы между алюмосиликатовой магмой, переполненной парами воды и водным горячим раствором – золев кремнезема и глинозема, совершенно постепенны.

Различные типы золотых месторождений являются различными разрезами одних и тех же, в общем огромных, минеральных тел. По их минералогическому составу можно точно судить об условиях их образования. В окружающей нас природе мы обычно наблюдаем только части этих тел – верхние, нижние или средние, очень часто резко между собою минералогически различные.

**301.** Линдгрэн обратил внимание на *глубину* образования этих минеральных тел от *земной поверхности*. Но по существу имеет еще большее значение *близость* или *отдаленность их от магматического очага*. Огромное давление более глубоких участков земной коры, несомненно, отражается на режиме уходящих из магмы газов и паров и на большем (на глубинах) и меньшем (ближе к поверхности) их проявлении в минералогическом составе минеральных тел. Сохранение в месторождении золота более летучих и легко удаляемых соединений элементов, несомненно, придает глубинным месторождениям особый минералогический и химический характер. Но еще большее значение с этой точки зрения имеет *близость* образующегося минерального тела к тому очагу, от которого оно получает свои элементы. Для месторождений, связанных с магмами, это сказывается в их богатстве или в их бедности *алюмосиликатами*, сложностью их химического элементарного состава.

Поэтому в основу деления месторождений самородного золота удобнее положить оба признака: близость образовавшегося минерального тела к той горной массивной породе, с которой они вместе образовались из одной магмы, и более или менее далекое от земной поверхности образование минерального тела. Необходимо еще отличать характер исходной магмы: месторождения, связанные с основными породами, будут редко иными, чем месторождения, связанные с породами кислыми.

Для золота его месторождения связаны как с основными, так и с кислыми массивными породами. Огромное большинство месторождений самородного золота, имеющих практическое значение, генетически связано с кислыми породами – с породами, богатыми кремнеземом (§ 70). К ним относятся наибольшие скопления самородного золота и почти все наши наиболее изученные и распространенные его месторождения.

Средние породы редко дают начало значительным выделениям самородного золота.

**302.** Согласно указанным признакам для *кислых* пород можно отличить четыре крайних типа:

1. Месторождения, близкие к магматическому очагу, образовавшиеся далеко от земной поверхности. Температура достигала многих сотен градусов, давление измеряется тысячами атмосфер. Обычно богаты алюмосиликатами (хлорит, турмалин, каолиновые алюмосиликаты и т.д.). Часты штокверки, аплитовые, метасоматические жилы. Резки проявления контактов. Очень часты в древних докембрийских и палеозойских слоях, так как более новые проявления тех же самых процессов находятся в данное время далеко от земной поверхности.

2. Аналогичные месторождения, связанные с вулканическими породами, т.е. образовавшиеся вблизи от земной поверхности. Температура выделения минералов более низкая. Богаты алюмосиликатами (каолиновые), связаны с последними стадиями вулканических процессов, с гидротермальными процессами. Всегда относятся к новейшим геологическим эпохам (не древнее третичной), так как более древние разрушены денудацией или отошли от земной поверхности благодаря тектоническим перемещениям.

3. Глубинные месторождения, далекие от вулканического очага, выражены *кварцевыми жилами*, температура образования которых доходит до 200–300° С. Форма минеральных тел зависит от пустот, связанных с движениями земных слоев. Нередки целые поля кварцевых золотоносных жил в тектонически разрушенных участках земной коры. Золото удалялось из магматического очага вместе с сернистыми соединениями и в связи с движением коллоидальных растворов кремнезема.

Нижние части кварцевых жил, более редко наблюдаемые, представляют переход в первый тип месторождений золота. Кварцевые жилы этого типа относятся к более древним геологическим периодам, более новые по возрасту обычно находятся далеко от земной поверхности.

4. Аналогичные, богатые кварцем, также опалом и халцедоном, образования, выделенные в связи с вулканическими породами, вблизи земной поверхности. Температура выделения минералов была близка к 100 °С. Обычно это образования новейших геологических эпох, не древнее третичной. Более древние или разрушены денудацией или скрыты в земной коре благодаря тектоническим перемещениям<sup>1</sup>.

**303.** Эти типы являются крайними случаями. Между ними есть переходы, но в общем мы почти всегда можем, изучая месторождение золота, подвести его под один или под другой тип или рассматривать его как переходный

---

<sup>1</sup> Температура образования пегматитовых кварцевых золотоносных жил 575–800° С (Sprigg, 1923).

между ними. Форма минерального тела, меняющаяся от условий застывания и перекристаллизации, еще более увеличивает разнообразие природных случаев.

Очевидно, первый и третий типы наиболее обычны, так как они отвечают всему прошлому геологическому времени; образовавшиеся в глубоких частях земной коры в разное геологическое время, эти месторождения постоянно, благодаря тектоническим передвижениям и денудации, приближаются к земной поверхности. Месторождения, связанные с вулканическими процессами, занимают второе место, так как отвечают более короткому промежутку времени – только третичной и четвертичной эпохам.

Бесконечное разнообразие природных процессов отражается на большой индивидуальности каждого месторождения. Но мы всегда можем уловить объединяющие их общие черты. В каждом типе можно выделить несколько различных, относящихся к нему, групп.

Несколько примеров могут дать понятие о наблюдаемых в природе явлениях.

В первом типе – в *глубинных месторождениях золота, близких к магматическому очагу*, – наблюдаются, во-первых, выделения золота в очень богатых алюмосиликатами жильных горных породах, переходящих в пегматитовые, богатые кварцем и содержащие алюмосиликаты жилы. От этих пегматитовых жил есть все переходы в кварцевые жилы, отличающиеся от обычных кварцевых жил главным образом характером алюмосиликатов и силикатов (группа авгита и роговой обманки, турмалины, гранаты сверх обычных каолиновых и хлоритовых тел; цеолиты не наблюдаются). Их кварц очень своеобразен, полупрозрачен, имеет стекловатый вид.

Сюда же должны быть отнесены контактовые и штокверковые месторождения.

Так, в бассейне Гилюя, Зейского округа, Амурской области, самородное золото встречено в *аплитах* или в богатых полевым пшшатом пегматитах в гнейсовой толще (М. Иванов, 1901). Аналогичны аляскинты Невады и Аляски в палеозойских слоях, переходящие в гранит и в кварцевые золотоносные жилы, содержащие самородное золото и золотоносный пирит (J. Spurr, 1896 и сл.)<sup>1</sup>.

В небольшом количестве самородное золото часто наблюдается в штокверках оловянного камня, но известны аналогичные месторождения и самородного золота, например в гранитных массивах по р. Джалону (бассейн Зеи).

В Америке, Южной и Северной, отмечены многочисленные примеры глубинных жил – в Аппалачских горах (от Мэриленда до Алабамы), в Канаде (Онтарио и Квебек), в Западной Америке (Южная Дакота и Новая Мексика), на Аляске, в Бразилии. Некоторые из этих месторождений дали большие количества золота; так, из образовавшихся из таких кварцевых жил россыпей южных Аппалачских гор добыто больше 45 т золота. Эти жилы содержат алюмосиликаты: хлорит, альбит, слюды, турмалины, гранаты, шпинели, магнетит, сернистые тела.

---

<sup>1</sup> Пегматитовые жилы с золотом часто богаты молибденовым блеском, например около Брикенбридж в Колорадо (Spurr, 1923).

Всегда более или менее резко выражены контактовые изменения окружающих пород. Исследование этих изменений позволяет, по-видимому, отличить золотые месторождения, образование которых сопровождалось выделением углекислоты (как, например, Березовск, Невьянск на Урале, около залива Бернера в юго-восточной Аляске и др.). Здесь гранитные и другие породы контактов обогащены карбонатами Ca, Mg, Fe, находящимися совместно с алюмосиликатами, магнетитом или гематитом и т.п.

Такие контактовые изменения пород получили на Урале (Березовск) название *лиственитов*. В Березовске, где разработка началась в 1745 г., вначале получались в области выветривания (железной шапке) большие скопления и самородки золота, очевидно связанные со вторичными процессами выветривания (§ 294).

Другим типом изменения является *пропилитизация*, более резко выраженная в кварцевых жилах, особенно образовавшихся ближе к земной поверхности (§ 302). Этим именем называется характерное изменение окружающих пород, связанное с перекристаллизацией кварца и с образованием гидротермальных алюмосиликатов. Такие изменения наблюдаются вокруг золотоносных минеральных тел на расстоянии обычно до 0,25–0,50 км, реже – до 1 км. Здесь образуются кальцит, такие алюмосиликаты, как эпидоты, цеолиты, серицит, каолин, адуляр, часто пирит. Этот процесс связан не столько с приносом или уносом вещества, сколько с действием горячих слабых кремневых растворов, содержащих  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , на окружающую породу.

Золото во всех этих месторождениях нередко наблюдается в ясных участках обогащения – «столбах». Верхние части были более богаты золотом, нижние – более бедны ( $5 \cdot 10^{-4}$ – $3,5 \cdot 10^{-3}$  % Au), но уменьшения с глубиной не видно. Золото, часто невидимое глазом, сосредоточено в пиритах – в тончайшей мути.

**304.** Гораздо более распространены *кварцевые золотоносные жилы и их поля* – третий тип месторождений. Они дают наибольшее количество золота, добываемого из первичных месторождений.

По-видимому, этот тип первичных месторождений действительно концентрирует большую часть золота в земной коре, и в этой форме собирается главная масса золота, выделяемого из магмы до ее застывания в изверженную породу (§ 298). Главная часть разрабатываемых на золото жил образовалась на глубинах от земной поверхности в 1,5–2,5 км, но некоторые выделились на еще больших глубинах (до 5–10 км). Благодаря такой незначительной глубине в некоторых частях земной поверхности, отвечающих большим глубинам земной коры, нет богатых золотом кварцевых жил. Ими относительно беден даже богатый золотом Средний Урал, главные, коренные месторождения которого – более глубокого происхождения.

Золото наблюдается в жилах или в свободном нахождении, или сосредоточено в виде тончайшей мути в пирите и сернистых соединениях. В кварцевых жилах наблюдаются иногда карбонаты (кальцит, доломит, сидерит, бурый шпат), реже барит, алюмосиликаты, очень редок флюорит. Из металлических соединений обычен пирит, нередко соединения мышьяка (главным образом арсенопирит), меди (главным образом халькопирит), свинца (галенит), цинка (сфалерит). Алюмосиликаты появляются в большем количестве в жилах,

более близких к магматическому очагу. Есть переходы между кварцевыми жилами обычного типа и глубинными месторождениями.

Характер жильного кварца очень своеобразен и исключает возможность его выделения из обычных водных растворов. Очень своеобразны трещины и сдвиги, его проникающие, указывающие на изменение объема, связанное с его перекристаллизацией. Иногда в этих трещинах выпадают тонкие пластинки золота. Кварц содержит включения жидкостей, иногда жидкой  $\text{CO}_2$ , растворы хлористых и сернокислых солей. По-видимому, он выкристаллизовался под значительным давлением. Лишь в верхних частях наблюдаются позднейшие процессы его перекристаллизации в связи с явлениями выветривания.

Таким образом, кварцевые золотоносные жилы должны быть сравниваемы с пегматитовыми (§ 115 и сл.), частью с метасоматическими (§ 111) жилами. Породы стенок всегда изменены; очень часто наблюдаются первичные изменения минералов жил, связанные с последними стадиями процесса их образования.

Изменения окружающих пород – *контакты* – того же самого характера, как наблюдаемые в золотоносных месторождениях первого типа. Очень распространены пропиловитовые изменения (§ 303), например на западном склоне Сиерры-Мадре в Мексике, в Аризоне и т.д.

Кварцевые жилы временами огромны. Знаменитая жила Мозер-Лод в Калифорнии прослежена почти без перерыва на пространстве около 200 км, разрабатывалась на протяжении 125 км (от графства Марипозы до графства Эльдorado). Она выделяется в некоторых местах в общем рельефе страны в виде белой стены. Мощность ее от 2 до 20 м – она уходит в недоступную нам глубину. Ее вес, несомненно, – миллионы тонн.

Обычно наблюдаются поля (§ 102) кварцевых жил, часто жил одного и того же возраста. В Виктории, в Австралии, к началу 1890-х годов разрабатывались около 3000 жил, не считая выработанных и незначительных. Мощность этих жил очень различна: некоторые достигают немногих сантиметров, другие – десятков метров, средняя мощность – около метра. Они разветвляются, соединяются, дают сужения и расширения, тянутся на неизвестную глубину. Находятся в связи с гранитными породами; золото в них большей частью мелкое, невидное глазу, – кристаллические многогранники редки.

В России большую систему кварцевых жил в разрушенных гранитных породах и в связи с ними представляет так называемая Кочкарская система (около Кочкаря) на Южном Урале – одно из самых богатых коренных месторождений золота Урала.

Бесчисленные системы таких золотоносных жил – должно быть, многие десятки или сотни их тысяч – рассеяны по всему земному шару. Это выведенные на земную поверхность денудацией или тектоническими движениями участки более глубоких частей земной коры, где шло выделение золота. Жилы, сейчас разрабатываемые и выходящие на земную поверхность, образовались миллионы лет тому назад, в древние геологические периоды. Преобладают жилы очень древние; так, например, кварцевые жилы Енисейской обл. образовались, по А. Мейстеру, в докембросилурское время.

**305.** В жилах самородное золото сосредоточено в верхних их частях, доступных влиянию вадозных вод. Оно изредка наблюдается здесь в виде са-

мородков, часто в виде кристаллических многогранников, друз, пластинок сложного строения (§ 291), налетов, невидной глазу пыли. Оно легко извлекается ртутью. Около кислородной поверхности уровня вод обычно наблюдается обогащение видимым золотом. По-видимому, часто наблюдаемые такие повторяющиеся в одной и той же жиле обогащения отвечают колебаниям грунтовых вод в течение геологического времени.

Книзу видимое золото обычно исчезает, оно сосредоточено в сернистых, мышьяковистых, сурьмянистых, селенистых соединениях: пирите, арсенопирите, халькопирите, галените, блеклых рудах и т.п. Оно находится там в значительной части или целиком в состоянии, не извлекаемо ртутью, т.е. не в самородном состоянии.

В верхних частях жил золото перекристаллизовывается в связи с разрушением этих первичных его находений. Этим определяется его характерный парагенезис: кварц, халцедон, гидраты окиси железа, железо-марганцевые соединения (§ 295), кислородные соединения меди, свинца, пирит новейшей генерации и т.п. Эта перекристаллизация золота идет часто в твердом виде (§ 291). Прекрасно это видно, например, в Березовске, где нитевидные кристаллы золота выделяются при разрушении кристаллов айкинита ( $\text{CuPbBi}_2\text{S}_6$ ), во время перехода их в оксивисмутистые тела.

Концентрации золота в вертикальном направлении в жилах не всегда связаны с передвижением вадозных вод, так как такие же обогащения (бонанцы испанских рудокопов) известны для глубинных частей жил, богатых металлическими соединениями. Очень часто они наблюдаются на местах пересечения разных жил, т. е. разных гидротермальных областей.

Количество золота, собранного в одной и той же жиле, обычно не очень велико. Редко, когда добыча длится, для богатых месторождений, более 15–20 лет. Все жилы Калифорнии, например, дали с 1851 г. по 1900 г. всего около 600 т золота.

**306.** Как попадает золото в жилы, в каких формах оттуда приносится, – мы точно не знаем. Исчезновение видимого золота, его сосредоточивание в металлических бескислородных соединениях в нижних, первичных частях жил заставляет думать, что оно приносится в коллоидальной форме и осаждается в связи с контактными (капиллярно-гальваническими) явлениями. Едва ли золото выделяется в виде определенных соединений. Правда, оно нерастворимо здесь в ртути (например, из пиритов), но извлекается из них растворами  $\text{KCu}$ . Вероятно, оно находится в форме тонких физических смесей (§ 179).

Едва ли можно сомневаться, что в жилах собирается не только золото, непосредственно связанное с магмами. Это несомненно для части золота, но не для всего. Поэтому связь золотоносных кварцевых жил с магматическими процессами долгое время была неясна и медленно входила в общее сознание. Эти представления укрепились в XX веке, хотя еще в прошлом веке их связь с магматическими процессами была ясна для многих исследователей (Фурнэ, особенно Эли де Бомон в 1840-х годах, Т. Белт – в 1860-х).

Но в то же время для золота и для других химических элементов, находящихся в жилах, существуют многочисленные данные, указывающие на их принос сверху, с земной поверхности, вадозными и фреатическими водами. Особенно ясен такой парагенезис для жил, образовавшихся ближе к земной поверхности. Такие жилы в верхних частях часто более богаты золотом.

Такой характер жил является следствием общих условий циркуляции вод в земной коре. Система находящихся в ней пустот является общимместилищем подвижных форм материи – жидкостей и газов, какого бы происхождения они ни были: поднимаются ли они снизу (ювенильные и фреатические) или проникают сверху (вадозные и фреатические).

В истории золота этот процесс улавливания золота кварцевыми жилами имеет огромное значение. Этим путем входит в круговорот из коллоидальных растворов рассеянное золото биосферы (§ 296). Его улавливание связано с ростом кристаллов и контактными капиллярными процессами (§ 291).

В связи с этим парагенезис золота в жилах очень сложен. Часть элементов, его сопровождающих, связана с магмами, другая – вадозного происхождения. Сейчас этот вопрос во всей его полноте не выяснен.

Очень характерно присутствие своеобразных не изученных органических веществ. Едва ли они безразличны для выделения золота. Вероятно, они связаны с вадозными водами, являются продуктами разложения живого вещества.

**307.** Второй и четвертый типы (§ 302) – месторождения вблизи земной поверхности – являются частным случаем рассмотренных. Кварцевые жилы этого типа относительно редки; но среди них есть случаи больших скоплений, например знаменитая жила в Комстоке в Неваде, давшая (1859–1911 гг.) больше 5000 т золота и серебра (золота – 214 т). Золото Комстока приближалось к электруму; породы, окружающие жилы, сильно изменены (пропилитовое изменение – § 303). Кварц, кроме золота, содержал пирит, свинцовый блеск, сернистые соединения серебра, кальцит. Образование жилы связано с андезитами и шло при температуре, немного превышавшей 100° С. В жилах этого типа обычно, кроме кварца, встречается халцедон. В них редок халькопирит. Видимое золото, большей частью мелкое, главным образом находится в верхних частях жил. Часты соединения серебра.

Есть месторождения, еще более связанные с вулканическими породами, с их переработкой горячими водными растворами в последние стадии вулканических извержений. Они отвечают иногда штокверкам. Таковы большие месторождения Трансильвании и Венгрии, разработка которых тянется более тысячи лет, – в Оффенбанье, Верешпатаке, Надьбанье и т.д. Золото (часто электрум) связано с андезитами и дацитами третичного возраста. Оно выделилось в неправильных кварцевых жилах и прожилках как в самих изверженных породах, так и в окружающих их третичных песчаниках и мергелях. Его кристаллы (нередко дендриты, губчатые массы, кристаллические пластинки) наблюдаются в пустотах с кварцем, пиритом, блеклыми рудами и другими сернистыми соединениями, теллуристыми соединениями золота, карбонатами Ca, Mg, Fe, Mn.

**308.** Значительно менее распространены и менее изучены месторождения золота, связанные с основными породами.

По-видимому, оно в них находится не в меньшем количестве, но для основных пород нам неизвестны его концентрации, какие мы наблюдаем, например, в кварцевых жилах для пород кислых.

Оно постоянно находится вместе с платиной (§ 271) и осмистым иридием (§ 281). При разрушении основных пород золото попадает в россыпи (§ 276).

Изредка встречаются его скопления в верхних частях основных пород, переработанных горячими фреатическими или ювенильными водами. Таковы его нахождения в серпентинах в Балбукской даче в Южном Урале, на склонах Урал-Тау в Верхнеуральском уезде и т. д. Здесь в разрушенных серпентинах (штокверках) самородное золото сопровождается магнетитом, доломитами, бруситом, серпентин-асбестом, гидратами углекислого магния. Очевидно, его выделение шло под влиянием богатой улекислотой горячей воды. Оно выделялось здесь в виде тонких пластинок, их сростков и мути.

**309.** Таким образом, первичные месторождения золота собирают часть золота магмы, ту, которая удаляется из нее до застывания ее в изверженную породу. Золото находится во всякой магме, во всякой изверженной породе, однако относительно только немногие из них дают начало месторождениям самородного золота.

Они образуются только в связи с породами, особенно богатыми золотом, или при условиях, особенно благоприятных для удаления из магмы золота до ее застывания и его концентрации в кварцевых жилах.

Концентрации золота в изверженных породах вообще незначительны (§ 298), причины их колебания нам неизвестны. Условия уноса золота из магм известны еще меньше. Но мы знаем, что условия, благоприятные для этих процессов, были не одинаковы по времени; мы наблюдаем геологические эпохи, когда шло наиболее энергично образование первичных месторождений самородного золота. Это выделение шло, усиливаясь и ослабляясь в течение геологического времени.

Можно различить сейчас по крайней мере три периода усиления этих процессов: 1) докембрийский (Норвегия, Канада, Бразилия, Центральная Африка, Отаго в Новой Зеландии и др.); 2) палеозойский – в эпоху образования каледонской складки (Норвегия, Валлис, Березовск, Австралия, Новая Зеландия, Франция, может быть Трансвааль); 3) третичный (Анды, особенно в Мексике и Калифорнии, Альпийско-Гималайская цепь, Аукленд в Новой Зеландии).

**310. Вторичные месторождения самородного золота.** В первичных месторождениях самородного золота мы наблюдаем одновременно процессы ювенильные и фреатические. Под влиянием *метаморфизма* все первичные месторождения золота изменяются и принимают новый облик в связи с метаморфизмом пород, к которым они относятся. Самородное золото при этом не меняется, но оно иногда передвигается в пределах минерального тела: перекристаллизовывается, собирается в сернистых телах и т.д. В связи с этим золото наблюдается в метаморфических породах, происшедших из массивных пород, – в ортогнейсах, роговообманковых и других сланцах и т.п. Первичные минеральные тела, особенно первого и третьего типов, всегда больше или меньше метаморфизованы и переработаны, особенно те, которые находились в более глубоких слоях земной коры или являются более древними.

Совершенно так же, как и для метаморфизованных *пород*, например для кристаллически-слоистых (§ 73), так и для метаморфических *месторождений* золота далеко не всегда удастся выяснить исходный тип минерального тела. Но эта задача всегда должна быть поставлена и постепенно разрешается по мере углубления геологических исследований.

В этой метаморфической оболочке (§ 32) наблюдаются и другие метаморфические месторождения золота, исходными для которых являются его вторичные находения в биосфере.

Золото находят в сланцах, в кристаллических известняках и доломитах, кварцитах, парагнейсах и т.д.

Эти образования иногда имеют сходство с метаморфизованными первичными находениями золота (например в гнейсах). Однако детальное изучение указывает нам, что они (и находящееся в них золото) связаны с осадочными и детритовыми породами биосферы, где образуются новые минеральные тела, неизвестные для первичных находений золота<sup>1</sup>.

**311.** В биосфере все горные породы – и метаморфические, и массивные – разрушаются; золото при этом не меняется или почти не меняется и не дает новых минералов. Оно остается в осадочных и детритовых породах, собирается в россыпях, причем частью перекристаллизовывается. Часть его переходит в водные растворы (§ 294).

По существу, главная часть золота в биосфере и в образовавшихся в связи с ее механизмом горных породах – ювенильного происхождения. Оно выделилось в самородном состоянии в связи с магматическими процессами и лишь перекристаллизовалось в позднейшее время.

Но есть и *вадозное золото*, так как биотермодинамические условия биосферы не дают возможности существования соединений золота; поэтому все соединения переходят в самородное золото, например теллуристые (§ 291).

**312.** Для золота известны все различные типы россыпей, указанные в § 149. В зависимости от геологических условий на земной поверхности шло всегда с большей или меньшей интенсивностью образование золотоносных россыпей. Наиболее богатые россыпи образовывались на местах выходов золотоносных кварцевых жил или иных первичных месторождений или в областях земной коры, где в течение долгого времени шли – в одном и том же направлении – выветривание и разрушение горных пород и сортировка их остатков текущей водой.

Россыпи суть образования наземные – формы изменения суши. Так называемые «морские россыпи» образовались под действием морских вод на границе моря и суши. Мы наблюдаем поэтому россыпи или в строении современной суши или среди древних сухопутных отложений. Сухопутные отложения, как известно, являются ничтожной составной частью осадочных пород.

Поэтому очевидно, что количество россыпей золота ограничено. Золото, находящееся в них, всегда будет небольшой частью самородного золота земной коры. Россыпи сосредоточены главным образом вблизи земной поверхности, очень часто являются рыхлыми породами, и золото, в них находящееся, более легко доступно человеку, чем вкрапленное и включенное в твердые породы в его коренных, первичных находениях.

Эта легкая доступность человеку золота вызвала заметное истощение золотых месторождений в историческое время (§ 319).

---

<sup>1</sup> Не только Бодайбо и другие россыпи бассейна Лены, но весь Олекмо-Витимский район включает месторождения этого типа. Жил нет и не было. Район дал больше 600 г золота (В. Обручев, 1923).

**313.** Золотоносные россыпи частью находятся в стадии своего образования, частью его закончили, отвечают иным физико-географическим условиям, чем какие имеет страна в настоящее время. Еще сейчас песок многих рек (например, Рейна и его притоков) является бедной золотом россыпью, откуда оно добывается кустарным способом долгие столетия.

Морские пески, перемываемые прибоем, волнами, приливом и отливом, очень часто содержат золото и являются кое-где золотыми россыпями (Огненная Земля и т.д.).

Но главная масса золотых россыпей является ископаемой. Процесс их образования закончился, и золото собралось в них в течение геологического прошлого.

Россыпи Урала, Сибири образовались в четвертичный период, многие россыпи Калифорнии и Виктории – в третичный (миоцен и плиоцен). Очевидно, мощность россыпей тесно связана с длительностью и интенсивностью процессов выветривания и денудации. Эти процессы меняются в своей интенсивности в зависимости от физико-географических условий. В разное время они идут быстрее или медленнее. Значительная часть россыпей четвертичного периода так или иначе связана с действием ледникового покрова и сопровождавших его процессов. В моренных отложениях и в связи с ними часто наблюдаются золотоносные россыпи (например очень бедные россыпи Средней России).

Все разнообразные формы переработки рыхлых продуктов выветривания – реки, ручьи, водопады, перемещения ледниковых масс, морские прибои и приливы, сложные движения водяных масс, давшие флювиогляциальные отложения низин Сибири, процессы, связанные с образованием речных и горных террас, действие ветра, метеорных вод, таяния снегов, приводящие к денудационным формам пенеплена, – дают в разных местах различнейшие формы золотоносных россыпей.

Обычно их источником являются коренные месторождения золота, и золото в общем мало отходит от первичного места своего нахождения. Поэтому очень часто россыпи дают указания на нахождение вблизи них неразрушенных иногда остатков первичных золотоносных минеральных тел.

Но есть случаи, когда золотоносные россыпи образовались не путем разрушения таких концентраций самородного золота, а в результате разрушения в течение чрезвычайно долгого времени огромных толщ массивных и метаморфических пород, содержащих золото (§ 310). Для массивных пород этим путем попадает в россыпи то золото, которое не ушло из магмы при ее застывании (§ 298). Иногда этим путем образуются богатые области золотоносных россыпей. Так, россыпи бассейна Лены (бассейн Бодайбо и др.) связаны в главной части с разрушением огромных толщ кристаллических сланцев, филлитов и других метаморфических пород, бедных золотом, в которых оно сосредоточено в пиритах (А. Герасимов, 1905, В. Обручев, 1910).

**314.** Самородное золото в россыпях – как в россыпях живых, так и в россыпях, находящихся в изменении благодаря явлениям метаморфизации, – не остается неизменным.

В живых россыпях огромная часть его истирается, распыляется в тончайшую пыль, переходит в водные растворы (§ 294) и вновь осаждается и кристаллизуется.

Золото, богатое серебром, при этом теряет часть своего серебра, которое в этих условиях довольно легко дает соединения, например, хлористое серебро (кераргерит) и другие галоидные соединения (§ 318).

Золото собирается и в различных сернистых (§ 295) и других соединениях.

В каждой россыпи мы можем видеть ясные признаки подобных изменений.

Особенно они заметны при метаморфизации россыпей, при их переходе в твердые породы. Мы наблюдаем в этом случае метаморфизованные россыпи, мало-помалу совершенно теряющие признаки своего происхождения.

К такого рода образованиям принадлежат, по-видимому, знаменитые золотоносные месторождения Южной Африки – Витватерсранда, давшие человеку (с 1884 г.) самые большие количества золота и до сих пор хранящие большие нетронутые его запасы. Витватерсранд дает в настоящее время более 40% мировой добычи золота. С 1884 по 1919 г. он дал 4564 т золота.

В 1918 г. считалось, что до глубины 1800 м в этом месторождении имеется больше 5500 т нетронутого еще золота.

Золото в Витватерсранде находится в богатых кварцем конгломератах кембрийского и докембрийского возраста. Оно сконцентрировано главным образом в пирите кварцевого цемента конгломерата и обычно не является в видимом состоянии. Эти конгломераты принадлежат к мощной толще (больше 6000 м) измененных древних осадочных пород, довольно быстро уходящих в земные глубины. Наиболее богатая золотом толща (Main Reef) – настоящая метаморфизованная россыпь – не превышает 28–29 м и прослежена по простиранию на 80 км. Но кроме этой россыпи, известны в Витватерсрандской толще и другие, более бедные золотом слои. В общем среднее содержание золота в разрабатываемых более богатых золотом участках дает в среднем в разные годы  $1,0-1,7 \cdot 10^{-3}\%$  Au.

Генезис Витватерсрандского месторождения еще вызывает споры, но характер его как древней россыпи все более становится ясным. Несомненно однако, что россыпь сильно изменена: с течением времени в концентрации золота и в форме встречающихся соединений произошли существенные изменения; вторичными являются выделения, например пирита (может быть, из кислородных соединений, железа), и концентрация в нем золота. Должно быть, это были древние морские россыпи, может быть в дельте большой реки.

**315. Месторождения самородного серебра.** Гораздо менее разнообразны месторождения самородного серебра. Для золота самородное золото является главной формой его нахождения, – другие его минералы играют второстепенную роль. Для серебра главной формой его нахождения являются сернистые его соединения, частью в виде сульфосолей, частью в виде свободных сернистых минералов, часто в виде их тончайшей примеси к сернистому свинцу (галениту)<sup>1</sup>.

Но во всех этих случаях, – подобно золоту – главным источником серебра являются магмы, и в этих месторождениях собраны атомы серебра, ушедшие из магм до их застывания.

<sup>1</sup> В галените, как показывают металлографические исследования, встречается несамородное серебро, а тончайшие включения тетраэдрита, прустита, аргентита. Часть серебра в твердом растворе PbS (R. Van der Veen, 1925).

Главные месторождения самородного серебра и серебряных соединений связаны с кислыми магмами.

Самородное серебро охватывает относительно небольшую часть его атомов. Однако возможно, что оно более распространено, чем мы это сейчас думаем, так как серебро находится в массивных породах в большем количестве (§ 298), чем золото, и только часть его (какая – неизвестно) находится в сплаве с золотом или в форме соединений<sup>1</sup>.

Оставляя в стороне эту форму нахождения серебра, самородное серебро известно в земной коре в двух формах: в форме ювенильного, или фреатического, минерала в первичных местонахождениях и в форме вадозного минерала, образовавшегося из других соединений серебра, во вторичных местонахождениях самородного серебра.

Первичное самородное серебро наблюдается в жилах, которые аналогичны некоторым находениям электрума и кюстелита. Среди таких месторождений очень замечательно месторождение около Конгсберга в Норвегии, издавна разрабатываемое<sup>2</sup>.

Серебро (иногда содержит ртуть до 5%) и золото (кюстелит) наблюдаются здесь в многочисленных богатых кальцитом и органическими веществами жилах, прорезающих парагнейсы (измененные сланцы). Оно выделилось в самородном состоянии из горячих водных растворов, где вторично изменено в аргентит ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

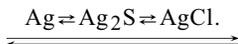
Аналогично открытое в XX веке месторождение серебра (тоже содержащего ртуть) в кальцитовых (частью доломитовых) жилах может быть в связи с диабазами около Кобальта в Онтарио. Оно связано с кобальтовыми соединениями и находится только в верхних частях жил. Это месторождение давало в начале XX века до 15% мировой добычи серебра; здесь, как в древних выработках (§ 316), наблюдались его огромные пластины.

В этих первичных месторождениях серебро, несомненно, выделялось из горячих водных растворов.

**316.** Гораздо более обычно вторичное – вадозное самородное серебро.

Оно всегда находится в теснейшей связи с другими соединениями серебра, происходит при их разложении, образуется из сульфосолей (например блеклых руд), аргентита, серебристого свинцового блеска, теллуристых соединений и т.д.

В биосфере для серебра устойчивы самородное серебро, галоидные соединения (главным образом кераргерит), серебряная чернь ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Поэтому всюду в верхних частях месторождений, например в железных шапках, мы находим эти вновь образующиеся соединения, которые нередко дают друг с другом равновесия:



Наиболее часто и устойчиво из них самородное серебро.

<sup>1</sup> В пепле Котопахи и других вулканов найдено серебро, по-видимому, в самородном состоянии. Кларк (1911) допускает возможность его образования из паров серебра.

<sup>2</sup> Генезис серебра в Конгсберге не может считаться окончательно установленным. В частях жил, связанных с фальбандами (т.е. прилегающими породами, проникнутыми металлическими минералами), его выделение обусловлено, по-видимому, электрокинетическими процессами.

В этих месторождениях, особенно в столь многочисленных месторождениях свинцового блеска, при начале их разработки, если они не тронуты человеком, очень часто находят большие или меньшие количества самородного серебра. Книзу, по мере углубления, оно исчезает и сменяется серебряными или свинцовыми рудами, из которых произошло.

Так, во Фрейберге в первое время разработки, в 1170–1287 гг., работали руду дудками с поверхности и находили самородное серебро в тесной смеси с роговым серебром. Самородное серебро было главной рудой; при дальнейшей разработке оно по мере углубления уже не встречалось. В XVI столетии при начале разработки прирейнских месторождений галенита наталкивались на значительные массы самородного серебра; так, в 1539 г. около Маркирха в Эльзасе в Юнгрубе Сент-Вильгельм найдено самородное серебро весом в 3 центнера (150 кг), в 1581 г. в руднике Цур-Трейе, около Клейнгеберау, – в 598 кг и т.п.

В первые времена разработки европейцами серебряных рудников Перу, Чили, Мексики, в XVI–XVII столетиях, богатейшие скопления такого вадозного серебра (иногда скопления в мельчайшем раздробленном виде – расос colorados и т.д.) долгое время поддерживали легенды о невероятных богатствах Нового Света благородными металлами, но скоро и там самородное серебро явилось небольшой частью добываемого серебра. Оно встречалось здесь большими пластинами – одна, в Ханарсильо, весила 1420 кг. В XVIII веке значительные массы самородного серебра в несколько сот килограммов весом были найдены на Медвежьем острове, на Белом море, и вызвали было предпринимательскую горячку в кругу заправил бироновщины; но вскоре самородное серебро, образовавшееся из содержащего серебро свинцового блеска, иссякло, и разработка прекратилась.

**317.** Механизм образования самородного серебра неясен. По-видимому, распадение серебряных соединений является не простым химическим разложением, но связано с электролизом этих соединений. Старые опыты Беккереля давно указали на легкое выделение при этом серебра из соединений в формах, аналогичных самородному серебру.

Серебро при этом переносится в водных растворах, богатых органическими соединениями, и перекристаллизуется. Мы находим его иногда в цементе песчаников, например в Силвер-Риф в Юта, в Франкенберге, в Гессене, в цехштейне; оно здесь сосредоточивается в окаменелых остатках деревьев.

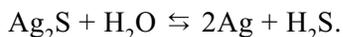
В связи с этим оно образуется и в течение исторического времени; так, например, его находили в деревянных скрепах рудников в Потоси, в древних финикийских и римских шлаках в Герериас (Альмерия, Испания) и т.п.

Благодаря своей подвижности в присутствии воды и химическому изменению, оно наблюдается более редко в россыпях, чем золото; отчасти это явление кажущееся, так как серебряные россыпи могут разрабатываться только при очень большом содержании серебра. Серебро приблизительно в 20 раз дешевле золота. В английской Колумбии (окр. Оменик) в россыпях находили большие самородки серебра. В Китае прежде разрабатывали серебряные россыпи.

**318. Изменение серебра.** В отличие от золота, самородное серебро претерпевает ряд химических изменений в биосфере. Обычно оно не имеет бе-

лого цвета и металлического блеска; оно покрыто тонкой черной пленкой продуктов изменения под влиянием света или таких тел, находящихся в наружной части биосферы, как озон. Характер этой пленки неясен. Иногда ее принимают за окись серебра (может быть, гидраты серебра), но, по-видимому, это тоже черное порошковатое серебро (или особые богатые серебром соединения), которое образуется на поверхности под влиянием света при распадении серебряных соединений, например галоидных. Иногда эта пленка очень тонка, и цвет таких образцов самородного серебра – желтый, напоминает золото. Образование этой тонкой пленки предохраняет серебро от дальнейшего изменения.

Эти изменения идут в воздушной среде, но самородное серебро меняется более полно под влиянием водных растворов. Оно переходит в кераргерит –  $\text{AgCl}$  – под влиянием вод, заключающих хлор, и в аргентит под влиянием вод, заключающих  $\text{H}_2\text{S}$ :



Эти реакции всегда имеют характер реакций равновесия. Обычно вначале выделяется серебряная чернь, переходящая в аргентит.

Наиболее устойчив кераргерит, так как всякая природная вода несет ионы хлора. Едва ли ошибочно утверждение, что весь кераргерит –  $\text{AgCl}$  – является исключительно и постоянно продуктом изменения самородного серебра. Этим путем образуются многие тысячи тонн этого продукта, являющегося иногда важной рудой на серебро.

В присутствии природной воды устойчивым состоянием для серебра является не самородное серебро, а кераргерит. Древние серебряные изделия, пролежавшие столетия в земле, переходят в кераргерит. В виде кераргерита – мягкого тела – серебро исчезает из россыпей и железных шапок, ибо хлористое серебро, «нерастворимое» в условиях наших лабораторий, легко растворяется в природной воде, давая, может быть, легко растворимые двойные соединения с  $\text{NaCl}$ , в ней обычно находящимся.

В очень многих железных шапках сухих областей кераргерит образуется из самородного серебра под влиянием хлористого натра атмосферы, главная часть которого выносится ветрами, дуящими из океана (см. ниже каменную соль).

В присутствии вод, заключающих ионы брома и иода, образуются  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и их изоморфные смеси с хлористым серебром – иодирит, бромаргирит и др.

**319. История золота.** Золото давно обратило на себя внимание человека; оно является древнейшим металлом, им разрабатываемым<sup>1</sup>. Человек является важным фактором, изменившим и изменяющим историю золота в биосфере.

Человек, несомненно, начал добывать золото из россыпей за много тысячелетий до нашего летоисчисления. Мы не знаем, ни кто сделал открытие *промывки*, ни было ли это сделано в одном месте.

---

<sup>1</sup> Были области, богатые золотом, в которых человек не искал золота даже в историческое время, например Австралия или Новая Зеландия. В Западной Европе золото не было известно палеолитическому и неолитическому человеку, стало добываться после меди.

Но техника промывки золота – одна из древнейших, и на своей вековой выработанности она, особенно в местах, где ведется десятками поколений, в своем роде очень совершенна. В странах сухих и пустынных промывка – отмучивание – заменялась вейкой песка – отдуванием легких частиц.

Тысячелетняя непрерывная разработка россыпей золота привела к тому, что всюду в странах древней культуры все богатые россыпи выработаны. Проследивая историю золотой добычи, уже А. Гумбольдт заметил, что богатые золотоносные разработки всегда находятся на границах культурного мира и все время передвигаются, удерживают это положение по мере расширения культурной территории человечества. Мы можем в очень многих случаях исторически проследить этот непрерывный ход человеческой работы. В странах древней культуры – в Европе и в культурных частях Азии – давно нет сколько-нибудь богатых золотых россыпей. В области нашей средиземноморской культуры мы видим, как постепенно вырабатывались золотые россыпи, находившиеся на границе тогдашнего культурного мира. За несколько столетий до нашей эры выработались россыпи Малой Азии и Фракии. Малая Азия в это время играла для этих народов роль Калифорнии (П. Чихачев). Ближе к нашему летоисчислению истощились россыпи более диких тогда стран, Франции (*Galía aurata*) и Испании, Восточных Альп. В эпоху раннего средневековья истощились россыпи Чехии, в XIII столетии – Силезии. Открытие Америки и разграбление европейцами ее культурных народов перенесло в XVI столетии в Европу несколько десятков тонн золота, добытого там вековой работой; из одной Мексики испанцы перевезли его более 25 т. В самом конце XVII столетия открыты богатейшие россыпи в Минас-Жераис, а потом, в XVIII столетии, в других штатах Бразилии. В первой четверти XIX века получили значение золотые россыпи Урала (открыты в 1814 г., разработка более значительная – после 1820 г.), в 1830 г. – Алтая, в 1839 г. – Енисейской области (открыты в 1837 г.), в 1848 г. – Калифорнии, в 1853 г. – Виктории в Австралии. После начался захват россыпью Северной Америки и Северной Азии, стран, извечно не охваченных культурой. В 1860 г. добыча золота дошла до Невады и Юта, в 1874–1876 гг. – до Колорадо и Монтаны. В Сибири в 1854 г. начались серьезные разработки в Якутской обл. (в Олекминской золотоносной системе золото открыто в 1843 г.), в 1860 г. начало разрабатываться золото по Витиму и в Забайкальской обл. – в бассейне Шилки (по р. Желтуге).

В 1884 г. на мировую арену выступил Витватерсранд (§ 314), но к концу века и в Америке, и в Сибири человек остановился перед Тихим океаном. В 1891 г. началась заметная добыча золота в Аляске и в Канаде (в 1896 г. – в Юкон-Клондайке), и в 1899 г., к XX веку, добыча золота достигла мыса Ном. С другой стороны, русские закончили разработку россыпей бассейна Амура, уже сильно затронутых культурными народами корейских и китайских государств (1874 г. – бассейн Нимана, 1875 г. – бассейн Селемджи, 1877 г. – бассейн Амгуни и Зеи и т.д.). Они остановились на материке и окружающих островах в Приморской обл. перед Тихим океаном.

Впервые в XIX веке стала играть все более заметную роль разработка коренных месторождений, и к концу века золото из первичных месторождений составляло уже 70% всей добычи.

Россыпи заметно истощились, и кропотливым тяжелым трудом заканчивается выработка золота из золотоносных россыпей на всей поверхности нашей планеты, шедшая, все увеличиваясь по интенсивности, в течение 10–12 тысяч лет.

**320.** Несомненно, добыча золота и из первичных местонахождений идет уже тысячелетия. Уже за тысячелетия до нашей эры Египет получал часть золота из западноафриканских коренных месторождений – раздроблением и затем перебиванием даже не кварцевых жил, а массивных и метаморфических пород<sup>1</sup>, содержащих золото. При разработке коренных месторождений человек своим трудом превращал породу в щебень и песок и затем эту искусственную россыпь промывал и отмучивал, как он за тысячелетия раньше научился делать это для россыпей природных.

Человек мог развить всю эту работу с той интенсивностью, какую представляет сейчас мировая добыча золота, благодаря развитию своей техники – захвату сил природы и нахождению новых способов извлечения золота из его месторождений. Долгое время человек извлекал небольшую часть золота россыпи, а еще меньшую – коренного месторождения, – сейчас он извлекает большую его часть.

В этой области имели наибольшее значение три открытия, растянувшиеся на 2400 лет. Впервые в IV или V веке до н.э. в Средиземноморской культурной области были найдены приемы отделения золота от серебра, позволившие использовать отдельно золото и серебро, разложить электрум, изделия из которого прекратились с этого времени, когда впервые появились изделия из чистого золота.

Через тысячу лет, в середине XVI столетия, испанцами в Америке были усвоены приемы извлечения золота ртутью, сильно увеличившие и ускорившие добычу и россыпного и коренного золота<sup>2</sup>.

Наконец в 1880 г. Марк Артур и Форрест применили к добыче золота его легкую растворимость в растворах цианистого калия<sup>3</sup> и благодаря этому позволили улавливать огромные количества золота, терявшиеся и при древнем простом отмучивании и при старинной амальгамации.

**321.** В результате этой тысячелетней работы картина нахождения золота в биосфере совершенно изменилась.

Но в общем человек смог собрать относительно небольшие количества этого металла из всей массы его атомов, в этой части коры находящихся. Общая добыча золота едва достигла нескольких десятков тысяч тонн<sup>4</sup>, едва ли  $\frac{1}{10}$  % всего золота биосферы.

И все же главное россыпное золото выработано. Этот длительный опыт человечества дает нам ясное представление о значении природных концент-

<sup>1</sup> Вероятно, в начале элювиальных россыпей.

<sup>2</sup> Способность золота растворяться в ртути была известна столетием раньше, но эти знания не применялись в жизни. Может быть, открытие было независимо сделано культурными народами Америки.

<sup>3</sup> Это явление было открыто в 1840-х годах русским химиком П. Багратон-Мухранским.

<sup>4</sup> В XVI столетии мировая добыча достигла  $7,55 \cdot 10^2$  т, в XVII –  $9,12 \cdot 10^2$ , в XVIII –  $1,90 \cdot 10^3$ , в XIX –  $1,15 \cdot 10^4$ , в 1901–1910 гг. –  $5,73 \cdot 10^2$  т. Всего с 1493 по 1919 г. добыто  $2,64 \cdot 10^4$  т золота. С 1910 по 1919 г. добыто  $5,8 \cdot 10^3$  т. Вся добыча золота человечеством, очевидно, не может превышать нескольких (4–5) сотен тысяч тонн.

раций золота – россыпей и первичных минеральных его тел – по сравнению с главной массой золота, рассеянного в породах и в водах биосферы.

Это быстрое истощение месторождений золота поставило давно – в 1870 годах – вопрос о том, хватит ли золота для человеческих потребностей. Этот вопрос был поднят австрийским геологом Э. Зюссом и обратил на себя огромное внимание, вызвал большую литературу, так как золото является международным меновым мерилем ценностей, в него переводится мировое народное богатство.

Жизнь решила этот вопрос, не оправдав ожиданий Зюсса; но угроза замедления в добыче становится все более реальной. Зюсс предполагал, что истощение добычи золота станет заметным в наше время, в первой четверти XX века. Мы этого не замечаем, так как, во-первых, открылся новый тип месторождений золота, неизвестный в то время – ископаемые россыпи (Витватерсранд), давший неслыханные раньше массы золота, технически доступные. И, во-вторых, введение обработки цианистым калием позволило улавливать золото, раньше не поддававшееся добыче. Если бы этого не было, указания Зюсса отвечали бы действительности.

Опасность «золотого голода» может быть предотвращена в дальнейшем ходе времени только овладением рассеянным золотом, захватом новых его источников: морской воды, где сосредоточены огромные количества золота (§ 293), и изверженных горных пород (§ 299).

Вопрос о добыче из них золота уже ставится как реальная задача.

При добыче золота за последние 2000–2300 лет добывается и серебро, количество которого при разработке коренных месторождений нередко значительно превышает количество золота. Но в истории серебра это серебро, так же как и самородное, отходит на второй план перед серебром, добываемым из серебряных соединений. Я останавлиюсь поэтому на его истории в другом месте.

**322. Определение.** Среди физических свойств этих минералов главным образом имеют значение *удельный вес и цвет*. Уд. вес золота 19,3–15,6, электрума – около 15, медистого золота – 15,2. Уд. вес кюстелита 11–13, серебра – 10,4.

Цвет золота желтый, тем светлее (белее), чем более оно по составу приближается к электруму. Серебро – белое. Твердость 2–3 (серебро тверже). Ковки. Излом занозистый. Спайности нет. Плавки. Температура плавления Au 1064° C, Ag – 960° C<sup>1</sup>.

При сплавлении самородного золота в фосфорной соли в восстановительном пламени получается мутный желтоватый перл (чем больше серебра, тем реакция яснее). Обычные химические реакции на Au и Ag, для медистого золота – и на Cu. Самородное золото растворимо в царской водке, электрум и серебро дают нерастворимый осадок AgCl. Золото нерастворимо в HCl и HNO<sub>3</sub>, серебро растворимо нацело в HNO<sub>3</sub>, электрум – отчасти.

**323. Литература.** О самородном золоте и серебре см. *В. Вернадский. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, 779 (литература) Избр. соч., II, 1955*].

<sup>1</sup> В тонких листочках серебро голубое, золото зелено-голубое. Показатель преломления для Na-пламени: серебро – 0,18, золото – 0,37.

Новая химическая сводка: *H. Leitmeier, Doelter's Handbuch d. Mineralchemie*, 3, Dresd. u. Lpz., 1922, с. 112 и сл. (Ag), 186 и сл. (Au).

Обзор месторождений золота с минералогической точки зрения (очень неполный для России) см. *C. Hintze, Handbuch d. Mineralogie*, I, Lpz., 1898.

Обзор рудных месторождений (и литература): *V. Lindgren, Mineral deposits*, N.Y., 1919, pass. *F. Beyschlag, P. Krusch u. J. Vogt, Die Erzlagerstätten*, 2. Aufl., 2, Lpz., 1921, с. 1 и сл., 841, 817 (новая литература о Витватерсранде).

Для Сибири новый, еще не законченный обзор *В. Обручева: Геологический обзор золотоносных районов Сибири*, I, Западная Сибирь, СПб., 1911; II, Средняя Сибирь, 1911–1915; печатались также в журнале «Золото и платина» за 1911–1915 гг., там же в 1916–1917 гг. напечатано начало обзора Байкальской области (незаконченное); III, Олекминско-Витимский золотоносный район, М., 1923.

Для истории золота обзор и литература: *В. Вернадский. Опыт описательной минералогии*, I, 1914, с. 324, 758, 779 [Избр. соч., II, 1955, с. 175]. Многочисленные новые данные и указания не сведены и не обработаны. См. *White, Gold, its place in the economy of mankind*, Lond., 1920.

О строении самородков золота см. *K. Oebbecke, Zschr. Kryst.*, 58, Lpz., 1923.

О сплавах золота и серебра: *G. Tammann, Zschr. anorg. u. allg. Chemie*, 107, Lpz., 1919.

Более новая литература о выделении самородного серебра в первичных жилах в связи с месторождениями его в Онтарио: *C. Palmer a. E. Bastin, Econ. Geol.*, 8–10, 1913–1915; 12–13, 1917–1918.

Помимо указанных разностей, золото в природе, по-видимому, довольно часто наблюдается в соединении с висмутом в виде *висмутистого золота* (Au, Bi). Химический характер этих тел неясен. *Мальдонит* –  $Au_2Bi$  – гексагональной или правильной системы, *бисмутаурит* (Au, Bi), *чилениум* (Au, Ag, Bi) по-видимому правильной системы. О них см. *В. Вернадский. Опыт описательной минералогии*, I, Пг., 1914, с. 399, 765.

Для СССР обзор месторождений золота в сборнике «Естеств. производительн. силы России», т. IV, № 10, Пг., 1918. Ср. еще *А. Мейстер. Обзор минеральных ресурсов СССР*, № 18, Л., 1926 (полезная сжатая сводка).

О строении самородков золота см. *K. Oebbecke u. M. v. Schwarz, Zschr. Kryst.*, Lpz., 1923, с. 62 (золото), 77 (серебро).

**Ртуть – золото – серебро. Самородная ртуть  
(жидкая, твердая, газообразная).**

**Золотая амальгама.**

**Серебряные амальгамы – конгсбергит и аркверит**

**324. Химический состав.** Соединения серебра и золота с рутью – амальгамы – и сама свободная ртуть являются редкими минералами, гораздо менее обычными, чем самородное золото и серебро.

Однако их существование очень характерно для истории ртути и при ее изложении не может быть оставлено без внимания.

Для ртути самородное состояние и амальгамы – одни из важнейших форм ее проявления в земной коре.

Но и для серебра они, несомненно, имеют значение. Так, ювенильное или фреатическое серебро Конгсберга или Кобальта содержит ртуть и может быть рассматриваемо как бедная ртутью амальгама.

К сожалению, геохимия ртути очень мало изучена, и мы не можем себе ясно ее представить, но все же несомненно, что в истории ртути эти тела играют более важную роль, чем в истории золота и серебра, так как в них собирается заметное количество атомов этого элемента, обычно наблюдаемого – в первичных его соединениях – в виде сернистых соединений.

По-видимому, они сосредоточены и устойчивы в очень небольшом поясе земной коры и не всегда связаны в своем происхождении с киноварью.

Тела эти вообще очень мало изучены; ни их состав, ни их кристаллическая форма не установлены с точностью.

Их классификация имеет временный характер. Она основана на различиях химического состава и физического состояния – твердого, жидкого, газообразного.

**325.** Химический состав природных амальгам очень сильно колеблется. Очень может быть, даже не все они относятся к твердым растворам (сплавам), – многие, может быть, представляют тонкие механические смеси различных твердых и жидких фаз более определенного состава. Так, лабораторные исследования указывают на существование для серебряных и золотых амальгам устойчивых отношений, отвечающих формулам  $\text{AgHg}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$ ,  $\text{AuHg}$ . Первые две амальгамы ( $\text{AgHg}$  – *тальтали*) встречаются, по-видимому, в чистом виде и в земной коре.

Несомненно, существует довольно много разных природных амальгам, особенно серебряных. И. Домейко, крупный и талантливый исследователь минералов Южной Америки (I. Domejko, поляк родом, 1802–1889) различал шесть разных серебряных амальгам. Он указывал, например, что в некоторых самородках (например в Лос-Бордос в Чили) можно различить по крайней мере срастания трех разных тел, их составляющих.

Однако сейчас нельзя основываться на этих старинных работах, когда методы различения непрозрачных тел были очень несовершенны. Удобнее временно выделить две группы серебряных амальгам: более бедные серебром *арквериты* и более им богатые *конгсбергиты*. Между ними есть переходы, может быть связанные с их тонкими срастаниями, а может быть, с действительным непрерывным смешением атомов серебра и ртути.

Для золота мы различаем *золотую амальгаму – жидкую*, и *аурамальгаму – твердую*. Для жидкой золотой амальгамы анализов нет.

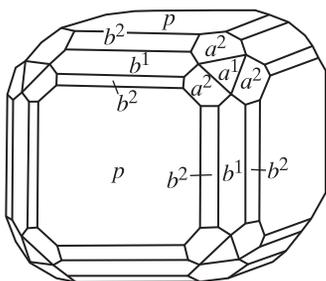
Трудность растворения золота в ртути как будто указывает на строение золотых амальгам как эвтектики  $\text{Hg} + (\text{Au}, \text{Hg})$ , причем, может быть, есть определенные отношения для последнего компонента (Т. Рид, 1907). Аналогичное строение допускают и для серебряных амальгам (эвтектика  $\text{Hg} - \text{AgHg}$  и твердые растворы ртути в серебре – А. Федоров, 1912).

Химический состав виден из следующих предельных чисел анализов:

	Hg	Au	Ag	Cu	Pb	Pt
Золотые амальгамы	57,4–61,0	34,2–41,6	0–5,0	–	–	0–0,1
Серебряные амальгамы	4,7–74,5	Сл. 0	25,5–95,3	0–0,2	0–0,4	–

Серебряные амальгамы содержат следы Pt, Fe. Очень обычны тончайшие механические подмеси сурьмянистых, иногда мышьяковистых соединений (серебра?), связанные с происхождением этих амальгам.

*Самородная ртуть* никогда в природе не является химически чистой. Очень часто это – *серебристая ртуть*, т.е. крайний член ряда амальгам, гораздо более богатый ртутью, чем арквериты. Она заключает на поверхности окислы ртути (образующиеся под влиянием свободного кислорода, может быть и природной воды?), которые в ней отчасти растворимы (§ 331).



Кристаллы серебряной амальгамы из Обер-Мошеля, Германия

Рис. 11. По Леви, 1837,  $p \{100\}$   
 $b^1 \{111\}$ ,  $a^1 \{111\}$ ,  $a^2 \{112\}$ ,  $b^2 \{120\}$

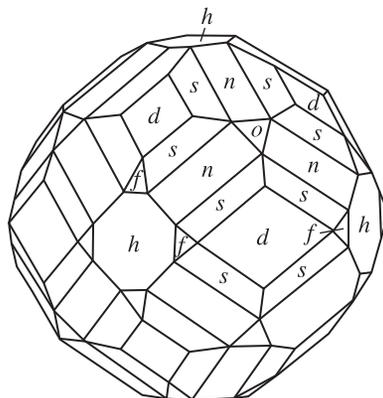


Рис. 12. По Гаюи, 1811; исправлен  
Шрауфом, 1865;  
 $d \{110\}$ ,  $h \{100\}$ ,  $o \{111\}$ ,  $n \{112\}$ ,  $s \{123\}$ ,  
 $f \{103\}$

**326. Физические свойства.** Самородная ртуть и золотая амальгама встречаются обычно в виде мелких жидких и полужидких капель, покрытых сверху тонкой пленкой продуктов изменения. Они находятся также в виде грязных жидких пленок – в трещинах, порах, пустотах, главным образом осадочных пород. Почти никогда они не собираются в виде больших скоплений жидкости.

Ни кристаллическая форма, ни атомная сетка с точностью не известны. Наблюдаемые противоречия между результатами измерения природных и искусственных тел объясняются *полиморфизмом* этих тел (для ртути констатирован Бриджменом, 1911), но термодинамическое поле полиморфизма не изучено.

Ртуть замерзает при  $-39^\circ \text{C}$ . Она кристаллизуется в *ромбоэдрическом отделе гексагональной системы*. Изучение ее кристаллов с помощью X-лучей дало противоречивые данные (Mc. Keehan a. Cioffi, 1922; Alsen u. Aminoff, 1922), требующие выяснения.

Несомненно, наблюдается резкое отличие ее от *серебряных амальгам*, которые кристаллизуются в *правильной системе*, по-видимому, в голоэдрии. Некоторые кристаллы аркверита (например в старых добычах) в долине Наэ (приток Рейна) около Обер-Мошель Ландсберг очень богаты формами. Пре-

обладают в них {110} и чаще {100} – эти последние также в конгсбергитах из Конгсберга (рис. 10–12).

Очень характерно для амальгам отсутствие двойников и широкое нахождение параллельных сростков кристаллических скелетов.

Искусственно золотые амальгамы кристаллизуются, по-видимому, иногда в квадратной (иногда в правильной) системе. Природную аурамальгаму относят к правильной системе.

**327. Нахождение в природе.** Самородная ртуть и амальгамы в значительной части своих месторождений являются вторичными *вадозными минералами*.

По-видимому, это та форма нахождения ртути, которая образуется в присутствии значительного количества органических веществ, столь характерных для биосферы.

Но самородное состояние не может считаться вполне устойчивой формой нахождения ртути в биосфере (§ 331).

Самородная ртуть в биосфере образуется во всех месторождениях ртутных минералов разложением киновари, блеклых руд и т.п. Благодаря своей тяжести и подвижности она собирается в нижних частях месторождения. Кое где, например в Идрии в Крайне, она наблюдалась в значительных количествах.

Ртуть испаряется при обыкновенной температуре, и едва ли можно сомневаться, что это ее свойство играет большую роль в ее передвижении в природе. Возгонка ртути еще увеличивается в более глубоких слоях земной коры, где температура выше.

Подвижность ртути увеличивается еще тем, что она может переходить в водные растворы, должно быть в форме коллоидальных растворов. Этим путем она собирается в осадочных породах вне всякого отношения к сернистым соединениям, например, ртуть, пропитывающая эоценовые песчаники в Манче (около Виппах) в Крайне. В песчаниках Ратлснейк в Калифорнии она выпала из водных растворов, богатых углеводородами.

Подобно другим тяжелым металлам, ртуть может собираться в *россыпях*, например ее находили в россыпях Вайпори в Новой Зеландии.

**328.** Самородная ртуть далеко не всегда вадозного происхождения – часть ее ювенильная или фреатическая. Таково ее нахождение в горячих источниках, например в гейзерах Новой Зеландии или Исландии. Сероводородные термы озера Омапере в Новой Зеландии, связанные с вулканическими процессами, отлагают руть и киноварь.

Она [ртуть] выделяется в вулканических извержениях и в *парообразном* состоянии. Только так можно объяснить ее нахождение в виде капель и включений в верхних частях вулканических пород Перу – в Санта-Аполония около Каямарки, около Аявири (департамент Пуно) и т.п.

Золотые и серебряные амальгамы, более редкие, чем самородная ртуть, чаще наблюдались в значительных количествах.

Их месторождения связаны с некоторыми месторождениями золота и серебра, и, может быть, они (особенно разности, бедные рутью) встречаются чаще, чем мы это думаем. При химическом анализе и при добыче золота амальгамированием – нахождение амальгам не принимается во внимание и не замечается.

Золотая амальгама и аураамальгама наблюдались несколько раз вместе в некоторых кварцевых жилах и золотоносных и платиноносных россыпях Калифорнии, Невады (например руды Майджукана), Австралии, Колумбии (с платиной). Их обычно считали за золото. Их наблюдали главным образом в верхних частях месторождений, и в биосфере они быстро распадаются на ртуть и золото.

**330.** Серебряные амальгамы более распространены, чем золотые. Иногда это *вадозный* минерал, выделившийся в железной шапке при разрушении минералов, одновременно заключавших ртуть и серебро. Таково образование прирейнских амальгам, давших кристаллы, сохранившиеся из давно исчерпанных разработок в старинных минералогических собраниях (§ 326). Они выделились при разрушении в коре выветривания блеклых руд, содержащих ртуть и серебро.

К вадозным находениям надо отнести и нахождение амальгам в *россыпях*, где находятся и аураамальгамы и золотые амальгамы. Обычно они не отличаются при этом от золота и серебра.

Но, несомненно, конгсбергиты (а может быть и арквериты) являются в жилах в виде первичного минерала, как, например, в Конгсберге или в Кобальте (§ 315). Этим путем выделяются из горячих водных растворов значительные их количества.

И ртуть и серебро выделились этим путем из магм до застывания их в изверженных породах.

**331. Изменения самородной ртути и амальгам.** Как уже указано, в биосфере ртуть быстро изменяется, аналогично изменению самородного серебра (§ 318).

Эти изменения частью наблюдаются на поверхности капель и пленок ртути, частью идут глубже, и ртуть нацело переходит в другие соединения.

Под влиянием кислорода и аммиака – в биосфере продуктов жизни – ртуть покрывается тонкой пленкой красной *окиси ртути*, смешанной с ртутью или со сложными *аммиачными основаниями ртути*, вроде основания Милона –  $3\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)_2$ . Окись ртути частью при этом растворяется в массе ртути. Обычно этот процесс скоро переходит в состояние динамического равновесия и останавливается, причем пленка предохраняет остальную массу ртути от изменения.

Одновременно идет другой процесс, связанный с превращением ртути в сернистые и галоидные тела; она переходит в *киноварь* и *метациннабарит* –  $\text{HgS}$ , *каломель* –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и, может быть, разнообразные *оксигалоидные* соединения. Ртуть соединяется с серой и хлором уже при обычной температуре; одинаковым образом действуют  $\text{H}_2\text{S}$ , растворы сернистых щелочей и хлористых солей (особенно на окись ртути, которая образуется в пленке природной ртути).

Все это тела, всюду рассеянные в биосфере, и потому неизбежно постепенно самородная ртуть исчезает на земной поверхности. Всюду в коре выветривания в месторождениях ртути мы имеем большие или меньшие скопления вторичных ее минералов, причем галоидные тела (главным образом каломель) более устойчивы, так как и кинноварь в них переходит.

В более глубоких слоях земной коры, в области метаморфизма, ртуть быстро исчезает и дает киноварь, благодаря всюду находящимся в них парам и растворам  $H_2S$  и растворам сернистых щелочей.

**332. Амальгамы**, особенно амальгамы серебра, более устойчивы в биосфере.

Однако постепенно они распадаются на ртуть и серебро или золото; при этом они обедняются ртутью, причем более бедные ртутью амальгамы становятся более устойчивыми. Искусственно уже под влиянием процеживания, например через кору (действие поверхностных сил), идет обеднение серебряных амальгам ртутью. Аналогичные процессы могут наблюдаться и в природе.

В более глубоких слоях земной коры – при более высоких температурах – процесс разложения амальгам (переход их ртути в самородную ртуть или киноварь) идет еще быстрее.

Таким образом, самородная ртуть и амальгамы являются поверхностными минералами земной коры, частью вадозными, частью фреатическими, имеющими временное существование.

**333. Определение самородной ртути и амальгам.** Для жидких и полужидких разностей – химические реакции на ртуть, серебро, золото. Самородная ртуть легко растворима в  $HNO_3$ , возгоняется, оставляя очень малый осадок (отличие от амальгам). Сера дает при обыкновенной температуре красную киноварь. В закрытой трубке – металлическое зеркало ртути. На холоду превращает золото в амальгаму: на чистой золотой пластинке в присутствии  $HCl$  и  $Sn$  получается белое пятно. Температура кипения  $387^\circ C$ .

Амальгамы дают сверх того ясные реакции на  $Ag$  или  $Au$ . Цвет *аурамальгамы* желтовато-белый. Уд. вес 15,5. Очень ковкая, легко при давлении превращается в шарики. Нерастворима в  $HNO_3$ . При сплавлении – королек  $Au$ .

*Серебряные амальгамы* (особенно конгсбергит) легко принимаются за самородное серебро. Отличие – возгон ртути в запаянной трубке. Белого цвета. На меди белая черта. Правильная система; несовершенная спайность по {100}. Есть хрупкие (аркверит) и ковкие разности. Твердость 3 и выше. Уд. вес 13,7–14,1. Растворимы в  $HNO_3$ . При сплавлении – королек  $Ag$ .

**334. Литература и добавления.** О ртути и амальгамах см. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 403, 765 [Избр. соч., II, 1955, с. 242]. Обзор месторождений см. *C. Hintze*, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz., 1899, с. 332. Новая сводка анализов и химических свойств для ртути см. *E. Späth*, Doelter's Handbuch d. Mineralchemie, 3, Dresd. u. Lpz., 1922, с. 327 (для амальгам); *H. Leitmeyer*, *ibid.*, с. 360.

О сетке атомов ртути *G. Maugain*, *I.c.*, 1924 (литература). Природные кристаллы не изучены. В России амальгамы и ртуть в небольшом количестве встречались, несомненно, часто, но обычно упускаются из виду. В Семеновском бугре, в Нагольном кряже, Донской обл. – амальгама, ртуть – на Камчатке, около Мозгона, Забайкальской обл. и др. Аурамальгама, по-видимому, была найдена в Петропавловской россыпи по Кундустуюлю (Томская губ.).

**Природная медь: Самородная медь. Серебристая медь.  
Железистая медь**

**335. Химический состав.** Самородная медь нередко является химически чистой (например из Нижне-Туринского рудника на Урале). Но в других мес-

торождениях ее однородные кристаллы заключают примеси, указывающие на существование ее сплавов – твердых растворов или тонких физических смесей. Более часты примеси Ag, Fe, следы Pb, еще реже Au и Hg. Количество серебра, обычно не превышающее 0,1%, доходит до нескольких процентов (в светлой меди из Коквимбо в Чили – по Филду, в некоторых разностях меди из Верхнего озера – по Готфейлю). Это указывает на нахождение *серебристой меди*; однако не ясно, имеем ли мы здесь твердый раствор (Cu, Ag) или тонкую физическую смесь.

Может быть, в этих кристаллах наблюдаются оба эти явления вместе, т.е. их состав отвечает  $p(\text{Cu}, \text{Ag}) + q\text{Ag}$ .

Есть разности меди, богатые железом, еще менее изученные, например некоторые разности самородной меди из Боливии или залива Альгодон в Австралии. Искусственно известны однородные сплавы, не очень богатые железом (Cu, Fe).

Все эти разности отвечают главным образом первичной – фреатической и ювенильной – меди.

Понятие о составе природной меди дает таблица [на с. 261].

Самородная медь заключает еще кислород, который обычно не принимается в расчет при анализах. По-видимому, этот кислород находится в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$  (куприта), который образует тонкую физическую смесь с медью<sup>1</sup>. Другой тип физических смесей самородной меди представляют кажущиеся однородными некоторые полиарсины меди; так, например, по Л. Боргстрему (L. Borgström, 1916), *уитнеит* ( $\text{Cu}_9\text{As}$ ) состоит из тонких дендритов меди в массе *альгодонита*  $\text{Cu}_6\text{As}$ .



Рис. 13. Дендриты меди из коллекции Московского университета

	Cu	Ag	Fe	Br	Bi	As	Pb	Hg
Самородная медь	99,5–100	0–0,6	0–0,3	0–0,1	0–0,1	0–0,3	0–сл.	–
Серебристая медь	92,5–98	1,1–7,6	–	–	–	–	–	0–0,1
Железистая медь	97,4–98,6	0–сл.	1,4–2,3	–	–	0–сл. <sup>2</sup>	–	–

<sup>1</sup> Некоторые псевдоморфозы куприта по меди и обратно являются в действительности такой закономерной смесью –  $p\text{Cu}_2\text{O}q\text{Cu}$  – купрокупритом.

<sup>2</sup> Не мышьяк, а сурьма.



Рис. 14. Самородок меди из коллекции Московского университета

### 336. Физические свойства.

Медь является полиморфным телом, но кристаллографически ее полиморфные разновидности не изучены. В земной коре она всегда выкристаллизовывается в *правильной системе*, но принадлежность ее к голоэдрию не может быть установлена. Вероятно, она относится, к одной из *гемиздрией* – может быть к  $3\lambda^2 4L^3$ .

Распределение ее атомов отвечает кубической ячейке с центрированными плоскостями, с ребрами  $a = 3,60 \cdot 10^{-8}$  см (Брэгг).

В кристаллах ее преобладают  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{350\}$ , реже  $\{111\}$ . Простые многогранники меди очень редки. Обычны двойники по  $\{111\}$  (по шпинелевому закону), нередко полисинтетические. Двойники прорастания редки.

Наиболее часто медь встречается в древовидных сростках, скелетообразных массах, пластинках. Обычно в таких сростках (рис. 13 и 14) неделимые более или менее сильно вытянуты (зоны  $\{110 \cdot 111\}$  или  $\{111 \cdot 111\}$ ). Тектоническими осями являются или  $L_3$  или оси зон  $\{011\}$ ,

$\{101\}$ . Как пластинки, так и дендриты меди дают большей частью двойники по одной и той же плоскости  $\{111\}$ , аналогично золоту (§ 291)<sup>1</sup>.

Превосходные образцы такой меди встречаются часто в сотнях месторождений; очень хорошие, например, найдены были в старинных Фроловских рудниках на Урале, около Верхнего озера в Северной Америке и т.д. Этим путем образуются *самородки* (иногда толстые пластины) меди, достигающие десятков, может быть сотен тонн весом (Богословские рудники на Урале, рудники Попова в Киргизских степях, Верхнее озеро в Северной Америке, Перу и т.д.). Медь дает и более тонкие образования аналогичного строения: пленки, тонкие пластинки (вадозная цементная медь), порошковатые образова-

<sup>1</sup> Любопытны поверхности механических свойств меди, данные Чохральским. Они не дают отклонений от голоэдрию – *J. Czochralski*, *Die Naturwissenschaften*, 13, В., 1925, с. 460.

Бёргесс и Кельбери (*Burgess a. Kellbery*, *Phys. Rev.*, 7, 1916) отрицают полиморфизм меди (там и литература). Однако новые работы ее подтверждают, см. *E. Owen, G. Preston*. *Proceed. phys. Soc. London*, 36, Lond., 1923, с. 49.

О полиморфизме меди сводка у Меллора (*J. Mellor*. *A comprehensive treatise, on inorganic chemistry*, 3, Lond., 1923, с. 113 и сл.).

ния, волосатые сростки (аналогично серебру – § 292, очень красивые образования находились в Молдаве, в Банате, в Баталаке в Австралии, Сен-Джест в Корнваллисе и т.д.).

Таким образом, самородная медь имеет совершенно другое строение, чем искусственная медь. Это связано с условиями ее образования; она никогда не выкристаллизовывается из жидкой расплавленной массы, как это имеет место для искусственной меди.

Известны выделения меди в разных псевдоморфозах (между прочим, по органическим остаткам) и в конкрециях. Нахождение последних указывает на выделение меди или ее исходных соединений в виде гелей, сгустков.

**337. Месторождения самородной меди.** Медь является химическим элементом, в десятки тысяч раз более распространенным, чем золото и серебро. Но самородная медь хотя и имеет значение в ее истории, не играет в ней той преобладающей роли, какую играет, например, самородное золото в истории золота.

В отличие от золота, число медных минералов очень велико – до 200, и самородная медь является одной из многих форм земных молекул, в которые входит этот элемент.

Можно различить два резко различных типа ее нахождения.

С одной стороны, самородная медь тесно связана с другими медными минералами, являясь продуктом их распада и их исходным телом. Она бывает в этом случае обычно вадозным, иногда фреатическим минералом, причем получается при переходе ювенильных или фреатических сернистых минералов меди в кислородные вадозные в верхних оболочках земной коры, в области свободного кислорода. Она входит таким образом в ряд многочисленных геохимических циклов второго рода:



Но в земной коре наблюдается самородная медь другого характера – ювенильный или фреатический минерал, образующийся в слоях, близких к земной поверхности, но связанный с поднимающимися к земной поверхности или выходящими на нее магмами.

Может быть, даже большая часть самородной меди относится к этому последнему типу; этим путем образуются временами ее концентрации в миллионы тонн.

**338.** Медь, подобно золоту и серебру, находится во всех массивных породах, в количествах сотых долей процента. Она частью входит в них в изоморфные смеси, констатирована в этой форме в силикатах, алюмосиликатах, шпинелях, пиритах, частью вкраплена в мельчайших включениях в виде сульфожелезных соединений, главным образом халькопирита. Находится в них и в рассеянном состоянии.

Изредка она наблюдалась в небольших количествах и в форме самородной меди в условиях, позволяющих думать, что она выделилась из расплавленной магмы или в связи с процессами выделения из нее горячих газов. Так, она указана в полевых шпатах габбро из Пари в Тоскане (восстановление

куприта, по мнению Лотти, 1899), в роговых обманках и в полевых шпатах жильных сиенитов области Зулусов в Южной Африке (F. Voigt, 1908 – около р. Umzhlatuzi).

Случаи такого выделения самородной меди не играют видной роли в ее истории и связаны с довольно исключительными обстоятельствами петрогенеза.

Но нам известны находения самородной меди в связи с основными вулканическими породами, указывающие на закономерное явление в ее истории, так как они наблюдались в сотнях случаев в условиях одного и того же парагенезиса.

**339.** В этих случаях происходит не только выделение обычной в массивных породах меди в форме самородной меди, но и обогащение породы медью. И хотя причина обогащения нам не ясна, ясно, что самородная медь выделяется в последних стадиях вулканических извержений, в стадии образования *цеолитов*, а иногда и таких алюмосиликатов, как хлорит и адуляр, связанных с иной, более высокой температурой и более высоким давлением. Очень характерен пренит (иногда эпидот), выпадающий в термодинамическом поле цеолитов. Нет никакого сомнения, что самородная медь выделилась из водных горячих растворов при температурах, для цеолитов не превышающих 400° С, для хлоритов, должно быть, несколько более высоких.

Такая самородная медь довольно часто наблюдается в основных породах, образующих покровы, – в мелафирах, в диабазах, в эссекситовых порфирирах, в долеритах, в базальтах.

К числу таких, обычно бедных, месторождений самородной меди принадлежит одно из величайших ее скоплений – месторождение около Верхнего озера в Северной Америке.

Здесь, в Мичигане на о-ве Ройал и главным образом на п-ве Кивино, на огромном районе многих десятков тысяч квадратных километров наблюдаются древние покровы мелафира – диабаза и оливинового диабаза, богатые медью почти исключительно в самородном состоянии. Аналогичные образования известны в близлежащих местах Миннесоты и Висконсина.

Самородная медь находится во всем этом районе; но богатые ее концентрации – современные рудники – сосредоточены около городов Калумета (Calumet) и Гоутона (Houghton) на пространстве в 25 км длины и 3–4 км ширины.

Эти обогащения составляют часть одного из величайших известных в земной коре выделений магм на земную поверхность. Покровы Мичигана занимают площадь около 75 000 км<sup>2</sup>; их объем, по Ван Хайзу и Лейту, не менее 14 000 км<sup>3</sup>, их мощность – сотни метров, доходит до километра. До 1912 г. выработано из этих месторождений  $2,35 \cdot 10^6$  т меди. Вероятный запас оставшейся меди (до 2 км глубины) определялся (1914) до  $4-5 \cdot 10^6$  т (Фохт, Бейшлаг и Круш).

Самородная медь здесь встречена в разных формах, тесно связанных с вулканическими процессами и с позднейшей метаморфизацией пород. Выход лав и образование самородной меди произошли многие миллионы лет тому

назад, в верхнеальгонкскую эпоху; медьсодержащие породы прикрываются иижнекембрийскими песчаниками. Несмотря на протекшее время, на процессы метаморфизации, на многочисленные дислокации<sup>1</sup>, характер лавовых покровов сохранился и может быть изучаем.

Можно различить три резко различных типа ее концентраций, связанных с историей лавовых покровов в течение протекших с их выхода десятков или сотен миллионов лет.

*Во-первых*, медь наблюдается в *кальцитовых жилах* до 1 м мощности, прорезающих диабазы. Это более молодая по возрасту медь, выделившаяся в связи с массивными породами, но после застывания диабазов. Местами в жилах встречались огромные сплошные массы самородной меди, наибольшая весила до 420 т в одном куске и заключала 336 т чистой меди.

Другим типом является ее нахождение в *амигдалоидном слое* покрова, в верхней его части, застывавшей ближе к земной поверхности того времени. Выделяющиеся газы оставили в лаве многочисленные пустоты, порода при застывании и позже образовывала многочисленные трещины. В этих трещинах и пустотах («миндалинах») скопилась медь вместе с другими минералами, выпавшими из горячих водных растворов, – кальцитом, кварцем, прени-том, датолитом, цеолитами и т.п. Главная масса меди рассеяна в виде тонкой пыли, но нередко значительные ее сростки и самородки, достигавшие 15 т весом.

*Третьим типом*, давшим ее огромные количества, является нахождение ее в *порфировых конгломератах*, образующих местами слои среди лавовых потоков, связанные с вулканическими выделениями газов и с образованием туфов. Валуну конгломератов состоят из диабазов и фельзитовую порфира. Медь находится главным образом в цементе, вместе с кальцитом, эпидотом и т.п. Любопытно замещение местами самородной медью метасоматическим путем (§ 111) частей или целых валунов пород конгломерата.

Медь, несомненно, выпала из горячих водных растворов, по-видимому, путем восстановления ее солей соединениями закиси железа.

Образование меди связывают с концентрацией обычного в массивной породе содержания меди в некоторых ее частях. Но вопрос не ясен – может быть, мы имеем здесь сохранение в застывшей породе всей той меди, которая обычно уносится из магмы до застывания ее в горную породу и собирается в жилах (ср. золото § 298, халькопирит). В богатых медью участках, например в конгломератах, среднее содержание меди в течение ряда лет было 0,88% Cu, в отдельных же выработках среднее содержание доходило до 2–4% Cu.

Нет никаких данных сомневаться, что медь выпала в свободном состоянии. Из ее минералов как минералогическая редкость встречены уитнеит (ср. § 335), домейкит (сернистое соединение). Но это результаты частных реакций, не связанных с главным процессом.

Мы имеем многократное повторение аналогичных месторождений на протяжении всей геологической истории и на всей земной поверхности – в палеозое (каменноугольная система), например, на Белой реке в Аляске (Кнопф,

---

<sup>1</sup> Эти древние вулканические породы идут на большие глубины. Рудники достигают 1,5 км глубины.

1910), в мезозое (например юра или триас) в восточном Орегоне (Линдгрэн, 1901), в третичную эпоху (например неоген – о-в Медный, Командорские острова).

**340.** Мы должны сейчас принимать как факт, не имеющий объяснения, выделение в течение всего геологического времени самородной меди в вулканических покровах основных пород, точно так же как самородное золото в кварцевых жилах всегда, в течение всего геологического времени, связано с кислыми магмами гранитного типа. Оба эти явления, очевидно, отражают такие процессы истории магм, которые пока не охватываются нашими представлениями.

Есть другого типа ее местонахождения, связанные с основными породами, аналогичные золоту (§ 308), например нахождение в серпентинах (Лизард в Англии и др.), вероятно, связанные с пневматолитическим фреатическим изменением основных пород, приведших к образованию серпентина<sup>1</sup>.

**341.** Не менее распространены *вадозные* и *верхнефреатические* месторождения самородной меди, когда самородная медь является промежуточным продуктом при переходе сернистых медных минералов в кислородные (§ 337).

Такая вторичная самородная медь чрезвычайно обычна в верхних частях (железных шапках и т.п.) всех медных рудников; она встречается обычно при начале их разработки и исчезает по мере углубления, когда появляются первичные медные руды, среди которых преобладает халькопирит. В истории всех медных рудников (ср. серебро – § 316) в верхних частях находили нередко огромные массы самородной меди, например в X веке около Митвейде в Саксонии или в XVIII веке в Богословских рудниках Северного Урала.

Самородная медь встречается в разнообразных по генезису месторождениях, в первичных – жильных и других – месторождениях, равно как в результате изменения вторичных сернистых соединений меди в осадочных породах. Ее находят, например, в триасовых и в пермских отложениях медных руд (главным образом халькозина, карбонатов, куприта), распространенных по всему земному шару и связанных с определенными морскими осадками, с биохимическими процессами. Такая самородная медь, например, встречалась в медистых песчаниках Приуралья, в верхних их горизонтах.

**342.** К такому типу относятся, по-видимому, и такие месторождения меди в осадочных породах, где исходные соединения не сохранились или почти не сохранились. И среди них встречено одно из наибольших скоплений самородной меди в земной коре – богатые местами самородной медью плиоценовые песчаники и конгломераты Боливии, вдоль Кордильер, известные на пространстве более чем 30 000 км<sup>2</sup>. Наибольшие скопления, давшие десятки тысяч тонн меди, известны около Корокоро, где в песчаниках и конгломератах мощностью 0,5–2 м (иногда до 12 м) самородная медь сконцентрирована в виде дендритов, зернышек, тончайшей пыли, изредка в виде больших пластин. Она находится в тесной связи с гипсом, образует псевдоморфозы по арагониту, костям животных, дереву. Вместе с ней здесь встречалось самородное серебро, домейкит. Медь в этом месторождении, так же как и в месторождении Верхнего озера, перемещается благодаря вторичным процессам,

---

<sup>1</sup> Эти месторождения вполне аналогичны месторождениям *медистого золота*.

концентрируясь из растворов, обтекающих трещины и пустоты, образовавшиеся в этих породах уже после отложения меди. Генезис меди в этих месторождениях неясен; ее связывают с выходами диоритов, но медь может быть того же образования, как и в других аналогичных образованиях, связанных с процессами, идущими в высыхающих мелководных бассейнах, богатых сапропелитами.

**343.** Выделение самородной меди из ее соединений является результатом довольно сложных химических процессов, которые выяснены далеко не вполне.

Она выделяется при очень разнообразных реакциях. Во-первых, медь в свободном состоянии выпадает при *окислении* своих закисных соединений в присутствии солей кислородных кислот. Получаются при этом одновременно со свободной медью кислородные соли окиси меди. В природе этого рода медь – одной генерации с солями окиси меди – наблюдается очень часто в железных шапках жильных месторождений. Иногда получаются значительные месторождения самородной меди такого происхождения, например, в Южной Африке – в Дамаре и Намакве (по Вибелю и Делессу).

Существуют несомненные случаи *перехода закисных соединений меди непосредственно в самородную медь* без одновременного образования соединений окиси меди. Это процессы, связанные с медленной перекристаллизацией меди и потерей бывших с нею элементов (главным образом в бинарных соединениях). Следы их мы видим в псевдоморфозах меди, например по куприту ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), халькозину ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и т.д. Псевдоморфозы по куприту обыкновенно, сохраняя форму куприта, состоят из дендритов меди, они рыхлы. Превосходные псевдоморфозы этого рода известны, например, из среднеуральских месторождений (Гумешевск, Нижний Тагил). Образование таких псевдоморфоз связано, по-видимому, с присутствием закисных соединений железа (их окисления в окисные?). Большую роль играют органические вещества (в халькозине образование  $\text{H}_2\text{S}$ ?).

Распадение сернистых соединений меди с образованием самородной меди очень часто связано с *восстановлением* полученного из них медного купороса. Получаемый при окислении сернистых соединений медный купорос –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – легко уносится водами. Из водных растворов он чрезвычайно легко выделяет чистую медь при соприкосновении с солями железа, с органическими веществами. Так могут объясняться очень часто наблюдаемые в медных рудниках выделения кристаллической меди в деревянных их закрепках и т.д. Иногда этот процесс идет в природе в значительных размерах, например при разложении растворов медного купороса осаждается порошковая цементная медь в торфяниках в долине р. Левихи (бассейн Тагила) на Урале и т.д.

Выделение конкреций самородной меди, наблюдаемых в очень многих местах, которые не могут быть рассматриваемы как псевдоморфозы, указывает на существование коллоидальных растворов меди в природе, о которых мы ничего не знаем.

**344.** При разрушении своих месторождений самородная медь медленно, но постоянно изменяется или собирается в обломочных (детритовых) породах, частично образуя *россыти*.

В *россыпях*, где концентрируются более тяжелые и более твердые и химически устойчивые минералы, самородная медь встречается очень часто, например в очень многих россыпях золота, платины, осмистого иридия.

Наблюдаются россыпи, в которых она преобладает и в которых встречались большие ее самородки (Индия, Северная Америка). При образовании элювиальных и аллювиальных россыпей из ее осадочных образований образуются даже *медные пески* (Корокоро в Боливии – ср. § 342). Нередко самородная медь, использовавшаяся первобытными народами, находилась в руслах рек, протекавших в области ее находжений (например Медная река в Аляске). В ее больших месторождениях (например в Богословском Урале) обычны ее небольшие элювиальные россыпи.

В детритовых породах она часто наблюдается в *морских* ледниковых покровых. В Северной Америке в четвертичную эпоху ледник разрушил значительную часть больших месторождений самородной меди Великих Американских озер (§ 339). Он разнес ее самородки и ее зерна по огромной территории от Огайо до Миннесоты. Часть самородной меди при этом истирается, но в некоторых местах морены являются настоящими россыпями самородной меди, содержащими большие ее самородки (например в Висконсине).

**345. Изменение самородной меди.** Самородная медь в *биосфере*, с одной стороны, переходит в водные растворы, с другой, – химически изменяется, переходит главным образом в кислородные соединения.

Вода, особенно в присутствии кислорода и содержащих азот тел, растворяет свободную медь; хотя в лабораторной практике этот процесс не принимается во внимание, он, несомненно, играет очень большую роль в земной коре благодаря длительности геологического времени, в течение которого он имеет место.

Перенос меди водой – без каких-нибудь признаков ее выделения из соединений – наблюдается в природном ее парагенезе не менее резко, чем мы это видели для самородных золота (§ 295) и серебра (§ 315). Кристаллы меди нередко наблюдаются внутри кристаллов кальцита и других минералов, выделившихся из водных растворов в последних стадиях «е месторождений (например в области Верхнего озера – § 339, в Богословских рудниках – § 336). С образованием водных растворов (коллоидальных?) связаны и ее конкреции (§ 336).

**346.** Гораздо большее значение имеют ее химические изменения.

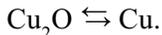
Медь в биосфере очень быстро изменяется; это изменение идет с поверхности, проникает очень медленно внутрь кусков и зерен меди; большие ее массы остаются внутри без изменения, но снаружи всегда почти покрыты новообразованиями.

Можно различить три разных типа ее изменения (ср. § 343).

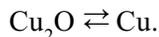
Наиболее обычен и особенно распространен в жильных и осадочных месторождениях ближе к земной поверхности ее переход в кислородные соединения окиси меди, из которых некоторые (карбонаты) являются очень устойчивыми в условиях биосферы<sup>1</sup>. Образуются главным образом карбонаты

<sup>1</sup> Наблюдения Р. Дюбуа (1890), заслуживающие большого внимания, указывают, что переход металлической меди в карбонаты есть *процесс биохимический*, связанный с жизнедеятельностью плесневых грибов. Есть указания и на влияние бактерий.

(зеленые – *малахит* и *медная зелень*, голубые – *азурит* и *медная синь* и силикаты (водные) – *хризоколла* и др.), реже фосфаты, арсенаты и т.п. Все это соединения, относительно мало растворимые в условиях биосферы. Нередки переходы в окислы, главным образом в закись меди – *куприт* (см. купрокуприт – § 335). Иногда наблюдаются обратные процессы и нередки, особенно для куприта, условия, когда оба минерала находятся в подвижном равновесии:

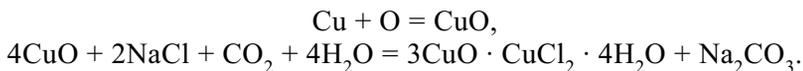


Это подвижное равновесие еще чаще существует для самородной меди и халькозина:



в среде, содержащей  $\text{H}_2\text{S}$  и восстановительные вещества, – на границе кислородной поверхности (§ 240) или в среде, богатой разлагающимися продуктами жизни (см. сероводород).

В почве, в россыпях, иногда в железной шапке – в присутствии кислорода и хлористого натрия (см. ртуть – § 331, серебро – § 318) – идет образование зеленого *атакамита* –  $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Схематически этот процесс, частности которого нам неизвестны (возможно, процесс биохимический), может быть представлен по М. Вертело следующими уравнениями:



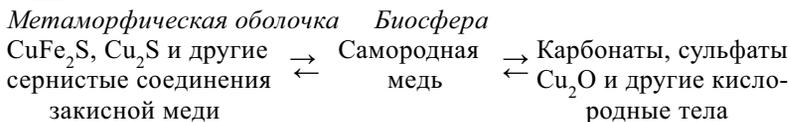
Медные продукты, сохраняемые в почвах, постоянно подвергаются этому изменению (так называемая патина медных и бронзовых предметов, пожелавших в земле).

Начинаясь с поверхности, этот процесс заканчивается полным изменением меди. В россыпях этим путем медь исчезает, так как *атакамит* – очень рыхлый и мягкий продукт, легко дающий с  $\text{NaCl}$  легко растворимую в воде соль  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ .

**347.** В глубоких фреатических и ювенильных областях медь неустойчива. Она там переходит вновь в устойчивые соединения, главным из которых являются различные сульфожелезные соли, главным образом *халькопирит*.

Таким образом, самородная медь наблюдается исключительно в верхних частях земной коры, в биосфере, в отдельных случаях вблизи к кислородной поверхности – в верхней метаморфической оболочке. Но в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  она неустойчива в биосфере, а в присутствии сернистых тел и горячей, лишенной кислорода воды не может существовать в метаморфических областях.

Таким образом, это промежуточное соединение, постоянно образующееся и постоянно исчезающее, отвечающее следующей схеме подвижных равновесий:



**348. Значение человека в истории самородной меди.** Огромным фактором, меняющим процесс ее образования, является *человек*.

После золота медь является, вероятно, древнейшим металлом, охваченным культурой, благодаря тому, что в виде самородной меди человек в очень многих местностях находил его в готовом, в удобном для использования виде.

Этим объясняется существование в истории человечества *медного века*, когда медь – вначале, а иногда и все время самородная – была единственным металлом человеческой техники. Хронологически медный век был в разных странах в различное время. Он не являлся общим для всего человечества периодом культуры, но многократно независимо повторялся в ряде местностей – в тех, в которых находились ее самородки, и в других, связанных с ними культурными нитями. Извека такими центрами были области Сибири и Урала на запад от Енисея, Алтай, Юннани, южной Сычуани. Независимыми мелкими центрами были многие местности Западной Европы. В Западной Европе он закончился за 2000 – 2500 лет до н.э., в Малой Азии за 2000–3000, в Халдее и Египте за 4500 – 5000 (M. Voule, 1923). Медь сменилась бронзой и вскоре железом.

Но главные центры находились в Новом Свете, где и до сих пор находятся наибольшие скопления самородной меди, который и до сих пор дает ее сотни тысяч тонн ежегодно. Тысячелетия ее выбирали рассеянные на Американском континенте туземцы, концентрировали погибшие при столкновении с европейской культурой туземные государственные организации, и с 1840-х годов, особенно к концу века и в XX столетии, стал идти интенсивный ее выбор из месторождений под влиянием мировой культуры. Все время вплоть до нашего времени в закоулках континента сохранялась древняя медная культура, как она недавно была встречена (V. Stefansson, 1914) среди эскимосских племен арктического побережья севера Америки.

Тот же самый процесс, какой указан для золотоносных россыпей (§ 319), наблюдается и для месторождений самородной меди. Они исчерпываются человеком в странах, охваченных культурой. Постепенно и неуклонно под влиянием человека самородная медь исчезает в биосфере. Однако, благодаря ее большим по сравнению с золотом запасам, этот процесс идет более медленно. Еще до сих пор самородная медь в таких месторождениях, как область Великих озер или боливийских, дает огромные количества добываемой человеком меди – она составляет еще около 8% годовой добычи (по Фохту).

Уничтожая самородную медь, человек, с другой стороны, выделяет медь из соединений и постоянно увеличивает количество свободной меди – в чистом виде и в сплавах – на земной поверхности. Считая всю медь, им добытую, он добыл, по исчислению И. Фогта, Ф. Бейшлага и П. Круша, до 1919 г. около  $3,0 \cdot 10^7$  т. Главная часть этой меди добыта человеком путем разрушения природных сернистых и кислородных соединений.

Количество свободной меди в биосфере увеличивается человеком: она рассеивается все больше и больше на поверхности нашей планеты, ее старые, близкие к поверхности, концентрации уничтожаются. Однако такое ее нахождение может поддерживаться в земной коре лишь непрерывной заботой и трудом человека, ее охраняющим от того процесса, который в независимых от него природных условиях привел бы и количественно к тому же самому равновесию, которое указано в § 337 и существовало до роста человеческой цивилизации.

**349. Определение самородной меди.** Все обычные химические реакции на медь. Характерный всем известный внешний вид меди. С поверхности

благодаря химическим изменениям (§ 346) цвет природной меди желтоватый, иногда бронзовый, бурый, красноватый. В свежем изломе металлический блеск. Излом занозистый. Очень ковкая. Перед паяльной трубкой легко плавится в королек. Твердость 2,5–3. Уд. вес 8,8–8,9. Часты пластины, дендриты. Простые многогранники редки. Королек на угле при сильном нагревании становится серовато-синим и покрывается налетом черной окиси меди.

Легко растворима в *разведенной*  $\text{HNO}_3$ , с выделением окислов азота. Растворима в царской водке и  $\text{HCl}$ .

**350. Литература и добавления.** О самородной меди (указана и литература) см. В. Вернадский, Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 415, 765, 779 [Избр. соч., II, 1955, с. 251 и сл.]. О ее минералогических месторождениях: С. Hintze, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz.. 1898, с. 217 и сл. О химическом составе: Doelter's Handbuch d. Mineralchemie, I, 1922.

Строение *самородной меди*: К. Oebbecke и М. Schwarz, Zschr. Metall., 12, 1920, с. 505.

О месторождении в Кивино см. монографию: А. Lane, The Keweenaw series of Michigan, I–II, Lanc, 1911 (Michigan Geol. a. Biol. Survey, 8); С. van Hisea. С. Leith, The geology of Lake Superior region, Wash., 1911 (Un. St. Geol. Survey, Monographs, 52).

О Корокоро J. Singwaid, J. Hopkins University studies in geology, I, В., 1922.

Работа Дюбуа: R. Dubois, С. R. Acad. Sci., Paris, 111, 1890, с. 630.

Из других металлов наблюдаются в природе в небольшом количестве изредка еще:

*Самородное олово*: – квадрат. сист.;  $a : c = 1 : 0,3857$  – измерения Миллера (кристаллы неизвестны) – о нем см.: В. Вернадский, 1. с, I, 1914, с. 455 [Избр. соч., II, 1955, с. 282].

*Самородный свинец* – Прав. сист.; о нем см. В. Вернадский, 1. с, I, 1914, с. 449, 767 [Избр. соч., II, 1955, с. 278]<sup>1</sup>.

Должно быть встречается временами как вторичное образование *самородный чугуна* (Fe, C) – о нем см. В. Вернадский, I. с., I, 1914 [Избр. соч., II, 1955, с. 49, 63, 381].

*Самородный тантал* – Та, указанный для Урала и Алтая, оказался *окисью тантала* (В. Гольдшмидт).

Из металлов, может быть, встречаются в *коллоидальных формах* ничтожные рассеяния *калия* и *натрия*, если так можно объяснять синюю окраску природной *каменной соли* и *сильвина*.

## 2) Подгруппа вторая. Хрупкие металлы

### Общие замечания

**351.** Небольшая подгруппа природных самородных хрупких металлов (§ 258), давно выделенная минералогами, резко отличается по расположению атомов в своих кристаллических разностях от рассмотренных тел.

<sup>1</sup> Любопытно выделение свинца в самородном состоянии в тонком распылении ( $\text{Pb}_U$  и  $\text{Pb}_{Th}$ ) в урановой смоляной руде при распадении радия и тория (А. Ellsworth, 1925).

Относящиеся сюда металлы – Zn, Bi, Sb, As, Te – кристаллизуются в разных ромбоэдрических отделениях гексагональной системы.

Едва ли можно сомневаться, что в термодинамических полях земной коры их кристаллические классы различны, и очень часто принимаемый изоморфизм кристаллов висмута с мышьяком и сурьмой не существует. Даже для мышьяка и сурьмы изоморфизм сомнителен. Помимо других соображений, характер их спайности этому противоречит.

На то же указывают и немногие известные данные о расположении их атомов в пространстве. Так, атомы цинка расположены в гексагональные ячейки (аналогично осмию и рутению – § 283), Sb и Bi дают разные ромбоэдрические ячейки. Их элементы следующие:

Цинк	$2,670 \cdot 10^{-8}$ см	$4,966 \cdot 10^{-8}$ см	(Hull, 1921)
Висмут <sup>1</sup>	$4,736 \cdot 10^{-8}$ »	$57^{\circ}16'$	(James, Kahler, Ogg, 1921)
Сурьма <sup>2</sup>	$4,50 \cdot 10^{-8}$ »	$56^{\circ}37'$	(Bragg, 1918; James a. Tunstull, 1920; Ogg, 1921) <sup>3</sup>

**352.** Все эти тела, за исключением цинка и висмута, иногда относятся к полуметаллам. Металлические свойства их выражены все менее резко в порядке ряда в § 351, от цинка к теллуру.

Для мышьяка, сурьмы и теллура известны прозрачные разности, имеющие характер диэлектриков и приближающиеся к сере (в природе не встречаются).

Условия их образования в природе различны. Все наблюдаются как вторичные вадозные минералы; но для Bi и Te известны ювенильные и фреатические разности.

Самородное состояние охватывает значительное количество атомов висмута (может быть теллура) и является важной формой их нахождения в его геохимической истории. Для мышьяка и сурьмы, не говоря о цинке, значение его более второстепенное.

#### Висмут: Самородный висмут

**353. Химический состав и физические свойства.** Самородное состояние, по-видимому, является наиболее характерной формой нахождения висмута, если не считать нахождения его атомов в форме изоморфных подмесей. Многочисленные сернистые минералы висмута, из которых наиболее распространенным является висмутовый блеск –  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , все вместе взятые, вероятно, охватывают меньшую часть атомов висмута земной коры, чем самородный висмут.

Самородный висмут никогда не является химически чистым, обычно он содержит заметные количества теллура, серы, иногда Se, Tl, Sb и т.п.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ближайшие атомы: три на расстоянии  $3,11 \cdot 10^{-8}$  см и три на расстоянии  $3,47 \cdot 10^{-8}$  см.

<sup>2</sup> Ближайшие атомы: три на расстоянии  $2,87 \cdot 10^{-8}$  см и три на расстоянии  $3,37 \cdot 10^{-8}$  см.

<sup>3</sup> См. дополнения.

<sup>4</sup> Есть любопытные формы физических смесей самородного висмута с арсенидами кобальта и никеля, в которых такое строение (прораствание) видно только при сильных увеличениях. Таково, по *Ван дер Веену* (1925), строение минерала *хелейтита*.

**354.** Для висмута известны две полиморфные разновидности –  $\alpha$ - и  $\beta$ -висмуты [точка перехода (W. Cohen u. A. Moesued, 1913) + 75° C], но в земной коре встречается только  $\alpha$ -висмут.

Он встречается обычно в виде кристаллических зернистых масс, нередко представляющих один однородный кристалл, как это ясно видно по его совершенной спайности; полиэдры, ограниченные ясными гранями, очень редки. Очень часты для него древовидные и скелетообразные формы; встречаются губчатые массы того же строения (ср. золото, серебро, медь). Большие неделимые редки, но встречались куски в десятки килограммов весом (россыпи Тасмании). Лучшие природные кристаллы в Боталак в Корнваллисе, Сагарнага в Боливии и др. Отношение осей  $a : c = 1,3036$  (Г. Розе – на искусственных кристаллах)<sup>1</sup>.

**355. Месторождения самородного висмута.** Самородный висмут выделяется в тесной связи с кислыми магмами. Очень редко он наблюдается при этом в пегматитовых жилах (например в Адун-Челоне в Забайкалье).

Гораздо чаще он выпадает из водных горячих растворов, во-первых, в штокверках в тесной связи с последними стадиями застывания массивных пород, нередко являясь спутником *касситерита*, например в Боливии, в Рудных горах Чехии и Саксонии и т.п.

Другим типом его нахождения, также связанным с кислыми породами, являются кварцевые жилы, богатые соединениями кобальта, серебра и мышьяка. Эта ассоциация элементов, повторяющаяся в очень многих местах земного шара, не имеет еще объяснения. Химический и минералогический состав этих жил обычно чрезвычайно сложный, например в месторождениях Рудных гор Чехии и Саксонии, где около Шнееберга уже столетия идет добыча висмута. Здесь самородный висмут находится вместе с хлоантитом, смальтином, урановой смоляной рудой, сульфосурьмянистыми соединениями серебра, флюоритом, накритом и т.п. Хотя эти жилы образуют жильные поля, количество висмута, в них находящееся, незначительно – добывают в год десятки тонн.

**356. Изменение самородного висмута.** Самородный висмут в биосфере очень неустойчив. Он быстро покрывается коркой новообразований (обычно бледно-желтого цвета) – разнообразных окисей, гидратов, главным образом основных карбонатов (висмутовая охра, бисмутит).

По-видимому, в более глубоких слоях земной коры висмут переходит в сернистые соединения. Однако весьма возможно, что в них его соединения вообще неустойчивы и висмут переходит в изоморфные смеси, может быть сплавы (висмутистое золото – § 289).

Известны переходы его в сернистый висмут – *бисмутинит*<sup>2</sup>.

**357. Определение.** Самородный висмут покрыт желтыми и белыми продуктами изменения. Металлический блеск при разломе. Чрезвычайно характерна совершенная спайность по {0001} и отдельность (скольжение) по

<sup>1</sup> О строении природного висмута любопытны данные Ван дер Веена. Часть его древовидных и сетчатых форм, столь характерная, например, в образцах из Саксонии, является псевдоморфозой висмута по кристаллам полиарсенидов кобальта и никеля (R. Van der Veen, 1925).

Обычная зернистая структура (полисентитические двойники) может быть связана с превращением  $\beta$ -висмута в  $\alpha$ , т.е. является параморфозой (R. Van der Veen, 1925).

<sup>2</sup> Главная масса висмута добывается не из самородного висмута. О его рудном значении см. бисмутинит [Избр. соч., III, 1959, с. 207].

{0112}. Металлический блеск. Чистый – белого цвета с ясным красноватым отливом. Природный висмут обычно темно-желтый, побежалый. Хрупок. Шестилучевая фигура удара на пластинках спайности (скольжение по {0112}). Твердость больше 2. Уд. вес 9,7–9,8. Хороший проводник электричества. Сильно диамагнитен. Легкоплавок (температура плавления 245° С). На угле при долгом дутье испаряется и дает сперва белый, потом оранжево-желтый налет. При сплавлении с S и KJ дает белый, на краях киноварно-красный налет (йодистый висмут). В HNO<sub>3</sub> легко растворяется, от H<sub>2</sub>O раствор дает белый осадок.

**358. Литература.** О самородном висмуте см. *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 468, 768 [Избр. соч., II, 1955, с. 286]. О его месторождениях: *C. Hintze*, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz., 1898, с. 125. О его анализах: *C. Doelter*, Handbuch d. Mineralchemie.

О геохимической истории висмута: *В. Вернадский*. Изв. Акад. наук, Пг., 1916, с. 1323 [Избр. соч., I, 1954, с. 472].

Рентгеновская структура висмута: *L. Mac Keehan*. Journ. Franklin Inst., 195, 1923, с. 59. Ср. прим. § 351.

**Мышьяк и сурьма: Самородный мышьяк. Самородная сурьма.  
Аллемонтит**

**359. Химический состав.** Химический состав этих тел не выяснен окончательно; несомненно, существуют *самородный мышьяк*, бедный сурьмой или ее не заключающий, и *самородная сурьма* с таким же отношением к мышьяку. Но состав разностей, более богатых As и Sb, *аллемонтитов*, которым придают формулу (AsSb), иногда близкую к SbAs<sub>3</sub>, неясен.

Искусственно получены все изоморфные смеси для разностей, богатых сурьмой (100–65% Sb). По опытам Паравано и де Цезарис (N. Paravano et P. de Cesaris, 1912), аллемонтиты бедны сурьмой (16,0–37,8%). Новые исследования Уолкера (T. Walker, 1921) и Ван дер Веена (R. Van der Veen, 1925) указывают на неоднородность аллемонтитов – на тонкую смесь в них двух веществ – мышьяка и сурьмы. Не исключена, однако, возможность, что мы имеем здесь смесь (As, Sb) и (Sb, As)<sup>1</sup>. Анализы природных минералов указывают на присутствие в них железа, серебра и других тел, но, по всей видимости, они происходят от механических подмесей, так как однородность анализированных минералов очень сомнительна.

**360. Физические свойства.** Для мышьяка и сурьмы известно несколько полиморфных разностей, но в природе известны только гексагональные разности этих металлов (ср. *арсеноламприт* – § 363). Кристаллизуются в строении  $\lambda^3 3L^2 c3P$ ; отношение осей (на искусственных кристаллах):

As	1,4025 (G. Rose)
Sb	1,3236 (H. Laspeyres) <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Возможно, что аллемонтиты отвечали As<sub>3</sub>Sb при своем образовании; в термодинамическом поле биосферы они распались. Однородность *сурьянистого мышьяка* (1,5–9% Sb) не установлена.

Аллемонтит ясно неоднороден. Почечные массы состоят из чередования скорлуп мышьяка (преобладает перистая структура) и сурьмы. Аллемонтит из Аллемона имеет «письменную» структуру эвтектики, близкой по составу к As<sub>3</sub>Sb.

<sup>2</sup> Очень возможно, что класс сурьмы иной, чем мышьяка ( $\lambda^3 3L^2$ ?) и этим объясняется отличие элементов кристаллической сетки.

Полиэдры в природе редки. Для сурьмы всегда двойники по {0112}, для мышьяка срастание многих неделимых по {0112} и прорастание по {0001} с углом поворота в 60° (Акатани в Японии, рудник Самсон на Гарце).

Очень часты конкреционные формы, имеющие вид *корок* – указывающие на выделение их гелей.

Для аллемонита кристаллические полиэдры неизвестны – всегда зернистые массы.

Самые большие их самородки достигают немногих килограммов (не больше 10) весом (Сент-Мари-о-Мин в Эльзасе – мышьяк, в Борнео – сурьма)<sup>1</sup>.

**361. Самородные мышьяк и сурьма в земной коре.** В главной части это вторичного поверхностного образования вадозные минералы. Выделяются при распадении мышьяковистых и сурьмянистых соединений (металлических или сернистых) и при переходе их в кислородные. Очень часто выделяются в зоне обогащения жил (§ 109).

В верхних частях жил, содержащих мышьяковистые и сурьмянистые металлы в небольшом количестве, они очень часты. Самородный мышьяк, образовавшийся в результате разрушения арсинов кобальта, собирается местами в относительно значительных количествах (Шнееберг в Саксонии, Шладминг в Штирии и т.д.). Образуется также из сульфомышьяковистых и сульфосурьмянистых солей (*блеклые руды, красная серебряная руда* и т.п.). Главная часть самородной сурьмы выделяется разложением *антимонита*.

Несомненно, выпадают из водных растворов (коллоидальные растворы).

Но есть случаи фреатического образования мышьяка в связи с контактами застывающих интрузивных пород, например в Вашингтон-Кемпе в Аризоне в доломитизированном известняке (С. Warren, 1903) и т.д.

Для сурьмы такие месторождения неизвестны.

Наблюдаются в золотоносных и других россыпях (сурьма в Квинленде).

Довольно устойчивы в биосфере. С поверхности обычно сурьма и аллемонит покрываются коркой плохо изученных кислородных соединений сурьмы. Мышьяк с поверхности обычно покрывается очень тонкой темной пленкой, должно быть, бедных кислородом мышьяковистых окислов.

Вне коры выветривания – в областях метаморфизма – неустойчивы и переходят в сернистые соединения.

Сурьма и аллемонит в России не указаны. Мышьяк изредка в небольшом количестве наблюдался в разных жильных месторождениях (Садонский и Хетский рудники на Кавказе, Змеиногорский на Алтае, Успенский в Амурской области, в Малой Урюпинской россыпи в Нерчинском округе и т.д.).

**362. Определение.** Свежий излом *самородного мышьяка* светло-серый с металлическим блеском. С поверхности мышьяк обычно черный матовый. Черта самородного мышьяка оловянно-белая, быстро чернеющая. Черта самородной сурьмы – оловянно-белая. Спайность совершенная по {0001}; наблюдается часто отдельность по ромбоэдру. Твердость несколько выше 3. Уд. вес 5,6–5,8. Перед паяльной трубкой испаряется с чесночным запахом (низшая

<sup>1</sup> См. рисунки конкреций мышьяка (Япония): S. Ichikawa, Amer. Journ. Sci., (4), 42, N. H., 1916, с. 116.

степень окисления мышьяка), давая белый возгон. Не плавится. В запаянной трубке дает черный возгон (зеркало–арсеноламприт, § 363). Азотная кислота не растворяет, но превращает в белое вещество (мышьяковистая кислота).

Цвет *сурьмы* белый, металлический блеск. Совершенная спайность по {0001}, довольно совершенная по {0111} и многим другим. Твердость 3–3,5. Уд. вес 6,6–6,7. На угле перед паяльной трубкой плавится и испаряется, выделяя густой белый дым ( $Sb_2O_3$ ), который летит некоторое время и по удалении пламени. В холодной HCl нерастворима, в горячей выделяется белая  $SbCl_3$ . В царской водке растворяется, образуется  $SbCl_5$ .

*Аллемонтит* дает реакции и на Sb и на As (плавится и дымится). Цвет серый, блеск металлический. Иногда снаружи покрыт черным налетом окислов мышьяка. Твердость 3–4. Уд. вес 6,2.

**363. Литература и добавления.** О самородном мышьяке и сурьме: *В. Вернадский*, Опыт описательной минералогии, I, 1914, с. 474, 768 [Избр. соч., II, 1955, с. 295]. Обзор месторождений *C. Hintze*, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz., 1898, с. 114. О химическом составе: *Doelter's Handbuch d. Mineralchemie*.

Об аллемонтите: *T. Walker*, Amer. Mineralogist, 6, La., 1921, с. 98.

Иногда встречается, во многих жилах, *арсеноламприт*, по-видимому, разность мышьяка, отвечающая металлическому зеркалу, получаемому при возгонке мышьяка в запаянной трубке (§ 362). Должно быть *моноклинической* системы. Плохо изучен. Морфологически резко отличен от обычного мышьяка. О нем *C. Hintze*, I.c., I, 1898, с. 110; *В. Вернадский*, I.c., I, 1914, с. 475 [Избр. соч., II, 1955, с. 296]. По-видимому, арсеноламприт всегда содержит висмут [по анализам А. Френцеля (1874) до 3%] и, может быть, это не полиморфная, а *висмутистая разность* мышьяка. Твердость 2. Легко загорается.

#### Теллур: Самородный теллур

**364. Общие замечания.** Состояние наших знаний об истории теллура в земной коре позволяет нам сейчас иметь только очень приблизительное о ней представление.

По-видимому, теллур связан в своей истории с историей трех химических элементов: *золота*, *висмута* и *селена*. Из них висмут и селен раз в 10–100 более распространены, чем теллур, но это не может считаться точно установленным. Очень вероятно, что более тщательное изучение укажет на большее распространение теллура, чем мы это сейчас считаем. Иногда связывают теллур с серой, но сернистые соединения теллура являются вторичными – продуктом метаморфизма, подобно тому, как его кислородные соединения являются продуктом выветривания.

*Самородный теллур* – минерал редкий; в больших концентрациях он не был встречен, хотя в Залатне он одно время имел практическую ценность, служил предметом добычи.

Однако в истории теллура он имеет большое значение, является одной из важнейших форм его нахождения в земной коре.

**365. Химический состав и физические свойства.** Анализы самородного теллура постоянно указывают на нахождение в нем небольших количеств различных химических элементов (Au, S, Fe и т.д.), по отношению к которым не выяснено, не являются ли они механическими подмесьями, связанными с условиями образования теллура.

По-видимому, для *селена*, количество которого достигает нескольких процентов (до 6%?), приходится допустить изоморфное смешение. *Селенистый теллур* (Te, Se) является отличным от самородного теллура редким минералом (Фачебайские горы в Трансильвании и др.).

**366.** Теллур кристаллизуется в ромбоэдрическом отделении (может быть, в тетраэдри) гексагональной системы  $a : c = 1,3298$  (Г. Розе)<sup>1</sup>. Кристаллы его очень мелки, в них преобладает {1010}; по наружному виду они не отличимы от голоэдрических многогранников. Часты параллельные сростки, иногда дендриты (Нагиаг).

В ряде месторождений Колорадо (графства Гуннисон, Боулдер) и Невады (графство Тринити, рудник Де ла Мар) наблюдаются большие его самородки, иногда в десятки килограммов весом. Это целые кристаллы или параллельные сростки, как это доказывает их спайность.

**367. Нахождение в земной коре.** История самородного теллура в земной коре мало изучена. Можно различить два типа его месторождений: первичные и вторичные.

В первичных месторождениях теллур связан с последними стадиями застывания вулканических кислых магм. Так, в Залатне, в Трансильвании (Фачебайские горы), он выпал из горячих водных растворов в третичных песчаниках, в кварцевых жилах и в пустотах в связи с роговообманковым андезитом; находится в парагенезисе с кварцем, пиритом, золотом, каолином. По-видимому, это частный, особенный случай более общей реакции – образования *теллуристых соединений золота* (см.).

Гораздо обычнее его вторичное выделение в верхних частях месторождений теллуристых соединений, главным образом золота и серебра: образуется их распадением (Колорадо и др.).

В России не наблюдался.

**368. Определение.** Металлический блеск. Черта и цвет – оловянно-белые. Совершенная спайность по {1010} и несовершенная – по {0001}. Твердость выше 2. Уд. вес 6,1–6,3. Легкоплавок, горит и летит с зеленым пламенем, без остатка. На угле перед паяльной трубкой белый налет. В открытой трубке сильно дымится, дает белый налет  $\text{TeO}_2$ , который сплавляется в капли. Нагретый с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – пурпурная жидкость; при прибавлении воды окраска исчезает и получается черный порошок теллура. HCl не действует.

**369. Литература и добавления.** О самородном теллуре: *В. Вернадский*. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 471 [Избр. соч., II, 1955, с. 293]. Обзор месторождений: *С. Hintze*, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz., 1898, с. 104. Химический состав: Doelter's Handbuch d. Mineralchemie.

*Самородный цинк* – гексагональной системы, ромбоэдрическое отделение,  $a : c = 1,3564$  – *Williams* а. *Burron*. Ср. *В. Вернадский*, I, с.

*О селенистом теллуре: С. Hintze*, I, с., 1, 1898, стр. 100.

## 5. Группа четвертая. Самородные металлоиды

### Общие замечания

Резкая граница, проводимая нами между металлами и металлоидами, как уже не раз было указано (§ 258), может быть, не отвечает действительности.

<sup>1</sup> Теллур дает несколько полиморфных разновидностей, но в земной коре встречается только одна.

Уже группа хрупких металлов могла рассматриваться как переходная, так как металлические их свойства не являются вполне резкими. Для теллура, сурьмы и мышьяка известны разности, которые без всякого колебания относятся к металлоидам. Но эти разности не известны в земной коре. Среди металлоидов мы имеем для углерода разность – *графит* – которая должна быть отнесена к металлам (§ 257) и играет большую роль в земной коре.

Число свободных природных металлоидов очень невелико. Часть их – самородный иод, самородный селен и др. – чрезвычайно редки. Только два элемента – углерод и сера – встречаются в значительных количествах, и их самородное состояние имеет большое значение в их геохимической истории. На них я здесь только и остановлюсь.

**Самородная сера:** Самородные  $\alpha$ - ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -серы. Аморфная сера ( $S_p$ ).

**Жидкие серы** ( $S_\gamma$ ,  $S_\mu$ ,  $S_\pi$ ). Коллоидальная сера.

**Газообразные серы** ( $S_0$ ,  $S_2$ ,  $S_1$ ), Волканит

**371. Полиморфизм и полимерия серы.** Самородная сера в *твердом состоянии* является характерным и очень важным в истории этого элемента вадозным минералом. В верхних частях фреатической области твердая сера быстро исчезает. Из более глубоких слоев земной поверхности достигает только *жидкая и газообразная сера*. Едва ли можно сомневаться, что *главная масса самородной серы находится в биосфере* и что такая сера является формой нахождения этого элемента, главным образом вадозной.

Однако причину этого нельзя искать в физических свойствах серы, в ее низкой температуре плавления или кипения (§ 373). Причина ее отсутствия – химическая, большая химическая активность ее атомов. Термодинамическое поле физической устойчивости даже твердого состояния серы значительно превышает область ее нахождения в свободном состоянии в природе.

**372.** Термодинамическое поле устойчивости свободной серы очень сложно и до сих пор недостаточно выяснено, несмотря на большой труд, потраченный на его изучение. Для серы известны не только многочисленные твердые разности, но и жидкие и газообразные. Доказано существование их довольно устойчивых смесей – своеобразных систем равновесия различных молекул одного и того же элемента. Мы имеем доказательства существования не только *полиморфизма* (E. Mitscherlich, 1823) – разных атомных пространственных решеток атомов разной симметрии, но и *полимерии* (В. Мейер, 1878) – разной величины молекул серы. При этом обе эти формы равновесия атомов серы являются функциями температуры и давления, т.е. переходят одна в другую при изменении термодинамического поля.

Разностей серы известно около 20, причем наибольшее число приходится на твердые разности.

Пределы существования твердых, жидких и газообразных полей не ясны; они сильно меняются в связи с изменением температуры и давления. Так, например, твердая  $\alpha$ -сера, переходящая при  $98^\circ \text{C}$  в  $\beta$ -серу и плавящаяся около  $114^\circ \text{C}$ , сохраняется в твердом состоянии еще при температуре  $263^\circ \text{C}$  при давлении  $19,3 \text{ т/см}$  (H. Rose и O. Mügge, 1922). Вероятно существование разности серы (синяя), точка кипения которой очень значительно превышает – даже при нашем давлении – обычную ( $440^\circ \text{C}$ ) (F. Knapp, 1891).

## Термическое поле устойчивости серы при атмосферном давлении (в биосфере)

		Точки перехода
Твердое	Ромбич. $\alpha$ -серы (желтая)	95,6° (Reicher, 1884) 97,6° (Gernez, 1884)
	$\updownarrow$ $\updownarrow$	
	Монокл. $S_8$ ? $\beta$ -серы (желтая) » $S_8 + 2,78\% S_4$ ? (красная) ( $\pi$ -S)	119,25° (Beckmann, 1918) 114,5° (Beckmann-Paul-Liesche, 1918)
Жидкое (смеси) <sup>1</sup>	Смесь $pS_8 + qS_6 + rS_4$ светло-бурая вязкая $\lambda$ -S	160° То же
	$\updownarrow$ $\updownarrow$	
	Много $S_6 + pS_4$ бурая до черно-бурой $\mu$ -S	448,5° 444,6°? » »
Газооб- разное <sup>2</sup>	Много $S_6 \cdot$ мало $S_2$ буро-красн.	860° » »
	$\updownarrow$ $\updownarrow$	
	Много $S_2 \cdot$ мало $S_1$ бесцветн. 55% $S_2 + 45\% S_1$	ок. 2000° (Nernst, 1904)

Едва ли можно сомневаться, что для каждой температуры и давления, т.е. для определенной точки термодинамического поля, устойчива только, одна *полиморфная разность*.

Но этой уверенности не может быть по отношению к *полимерам* серы. Мы знаем, что при одних и тех же температурах и давлении устойчиво несколько газообразных полимеров. Очень вероятно это для жидкой серы и маловероятно для твердой. Правда, некоторые из твердых разностей («нерастворимая» сера) долго существуют в поле устойчивости  $\alpha$ -серы, однако в конце концов они переходят в  $\alpha$ -серу. Сейчас можно считать, что в *термодинамическом поле биосферы все твердые разности серы неизбежно рано или поздно перейдут в одну и ту же ромбическую  $\alpha$ -серу*.

**373.** Для биосферы, т.е. принимая неизменным (равным одной атмосфере) давление, можно сейчас дать представление об отвечающем ему термодинамическом поле серы. Сера будет при изменении температуры переходить из одной полимерной или полиморфной разности в другую, давая временами смеси полиморфных или полимерных разностей.

Таблица дает представление об этом термическом поле при атмосферном давлении. В ней, однако, есть гипотетические представления, которые, может быть, в дальнейшем изменятся.

Такими не вполне установленными являются данные о молекулярном весе жидкой и твердой серы. Допускают иногда существование больших молекул серы ( $S_{18}$ – $S_{12}$ ).

<sup>1</sup> Эти смеси являются природными телами определенных свойств, отличаются цветом, вязкостью, формой мениска и т.д., меняющимися при 160° С.

<sup>2</sup> Эти явления, как показали недавно Добби и Фокс (J. Dobbie a. J. Fox, 1919), еще более сложны. Существует точка перехода около 650° из буро-красного в желтый пар. Они допускают существование еще атомов  $S_3$ .

Есть газообразная  $S_8$ . При 10 мм давления выше 850°С существуют  $S_2$  и  $S_1$ , (V. Hearie. G. Teven, C. R. Acad. Sci. Paris, 179, 1924, с. 1156).

Для низкой температуры поле не прослежено. Мне кажется, что из наблюдений Жеркеза о взаимоотношении  $\alpha$ - и  $\beta$ -серы при  $-23^\circ\text{C}$  следует, что ниже этой температуры должна быть устойчива не  $\alpha$ -сера, а другая разность.

Переходы разностей серы в этом поле связаны с поглощением тепла при повышении температуры и таким же выделением при понижении.

**374.** Давно известны для серы твердые кристаллические и «аморфные» разности, лежащие вне этого термодинамического поля. Для них характерно, что они в интервалах данного термодинамического поля – иногда очень быстро переходят в соответствующее устойчивое состояние.

Ясных и однообразных представлений о характере этих разностей сейчас не существует.

Наибольшее значение имеет характер их перехода в другие разности серы. Это всегда так называемые *монотропные разности*, которые, раз перешедши в какую-нибудь из разностей § 373, вновь – в этом поле – не могут вернуться в исходное состояние. Их переход связан с *выделением тепла*.

Можно объяснять это явление – для кристаллических разностей – тем, что распределение в пространстве их атомов серы очень неустойчиво, отвечает только совершенно определенным физическим и химическим условиям той среды, где они образуются<sup>1</sup>. Выведенные из этой среды – из сложной и очень определенной системы равновесий, эти группировки разрушаются и дают обычные устойчивые системы атомов серы.

Возможность таких «лабильных» распределений атомов отрицать нельзя, но при этом является непонятной относительная редкость таких строений при бесконечном разнообразии условий зарождения самородной серы; странно и отсутствие хотя бы одного случая, где бы такая возможность была доказана для какого бы то ни было тела.

Можно представить себе существование таких тел и иначе и связывать их исключительно с термодинамическими параметрами. Возможно, что эти разности отвечают иным термодинамическим полям, чем то термодинамическое поле, в которое входит давление одной атмосферы. При их выделении во время химических реакций (например, при разложении химических соединений) давление в точке их образования было значительно выше или ниже давления атмосферы и атомы кристаллов распределялись согласно этому малому молекулярному термодинамическому полю, по существу отличному от окружающего большого.

Здесь нет возможности входить в рассмотрение этого явления, но у нас есть несомненные факты, которые указывают, что термодинамическое поле, в котором образуются химические соединения (молекулярное термодинамическое поле), не отвечает термодинамическому полю его окружающей среды. Так,  $\beta$ -сера, устойчивая при обычном давлении между  $95,6$ – $118,95^\circ\text{C}$  при своем *выделении* во время химических реакций, выпадает при гораздо более низких температурах окружающей среды – при  $0^\circ$  и т.п. Очевидно, эта температура окружающей среды не отвечает температуре той химической реакции,

<sup>1</sup> Причем эта среда не обуславливается только температурой и давлением; для одного и того же термодинамического поля может существовать несколько неустойчивых разностей, например в зависимости от явлений химических или от поверхностных натяжений.

которая шла с выделением  $\beta$ -серы<sup>1</sup>. Такие случаи известны и для природной  $\beta$ -серы (§ 382).

Выделенные при этих условиях разности, очевидно, будут отвечать по существу иным термодинамическим полям, и когда химические реакции (т.е. эти иные термодинамические поля) прекратятся, они в новом для них термодинамическом поле окружающей среды примут новую, отвечающую ей, ориентировку атомов.

**375.** Как видно из таблицы § 373, одновременно идут три явления в молекулярной структуре серы: 1) равновесия между ее молекулами разного состава (*физические смеси*), 2) переход молекул из одного состава в другой (*полимерия*) и 3) фазовые изменения – переход из одного физического состояния в другое (*полиморфизм*).

Для серы установлены следующего состава молекулы:  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$ ,  $S_2$  и  $S_1$ , причем, хотя отвечающее им распределение атомов, поскольку оно известно из рентгенограмм, не указывает обособления молекул, едва ли можно сомневаться в их существовании для серы и в твердом состоянии.

Для этих молекул известны сейчас следующие фазовые разности:

$S_8$  – ромбическая  $\alpha$ -сера, моноклиническая ( $\beta$ -сера, жидкая ( $\lambda$ -сера)

$S_6$  – нерастворимая («аморфная») – сера ( $\gamma$ -сера), жидкая ( $\mu$ -сера), гексагональная  $\rho$ -сера (сера Энгеля), моноклиническая  $\gamma$ -сера?, газообразная сера

$S_4$  – желтая кристаллическая  $\varepsilon$ -сера (сера Магнуса), жидкая (желтая)  $\pi$ -сера, газообразная сера

$S_2$  – газообразная сера

$S_1$  –       »       »

Существование особой некристаллической «аморфной» фазы серы является сомнительным. Уже Вертело (M. Berthelot, 1891) указал на нахождение двух главных типов серы  $\alpha$ -серы ( $\lambda$ -серы) и серы, не растворимой в  $CS_2$  и в других обычных растворителях серы ( $\mu$ -S). Так называемая аморфная сера состоит из смеси, где преобладает *нерастворимая сера*, т.е.  $S_6$ , в твердом виде не существующая в термодинамическом поле биосферы. Опыты А. Атена (1914) доказывают, что эта нерастворимая  $\mu$ -S кристаллична, а не аморфна, но ее сетка неизвестна.

**376.** Несомненно, таблица § 375 дает нам очень неполное представление о сложности возможных группировок атомов серы.

Известно еще несколько кристаллических разностей серы, плохо изученных и в нее не входящих (ср. § 381). Очень возможно, что для серы, подобно тому как это наблюдаем для селена, мышьяка, сурьмы, углерода, существуют полиморфные металлические разности (ср. § 352) [синяя сера Магнуса (G. Magnus, 1854) – ср. § 372].

Едва ли и полимеры, приведенные в таблице, вполне охватывают все возможные случаи; во всяком случае неизменно повторяются указания на существование новых полимеров, главным образом жидких (частью газообразных), которым придают формулы  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{18}$ . Все они довольно гипотетичны, но их искание вызывается невозможностью объяснить все явления, наблюдаемые в сере, ныне известными полимерами.

<sup>1</sup> Может быть, менялось давление. При более высоких давлениях, чем давление биосферы,  $\beta$ -сера устойчива при более низких температурах.

**377.** Существование *физических смесей* серы несомненно. Мы наблюдаем здесь *смеси полимеров и коллоидальные смеси*.

Смеси полимеров для газообразного и жидкого состояния серы едва ли могут возбуждать сомнения. Они ярко проявляются в термическом поле серы в биосфере (§ 373). Для газообразной серы их образование связано с распадением газовых молекул, для жидких – объяснения, не вызывающего сомнений, не существует.

Но едва ли иначе, как смесями полимеров, можно объяснить, как это показали Смит и Гольмс, особенности жидкой серы и точку перехода в  $160^{\circ}\text{C}$  (§ 373).

Несомненно, существуют смеси твердые. Дюгем (P. Duhem, 1897) доказал нахождение нерастворимой ( $\mu\text{-S}$  – § 379) серы в однородной  $\alpha$ -сере; эта сера наблюдается постоянно даже в ее однородных кристаллах (H. Kruyt, 1908). Точно так же физическими смесями (2,78%  $\pi\text{-S}$ ; Beckmann, 1918) являются кристаллы  $\beta$ -серы около точки их плавления.

Строение этих твердых смесей до сих пор не ясно. Смитс (A. Smits, 1922) дал попытку их объяснения в связи с общим представлением об аллотропии, но его теория очень сомнительна для серы и не верна для других аналогичных случаев (например для теллура, A. Damiens, 1924).

**378.** Очень мало изучены, но, несомненно, существуют в природе и легко получаются в лаборатории *коллоиды серы*.

Мы имеем два типа ее коллоидов: 1) смеси жидких и газообразных фаз серы с тонкими твердыми кристаллическими ее мицеллами и 2) смеси серы с водой. Для серы указаны даже гидраты, например  $\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Спринг), которые, может быть, отвечают таким коллоидам.

Коллоиды серы не являются очень устойчивыми.

«Аморфная» разность серы отвечает частью коллоидам (богатым жидкой  $\mu$ -серой?), частью тонкой плотной структуре кристаллической серы (§ 381). Как особая фаза серы она не существует.

**379. Минералы серы.** Мы должны выделить как *отдельные, минералы* все *фазы* серы, отличая отдельно фазы разных полимеров и все *физические смеси* самородной серы, хотя бы временно наблюдаемые в земной коре.

В связи с этим все формы серы термодинамического поля биосферы (§ 370) являются минералами серы:  $\alpha$ ,  $\beta$ -серы, две жидкие физические смеси, две газообразные смеси, всего по крайней мере *шесть минералов*.

Может быть, надо рассматривать красные кристаллы  $\beta$ -серы, содержащие 2,78%  $\text{S}_4$  ( $\pi\text{-S}$ ), тоже как особый минерал.

Но сверх того в природе, несомненно, наблюдаются серы других термодинамических полей: желтая *сера нерастворимая* –  $\mu\text{-S}$  (так называемая аморфная сера) и белая или светло-желтая  $\gamma$ -сера (§ 383), наблюдаемая в вулканах и легко получаемая искусственно.

Можно ожидать существования – временами – оранжево-желтой серы Энгеля (гексагональной), но это до сих пор не установлено.

Чрезвычайное разнообразие генезиса серы в земной коре и малая изученность морфологии выделяющихся при этом ее скоплений (например сера биохимического происхождения, сера, связанная с распадением нефтей, и т.п.) заставляют ожидать в будущем большого изменения наших современных представлений в этой области.

**380. Химический состав.** Самородная сера как в явных кристаллах, так и в плотных и землистых массах, обычно является химически чистой или почти химически чистой. Очень может быть, что это является следствием ее вторичного образования, связано главным образом с разрушением газообразных тел (§ 389, 395).

В твердом *растворе* в самородной сере иногда наблюдаются теллур и селен.

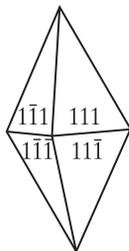


Рис. 15. Комбинация серы из двух сфеноидов

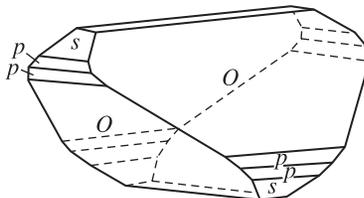


Рис. 16. Сера из Ракальмудо (Сицилия)  
По Рату, 1873.  $p \{111\}, \{1\bar{1}1\},$   
 $s \{113\}, \{1\bar{1}3\}$

Количество этих примесей незначительно; для теллура оно не превышает 0,2%<sup>1</sup>, и едва ли следует выделять их, как это делают, в особые разновидности *теллуристой и селенистой серы*.

Эти разновидности чаще наблюдаются для первичной серы вулканов, однако селен найден и в сере Сицилии совершенно иного генезиса (§ 409). Новые более точные данные дают для селена:

Япония	$1-2 \cdot 10^{-3} \%$	(Klason a. Mellgust, 1911)
Сицилия	$9 \cdot 10^{-5} \%$	
Гавайи	$7 \cdot 10^{-20} \%$	(Brown, 1916)

Селен, должно быть, окажется чрезвычайно распространенным<sup>2</sup>.

Чрезвычайно характерно растворение в сере *углеводородов* (может быть, сернистых?), генетически с ней связанных. Иногда такие кристаллы серы, ими богатые, становятся черными, обычно желто-бурыми. Такие кристаллы очень обычны в некоторых месторождениях Сицилии, Галичины. Закаспийской области и т.п. Иногда в сере наблюдаются включения газов и жидкостей. Анализы жидкостей сицилийской серы (Сильвестри, 1882; Шегрен, 1897) указывают, что это водные растворы, отвечающие по составу морской воде. Характер газов не выяснен.

**381. Физические свойства.** Самородная  $\alpha$ -сера встречается в природе нередко в прекрасно выраженных кристаллах, выделенных из водных раство-

<sup>1</sup> 0,17% сера из Японии (E. Divers a. T. Schimidzu, 1883).

<sup>2</sup> Есть указания на нахождение – на Липарских островах – более богатого селеном *волканита* (S, Se). Ни одного анализа нет; о большем богатстве селеном заключают по оранжевому или красноватому цвету этой серы. Однако в Гавайских вулканах найдены (G. Brown, 1916) налеты, содержащие 5,18% Se, физическая однородность которых не доказана.

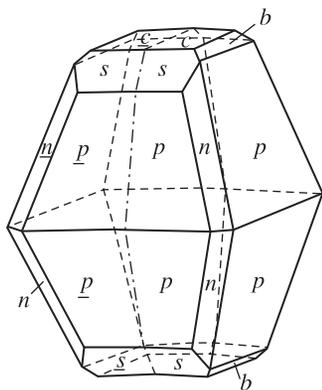


Рис. 17. Двойник серы из Каттолико (Сицилия)  
По (Pau, 1875.  $s \{113\}$ ,  
 $\{1\bar{1}3\}$ ,  $n \{011\}$ ,  $c \{001\}$ ,  
 $p \{111\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ )

ров и достигающих больших размеров. Она кристаллизуется в ромбической системе, в гемиздрии. Иногда наблюдаются чистые ее *сфеноиды*. Отношение кристаллических осей:  $0,8131 : 1 : 1,9034$  (Н. Кокшаров). Многогранники серы очень богаты простыми формами, — известно больше 100 простых форм. Очень часты комбинации двух сфеноидов, дающие ромбическую пирамиду, причем обычны сфеноиды (левые и правые) вертикального ряда  $\{111\} \cdot \{112\} \cdot \{113\}$  и т.д. Часто наблюдается базис (обычные комбинации, рис. 15, 16 и 17).

В комбинациях серы преобладают обычно одновременно два сфеноида  $\{111\} \cdot \{1\bar{1}1\}$ . Господствует всегда зона  $[110]$ , определяющая всю морфологию кристаллов серы.

Комбинации серы меняются в зависимости от условий ее выделения, но эти различия не выяснены. Любопытно, что характер полиэдров, выделяемых в биохимических процессах (§ 399), резко меняется в колониях разных серу выделяющих бактерий (J. Dufrenoy, 1918).

Двойники редки, по очень различным законам —  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ . Часты параллельные сrostки<sup>1</sup>.

Кристаллы серы дают жеоды, щетки и т.п. Попадались однородные массы прозрачной серы (кристаллы) до 6 м в длину (de Dolomieu, 1750–1801). Обычно, однако, они не достигают больших размеров и часто микроскопичны.

Очень часто  $\alpha$ -сера является в зернистых (иногда волокнистых) массах, в значительной части в виде параморфозы по  $\beta$ - (реже  $\gamma$ -) сере и по сере аморфной и коллоидальной (почти вся плотная, непрозрачная сера и землистая сера). В этих случаях куски самородной серы и сплошные ее массы, механически смешанные с рыхлыми продуктами (которые цементирует сера), среди которых или с которыми она выделялась, образуют скопления в сотни и тысячи тонн.

Между кристаллическим классом  $\alpha$ -серы —  $3L^2$  — и оптическими ее свойствами есть несоответствие. Сера должна бы вращать плоскость поляризации света<sup>2</sup>, но все попытки заметить вращение были неудачны. Однако новые наблюдения Росицкого (1923) подтвердили изучением явления вытравления кристаллизацию серы в классе  $3L2$ .\*

<sup>1</sup> До сих пор изучение распределения атомов X-лучами не дало сколько-нибудь ясных результатов. Ниггли (1923) придает ей строение алмаза (§ 434), но это пока гипотеза. Брэгги придают сере совершенно иную структуру.

<sup>2</sup> Наблюдения Гобора (1916) над спиральными вращающими плоскостью сrostками относятся к другой разности.

\* Несоответствие объясняется различным образом, например Уирри (Wherry 1923) связывает его с энантиоморфизмом химического поля атома и с существованием для  $\alpha$ -серы атомной сетки, отвечающей голоэдрии. Все объяснения не выходят из области непроверенных гипотез.

**382.**  $\beta$ -сера кристаллизуется в моноклинической системе, чистая, светло-желтого цвета (ср. § 373). Отношение ее осей:

$$a : b : c = 0,9957 : 1; 0,9998; \quad \beta = 88^{\circ}14' \text{ (Mitscherlich).}$$

Кристаллы  $\beta$ -серы в природе редки и являются в виде псевдоморфоз, состоящих из  $\alpha$ -серы.

Местами, однако, они наблюдаются в многогранниках, очень богатых формами, как, например, в кратере Вулкано. Здесь они выделяются среди горячих паров воды в пустотах породы и выпадают, очевидно, не из жидкой серы.

Главная ее часть выпадает при застывании жидкой серы во время вулканических процессов и представляет сплошные массы, состоящие из мелких, призматических, вытянутых, перепутанных кристаллов.

**383.**  $\gamma$ -сера – светло-желтая, почти белая, кристаллизуется в моноклинической системе с отношением осей:

$$\alpha : \beta : \gamma = 1,06094 : 1 : 0,70944; \quad \beta = 88^{\circ}13' \text{ (W. Muthmann, 1890).}$$

Класс, в котором она кристаллизуется, неизвестен, но мы не знаем ни одного точно установленного случая, когда бы две полиморфные разновидности кристаллизовались в одном и том же классе. Надо думать, что  $\alpha$ - и  $\gamma$ -серы кристаллизуются в разных классах.

Кристаллы  $\gamma$ -серы очень мелкие и обычно имеют таблитчатый вид вследствие развития плоскостей  $\{100\}$ .

В природе они были впервые открыты Паникки (U. Paniclii, 1911) в вулканической сере Вулкано.

Это тело никогда не дает, даже временно, больших скоплений в биосфере.

**384.** *Аморфная и коллоидальная серы* постоянно образуются в больших количествах в земной коре и также постоянно, обычно быстро, переходят в  $\alpha$ -серу.

Аморфная сера нерастворима в  $CS_2$  и в других растворителях, в которых легко растворяется  $\alpha$ -сера. Коллоидальная сера легко переходит (например при действии света) в нерастворимую фирму – гель, отличную от аморфной серы.

Конкреции серы являются такими перекристаллизованными гелями (сгустками). Иногда они достигают больших размеров – в Радобое в Хорватии встречались конкреции до 10–5 кг весом (превращены в  $\alpha$ -S).

Связаны с аморфной и коллоидальной серой ее выделения в форме оолитов [например из горячих вулканических озер – в озере Ишибишинаи на о-ве Кунашири, одном из Курильских (U. Oinoji, 1916, и др.)]. Выделяется при этом сера и в виде пустых пузырьков (горячие озера вулкана Ширазпэ в Японии) (ср. § 387). Очень часты сталактиты и сталагмиты серы, вероятно того же образования (например Кукурт-Тау в Дагестане). В этих случаях сера выпадает при разрушении своих соединений ( $H_2S$  и др.).

Своеобразной формой являются *эмульсии* такой коллоидальной серы, столь обычные в сероводородных источниках и реках (§ 390, 407).

Сера дает нередко псевдоморфозы по разным остаткам организмов, так как она постоянно образуется биохимическим путем в среде, богатой органи-

ческими веществами (§ 395 и сл.). Этим путем выпадает коллоидальная или аморфная сера, затем переходящая в  $\alpha$ -серу. Так, в пресноводных олигоценых слоях в Терюль в Арагонии хары и пресноводные моллюски – *Planorbis*, *Lymnaeus*, *Paludina* и т.п. – состоят из серы. В Мавритании (Тибердин) раковины морских моллюсков превращены в серу и т.п.

**385. Жидкая сера** редко когда образует заметные скопления, однако некоторые извержения вулканов давали небольшие *потоки* жидкой серы, например при извержении Цуругизава (провинция Уго в Японии). Обычно она встречается в виде капель и небольших масс.

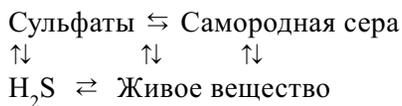
*Газообразная сера*, гораздо более обычная в вулканических извержениях, чем это думали раньше (§ 388), образует небольшие тучи, выделяется в виде струй. Главная часть газообразной серы наблюдается в виде незаметных бесформенных разрозненных испарений.

Так как сера испаряется при обыкновенной температуре, очевидно во всех ее нахождениях в биосфере – в окружающей атмосфере – должны находиться следы серы, должны быть ее атомные *рассеяния* (может быть,  $S_2$ )<sup>1</sup>.

**386. Нахождение самородной серы в земной коре.** Самородная сера играет не только очень большую роль в истории элемента серы (как мы это видели для аналогичных состояний: золота, платины, серебра, меди, висмута), но и в химии всей земной коры, главным образом биосферы. *Ее образование и изменение, подобное образованию и изменению кислорода и азота, является одним из самых обычных и самых важных химических процессов биосферы.* Подобно этим двум самородным элементам, ее образование регулируется и определяется главным образом жизнью, т.е. солнечной энергией. По-видимому, и количества самородной серы, находящиеся в каждый данный момент в биосфере, – одного или близкого порядка со свободными кислородом, азотом и, как увидим, с углеродом.

Сера в земной коре находится в количестве в сотни раз меньшем, чем количество кислорода, раза в 2–3 меньшем, чем углерод, но в сотни и тысячи раз большем, чем металлические элементы, до сих пор рассмотренные (за исключением железа). В общих чертах ее история характеризуется постоянно идущим круговоротом: в ювенильных и фреатических формах нахождения она соединена главным образом с металлами и с водородом<sup>2</sup>, в вадозных (частью и в верхней метаморфической области) сера соединяется с кислородом<sup>3</sup>; только в этих областях наблюдаются сульфаты. Здесь же выделяется самородная сера, и сера входит в состав организмов, составляя между прочим характерную составную часть белков.

В биосфере мы наблюдаем характерное динамическое подвижное равновесие:



<sup>1</sup> При низкой температуре около всякой серы можно доказать присутствие ее паров (*Chavastelon C.R. Acad. Sci. Paris, 177, 1923, с. 1040*), может быть, молекулы?

<sup>2</sup> Здесь же образуются газы, как  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , и серные разности нефтей.

<sup>3</sup> Часть ее находится в силикатах и алюмосиликатах. См. группу нефелина и гаюина.

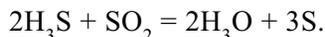
**387.** В месторождениях самородной серы можно различить довольно резко два типа ее находений: *сера ювенильная*, или *фреатическая*, связанная с вулканическими извержениями, и во-вторых, *сера вадозная*, образующаяся в коре выветривания, в биосфере.

И в первом случае выделение серы идет на земной поверхности или в близких к ней слоях; в более глубоких частях земной коры расплавленные магмы не дают самородной серы, а дают ее соединения.

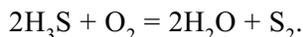
Всякое *вулканическое извержение* связано с выделением паров серы и с образованием самородной серы. Она получается главным образом в результате распадаения содержащих серу газов, которые при этом выделяются, –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CSO}$ .

Нет никакого сомнения, что значительная часть, если не весь  $\text{H}_2\text{S}$ , при этом выходящий, происходит из глубоких частей земной коры, является формой соединений, в виде которых сера уходит из магмы<sup>1</sup>. Как  $\text{SO}_2$ , так особенно  $\text{SO}_3$ , по всей видимости, являются результатом воздействия свободного кислорода атмосферы на расплавленную вулканическую магму.

Эти газы немедленно входят в реакцию и выделяют ближе к земной поверхности самородную серу:



Разложение сероводорода с образованием воды и серы может идти (§ 395) без всякого участия сернистого газа прямым действием кислорода при высокой температуре, аналогично другим реакциям образования самородной серы (§ 394):



**388.** Было бы ошибочным объяснять аналогичными реакциями всю вулканическую самородную серу. Систематическое изучение вулканических процессов указывает на присутствие *паров серы* при условиях, заставляющих видеть в них дистилляцию ее из магмы<sup>2</sup>. Уже Буссенго (J. Boussingault, 1833) правильно указывал на выделение паров серы при вулканических извержениях южноамериканских вулканов, но его утверждения встречались с недоверием. Наблюдения над Гавайскими вулканами указали, что пары серы входят как таковые в горячее «облако» вулкана в разгаре процесса (A. Day and E. Shepherd, 1913). Наблюдения извержения Вулкано показали, что в первых стадиях голубое пламя, постоянно наблюдавшееся при вулканических извержениях и приписывавшееся горению углеводородов, представляет горящие облака самородной серы (O. de Fiore, 1915). Этим путем образуется сернистый газ –  $\text{SO}_2$ , может быть  $\text{SO}_3$ .

**389.** Огромные количества самородной серы, выделяемой во время вулканических процессов, покрывающие нередко стенки кратеров, собирающиеся в старых вулканических отложениях в десятках тысяч тонн, только отчасти такого происхождения.

<sup>1</sup> См. ниже сернистые соединения, сероводород.

<sup>2</sup> Возможно, что сера захватывается газами в фумаролах и при более низких температурах, как это указывает для Южной Америки Брэн (A. Brun, 1911), в струях углекислоты фумарол при 83°.

Главная их часть связана с другой формой, отчасти другой стадией проявления вулкана, с сольфатарами, выделяющими горячие газы и пары. Такие сольфатары продолжают действовать столетия и тысячелетия после прекращения вулканической деятельности и дают огромные количества самородной серы. Сейчас известно до 200 более или менее постоянно действующих значительных сольфатар, принадлежащих разным вулканам. Некоторые из них действуют непрерывно в течение тысячелетий, например большие сольфатары около Поццуоли. Здесь в многочисленных трещинах и около них взаимодействием  $H_2S$  и  $SO_2$  непрерывно – на глазах наблюдателя – образуются парами воды кристаллы (часто скелеты)  $\alpha$ -серы.

Вулканическая сера часто содержит селен (например Липари) и теллур (Япония). Она сопровождается другими продуктами как возгонов – *реальгаром*, *аурипигментом*<sup>1</sup>, так и действия газов  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$  и  $SO_3$  на окружающие породы – разнообразными *квасцами*, *гипсом*. В Поццуоли кристаллы гипса образуются всюду; это прекрасно выраженные натёки, местами покрытые серой.

Сера сольфатар выделяется на земной поверхности в сотнях тысяч, в миллионах тонн. Иногда она скапливалась в количествах, окупавших разработку (например Папандаян на Яве). Эти рыхлые выделения перерабатываются ветром и осадками и образуют вторичные скопления, обогащенные серой, прослой в туфах (например Ков-Крик в Южном Юта). Отложения вулканической серы в глинах кратерного озера в Abosanobori в Хоккайдо в Японии дали значительные ее скопления, вывозившиеся в Америку (Линдгрэн, 1919).

**390.** Явления сольфатар – и связанные с ними выделения серы – принимают особый отпечаток в тех случаях, когда они идут во влажных областях, богатых метеорными осадками, или когда уровень грунтовых вод очень высок и вода проникает в области выделения вулканических газов. В таких случаях образуются горячие источники, озера и реки, выделяющие самородную серу. Таковы, например, белые «молочные» (§ 407) озера и реки Японии или Явы, где иногда (Petocha в Tjividig на Яве) сера выделяется в виде мелких пузырьков и шариков, о которых была речь.

Горячие термы, выделяющие серу, известны, например, в Исландии или на Камчатке.

Эти процессы иногда идут на значительных глубинах от земной поверхности и в таком случае переходят в фреатические месторождения серы.

**391.** В связи с вулканическими процессами сера выделяется и в *жидком*, *расплавленном* состоянии. По-видимому, это явление наблюдается чаще, чем обычно считается.

Нахождение расплавленных масс серы в вулканических извержениях является, по-видимому, всегда *вторичным процессом*, связанным с осаждением и расплавлением парообразной ювенильной самородной серы или той твердой, которая выпала во время вулканического извержения (§ 382).

Значительная часть серы вулканов прошла через эту стадию застывания, и этим обусловлены своеобразная структура вулканической природной серы (§ 381), временное существование и выпадение при застывании жидкой серы разностей  $\beta$ - и  $\gamma$ -серы.

<sup>1</sup> [См. Избр. соч., III, 1959, с. 191].

Иногда получают значительные скопления жидкой серы, которая течет потоками, все время выделяя пары серы (Вулкано).

**392.** Менее изучены и, по-видимому, реже дают сколько-нибудь значительные скопления *фреатические находения* серы – ее образования ниже биосферы.

По-видимому, они происходят чаще, чем мы это думаем, но обычно не отличаются от вадозных находений серы. К тому же в фреатических областях сера чрезвычайно быстро входит в соединения и может сохраняться и скопляться только в особых условиях.

Таким условием являются нефтяные месторождения, иногда богатые серными производными углеводородов. Эти серные нефти очень часто содержат в *растворе* свободную серу, генезис которой неясен, но количество которой в земной коре едва ли ничтожно.

К фреатическим должны быть отнесены выделения серы в глубоких горизонтах, иногда горячих артезианских вод, от которых есть переходы, с одной стороны, к ее выделениям в горячих источниках, а с другой – к сольфатарам (§ 389). Такие выделения мало изучены. Парагенезис их своеобразен. Сера выпадает с опалами, кальцитами, сернистыми металлами (например источник Стимбот в Неваде – § 293), иногда с гипсом (Гумбольдт Хаус в Неваде). Здесь идут многочисленные вторичные процессы контакта; так, известны метасоматические замещения самородной серой известняков – их псевдоморфизация – например около Термополиса в Вайоминге.

Сюда же должны быть отнесены некоторые формы разрушения сернистых соединений, например многосернистых<sup>1</sup>, идущие вне доступа кислорода воздуха и вне биосферы (§ 394).

**393.** Но главным выделением самородной серы, как уже указывалось, являются ее *вадозные скопления*, происходящие в биосфере или с ней тесно связанные. Самородная сера выделяется в результате процессов выветривания (§ 29, 81). В значительной мере ее образование связано с явлениями жизни, идет биохимическим путем.

Самородная сера является в значительной мере окончательным продуктом изменения *вадозных минералов* (например гипса), но иногда в нее непосредственно переходят фреатические или ювенильные сернистые соединения (например  $H_2S$ ).

Можно различить три типа исходных для нее тел, частью генетически связанных: выветривание сернистых металлов, сероводорода и сульфатов.

**394.** Выделение серы при *выветривании сернистых металлов* происходит при определенных, нам точно не известных условиях. Обычно эти металлы переходят в сульфаты.

Наиболее часто это наблюдалось для многосернистых соединений, главным образом для *пирита* –  $FeS_2$ . Пирит при нагревании – в среде, бедной кислородом, – легко распадается на  $FeS$  и серу. В земной коре в верхних частях месторождений пирита очень часто во многих местах наблюдается образование серы из пирита, причем железо все или в большей части унесено в водные растворы.

<sup>1</sup> Есть многосернистые соединения, например *джонстониты*, которые, может быть, являются физической смесью или раствором серы в галените.

Характер процесса неясен; может быть, он связан с действием теплой или горячей фреатической воды, которая выше 45° С, дает с пиритом сероводород. Сера могла образоваться при распадении сероводорода.

Очень часто наблюдается, например, такая сера в пиритах золотоносных кварцевых жил (§ 304), причем мелкие кристаллики серы выделились, в пустотах, оставшихся от растворения кубических кристаллов пирита (Березовск – иногда с золотом – старая «сухарная руда», Невьянск и т.п.).

Есть случаи, когда этим путем в мощных залежах пирита в верхних частях месторождения образовались довольно значительные отложения серы, причем все железо унесено в растворах и только книзу месторождение серы переходит в месторождение пирита (Соймановск в Южном Урале, Северная Каролина).

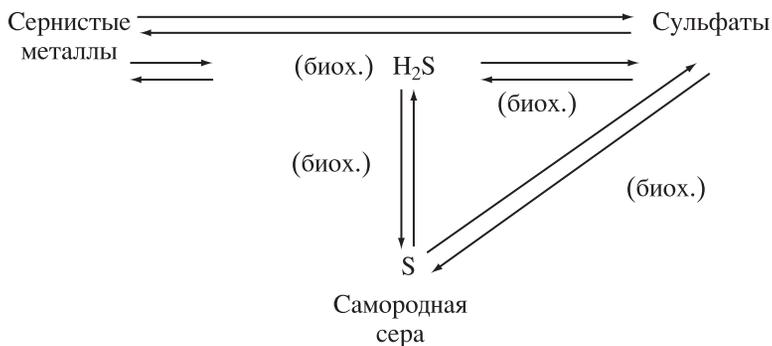
Другие сернистые металлы (*антимонит, галенит и т.п.*) дают реже самородную серу.

**395.** Несравненно более грандиозным процессом является выделение серы при разложении *сероводорода* и *сульфатов*. Это процесс почти исключительно *биохимический* и связан с *окислением сероводорода* и *раскислением сульфатов*.

В истории жизни на Земле выделение и окисление серы играет особую важную роль, так как часть участвующих в этом процессе организмов автотрофны, т.е. независимы в своей жизни от другого живого вещества и от энергии Солнца. Это великое открытие было сделано С.Н. Виноградским (1887). Этим была внесена в наше понимание природы новая, в высшей степени важная черта. Дальнейшие исследования выяснили, что сера выделяется и рядом других организмов, не вполне автотрофных, т.е. не вполне независимых в своем существовании от других организмов.

Как всюду в биоценозах, в той же среде, где живут организмы, выделяющие серу, появляются другие формы жизни, переводящие эту выделяемую серу в новые соединения (§ 397), вновь дающие сульфаты и сернистые соединения.

Образуются очень подвижные явления равновесия, зависящие от условий вечно меняющегося биоценоза разных связанных с серой организмов. В общей форме можно их выразить следующей схемой:



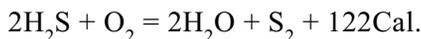
**396.** Эти процессы идут в пресных и соленых водных бассейнах или в почвенной (§ 404) и в придонной (§ 406) воде; живущие в них организмы

-морфологически различны в зависимости не только от физико-географических условий, но и от характера воды.

Количество видов различных организмов, связанных с образованием самородной серы, очень велико, и наши знания о них все еще несовершенны. Они рассеяны всюду на земной поверхности, и нет на ней местности, богатой водой, где бы не шли связанные с ними процессы.

Морфологически они относятся в главной своей части к *бактериям*, но есть формы, которые иногда (С. Hintze, 1913 – *Monas Mülleri*) относят к жгутиковым *флагеллятам*.

Все реакции, ими производимые, входят в круг явлений *окисления*. Схематически эта реакция была выражена С.Н. Виноградским как:

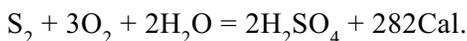


Сероводород или сернистый металл (например CaS), который входит в реакцию, может быть любого происхождения.

Чрезвычайно, однако, часто бактерии, его окисляющие, поселяются в тех же самых средах, где живут бактерии, его образующие, т.е. раскисляющие сульфаты; эти бактерии всегда находятся во влажных нахождениих сульфатов на земной поверхности (§ 404 и сл.). Это часть одного и того же подвижного равновесия (схема § 395).

По характеру происходящей реакции и по источнику кислорода, который в него входит, образующие свободную серу организмы делятся на несколько групп, значение которых с точки зрения процессов образования самородной серы очень различно.

**397.** Во-первых, есть организмы, которые могут вести реакцию окисления дальше и получать из самородной серы новый запас энергии:



Серная кислота обычно нейтрализуется углекислыми щелочами или щелочными землями.

В этом случае сера отлагается *внутри клеток* организма, является запасным веществом для жизни и есть отложение очень временное. Она быстро исчезает во время процесса жизни. Она может собираться в сколько-нибудь значительных количествах в природе лишь при внезапной гибели больших скоплений таких организмов.

С другой стороны, процесс окисления может заканчиваться для данного организма образованием серы, которая в таком случае отлагается *вне* организма. При жизни этих организмов сера накапливается в окружающей их среде, если в ней не находятся в достаточном количестве микроорганизмы противоположной функции, окислители серы (§ 413).

**398.** Другой геохимически и минералогически важный признак этих реакций представляет тот кислород, который необходим в таких реакциях окисления.

Здесь мы наблюдаем два типа организмов. Одни пользуются свободным кислородом воздуха или воды. Они могут жить только в среде, его содержащей, причем некоторые из них могут извлекать его из этой среды, даже если он в ней находится в следах. Это *аэробные* организмы, область обитания которых обусловлена присутствием свободного кислорода (§ 240).

Но есть организмы, способные *окислять* сероводород и сернистые тела в отсутствии свободного кислорода: они берут его, разлагая одновременно богатые кислородом тела, например, нитраты; это *анаэробные* организмы, которые не находятся в областях свободного кислорода.

**399.** На основании этих признаков можно отличить по крайней мере четыре группы или подгруппы образующих серу организмов. Количество их значительно больше, если мы примем во внимание чисто морфологические признаки деления организмов, которые даются биологами.

*Первую группу* составляют полные окислители сернистых соединений. Они всюду кишат в сероводородной воде источников и терм, в стоячей воде – придонной – каналов, прудов, озер, в воде морей и рек и в их грязи. Это бактерии и другие организмы, отлагающие серу в клетках (сперва в жидких каплях), часто дающие скопления (колонии).

Среди них, во-первых, несомненно находятся *автотрофные* организмы, частично аэробные (например *Beggiatoa*), частью анаэробные (например *Thioploca*), берущие кислород из карбонатов, нитратов и т.п. Граница между ними не является резкой. В их нахождении, однако, очень ярко сказывается большее или меньшее содержание в среде свободного кислорода.

В связи с этим в разных слоях грязи пресных бассейнов встречаются разные организмы, выделяющие серу (Кольквитц). В воде над поверхностью грязи наших стран живут роды *Thiotrix*, на той же грязи давно известны «серные бактерии» *Beggiatoa*, в ней самой *Thioploca*, найденная впервые в устье Невы С.М. Вислоухом.

Все это организмы бесцветные, и по этому признаку они выделяются в группу *бесцветных серных бактерий*, в отличие от другой, окрашенной группы – *пурпурных бактерий*.

Но среди бесцветных есть многочисленные организмы, как *Monas*, *Thiophyza* (морская), *Thiovulum* (то же), *Thiobacterium* и многие другие, которые не *вопне или совсем не автотрофны* и связаны в своей жизни с готовыми органическими веществами – продуктами жизни других организмов. Точно так же не доказана автотрофность пурпурных бактерий, образующих цветные пятна, например в областях прилива и отлива (в Кольском заливе и всюду в других местах), и тоже отлагающих серу в клетках.

**400.** *Вторую группу* составляют *неполные окислители* сероводорода и сернистых соединений. Минералогически и геохимически это наиболее важные организмы. К сожалению, они только что начинают изучаться, и явления их жизни неясны. По-видимому, все это *автотрофные организмы*. Они найдены в тех же экологических условиях, как и микроорганизмы первой группы, – в почвах, горячих водах (в борных соффиони), в морских и в пресных стоячих придонных водах и грязях.

К числу этих организмов относится *Bacillus ferrugineus*, изученный Петруччи (G. Bargagli Petrucci, 1914–1915). По-видимому, именно подобные организмы имеют наибольшее значение в образовании больших скоплений серы на земной поверхности в тех случаях, когда в их местообитаниях условия неблагоприятны для жизни серных организмов, окисляющих серу, или для ее изменения выветриванием (§ 413).

По-видимому, это все аэробы.

**401.** Отдельно должны быть поставлены организмы, открытые впервые Натансоном (A. Nathansohn, 1903) в морской воде, но позже найденные в почвах и в гязях и в донной воде пресных бассейнов, которые выделяют серу при окислении ее кислородных соединений, – организмы, образующие одновременно сульфаты.

Эти организмы окисляют главным образом тиосульфаты, образующиеся, может быть, биохимическим путем, во влажных почвах и гязях в их сложных подвижных равновесиях. Таковы некоторые *Thiobacillus*, по-видимому анаэробные. Они оказались очень распространенными в гязях или в почвах, в местах бедных или лишенных свободного кислорода. Они берут нужный для окисления кислород из нитратов, бикарбонатов, карбонатов (R. Lieske, 1912). Серу отлагают вне клеток.

Однако, по-видимому, в условиях жизнедеятельности этих организмов отлагаемая ими сера не сохраняется и быстро используется для жизни другими, здесь же живущими, организмам или же ими самими (§ 413).

**402.** Биохимическое выделение самородной серы, очевидно, определяет особый характер распределения в биосфере ее месторождений. Они связаны с физико-географическими и экологическими условиями, являются следствием распространения выделяющих серу организмов. Можно убедиться, что тот же характер имело выделение самородной серы на протяжении всего геологического времени (§ 411 и сл.).

В тесной связи с этим находится местами временный, *периодический* характер ее месторождений. Они появляются и исчезают в связи с появлением и исчезновением образующих их организмов, в свою очередь связанных с метеорологическими условиями, благоприятными и неблагоприятными для развития их жизни. Так, во многих сухих местностях Испании в гипсовых областях выделение сероводорода и серы связано с дождями и наблюдается только после дождей (Кальдеров), на русском севере (Архангельская и Олонецкая губ.) в таких же областях это выделение наблюдается в периоды таяния снега – ранней весной и т.п.

**403.** Сера во всех этих случаях выделяется *аморфная коллоидальная* и, может быть, даже растворенная в ближе не изученных телах. В огромном большинстве случаев она не остается в этом состоянии, так как быстро дает соединения. В таком случае, когда она сохраняется в свободном состоянии, она переходит частью в  $\alpha$ -серу, частью в нерастворимую аморфную  $\mu$ -серу. Кристаллики  $\alpha$ -серы в виде мелких пирамид (комбинаций двух сфероидов) наблюдаются и в скоплениях, например *Beggiatoa* в сероводородных источниках (§ 381).

**404.** В *почвах* самородная сера этого происхождения была констатирована уже давно, около ста лет тому назад, К. Шпренгелем. Она, однако, до сих пор мало обращала на себя внимание и не учитывается почвоведом. В почвах Соединенных Штатов она не редка (Shirey, 1913).

Она, по-видимому, наблюдается всюду в болотистых и солонцовых почвах наших широт. Быстро переходит в сульфаты благодаря нахождению во всех почвах окисляющих ее организмов (§ 413), не позволяющих образования ее скоплений.

Количество ее невелико. Все количество серы в почвах порядка  $n \cdot 10^{-2}\%$ , и большая часть ее в ней связана, входит в организмы и в органические тела, происшедшие от их разрушения.

**405.** Гораздо важнее роль самородной серы в химии *грязей*. Она находится во всех грязях пресноводных, солоноватых и соленых бассейнов, причем временами и местами собирается в большом количестве. Так, она играет видную роль в грязи лиманов, где ее значение для лиманов Черного моря (Хаджибейского, Куяльницкого, Бессарабских и т.д.) было выяснено А. Вериго.

Она наблюдается еще в большем количестве в замкнутых озерных бассейнах, в их сапропелях, особенно, по-видимому, в бассейнах соленых и солоноватых. И хотя ее количество обычно отвечает ничтожным долям процента сапропеля, общее количество ее в больших бассейнах (например в Аральском море, по М. Сидоренко, 1911), существующее в данный момент, может быть огромно.

В небольших бассейнах количество ее достигает десятков долей процента веса свежей грязи; так, в сапропеле озера Шгинт у Риги – 0,235 (Б. Досс, 1913), в Мойнакском озере у Евпатории – 0,3% (В. Гемилиан).

**406.** Эти небольшие проценты получают иной смысл, если мы примем во внимание площадь, занятую образованиями среды, в которой она выделяется: она обычна на *дне мирового океана*.

В морской грязи существование самородной серы уже вытекало из наблюдений над лиманами А. Вериго. Но это нахождение обратило на себя внимание только после экспедиции Челленджера.

Количество ее зависит от биохимических процессов и от развития соответствующей микрофлоры. Несомненно, в грязи заливов и морских прибрежий ее больше, чем в грязи дна океана. Около Аренсбурга, у о-ва Эзеля, в целебной грязи находится 0,619 % свободной серы (Б. Досс, 1913). В океанической грязи это количество обычно не превышает  $3 \cdot 10^{-4}\%$  (J. Buchanan, 1891).

**407.** И в пресной, и в морской воде выделение серы не идет только на дне в грязи или около нее. При благоприятных условиях оно происходит и в толще воды, причем здесь оно идет за счет растворенных в воде сульфатов и сероводорода. И здесь это выделение вызывается явлениями жизни.

Местами получаются этим путем большие явления природы.

Так, сейчас вся огромная площадь Черного моря на глубине 200 м от поверхности покрыта тонкой пленкой самородной серы всюду, где соприкасается верхняя вода моря, содержащая в растворе кислород, и нижняя, придонная, богатая свободным сероводородом. Эта тонкая пленка, изученная М. Егуновым (1900), постоянно образуется и постоянно разрушается, но в каждый данный момент в этой форме в глубине Черного моря находятся тысячи тонн аморфной или коллоидальной серы.

То же явление, вызываемое иными организмами, наблюдается и на суше в «белых» — от эмульсии коллоидальной серы — водах озер и рек, в которых идет мощное выделение сероводорода, создаваемого из сульфатов одними бактериями и разрушаемого другими с выделением самородной серы. Такие реки обычны в областях, богатых гипсом, как, например, Молочное озеро и Молочная река, впадающая в р. Сок Бугурусланского у. Самарской губ., или р.

Агур, впадающая в Черное море, несущая сероводород и серу горячих терм, может быть ювенильного происхождения.

**408.** Очевидно, большие скопления серных организмов могут существовать только в областях, богатых минералами серы. И только в связи с их изменением может идти достаточно мощное образование из них сероводорода, с участием жизни или вне ее, могущее дать начало образованию больших скоплений самородной серы.

В ее истории имеют особое значение те выходы сероводорода, которые могут дать большие ее скопления или которые встречаются в земной коре на каждом шагу и, очевидно, тем определяют ее историю в биосфере.

Два типа образования сероводорода обращают с этой стороны на себя наше внимание. Эти типы до известной степени между собой связаны.

Это выделения сероводорода: 1) связанные с *гипсом* и 2) связанные с *углеводородами*, с нефтью и битумами. Связь между ними заключается между прочим в том, что гипс и углеводороды в областях земной коры с более высокой температурой – 50° С и выше – в среде, бедной свободным кислородом, совместно неустойчивы, входят в химическую реакцию и дают сероводород. Но в то же время есть углеводороды и битумы, заключающие серу в своем составе или держащие ее в растворе и могущие выделять сероводород в отсутствие гипса.

Гипс и битумы находятся в осадочной оболочке и в биосфере на каждом шагу. Их образование связано для битумов и углеводородов с изменением богатых органическими остатками сапропелей, *грязей*, с медленным подводным разрушением растительных и животных остатков. Гипсы в главной своей части образуются в связи с засыханием морских бассейнов или озерных систем. Понятно, почему так часто гипсы и углеводороды находятся вместе.

Но углеводороды подвижны, вырабатываются в верхней метаморфической оболочке (§ 32) и регулируют все процессы, в ней идущие ниже кислородной поверхности; поэтому в течение геологического времени с ними неизбежно войдут в соприкосновение и такие отложения гипсов, которые выделились в условиях, неблагоприятных для скопления углеводородов.

В то же самое время гипсы легко растворимы в условиях биосферы, и содержащие их воды неизбежно рано ли, поздно ли войдут в соприкосновение с битумами и углеводородами ниже кислородной поверхности.

**409.** Понятно поэтому, почему месторождения самородной серы – продукта разложения сероводорода – так часто связаны с месторождениями гипсов и битумов.

Обычно эти месторождения незначительны. Но в особых благоприятных условиях этим путем образуются самые большие скопления серы, нам известные, значительно превышающие выделения вулканической серы.

Большие выделения серы требуют для своего образования совпадения условий, благоприятных в течение долгих периодов времени для жизни выделяющих серу организмов и для сохранения образовавшейся при этом серы.

Они связаны с повторением в биосфере особых физико-географических условий – замирания морских прибрежных бассейнов или озерных областей. Сера выделялась в сапропелях мелких соленых или солоноватых лагун или озер в условиях сухого теплого, может быть пустынного, биоценоза. Несомненно, такие периоды повторялись во всех геологических эпохах, но само-

родная сера (§ 406), так же как и гипс и большие скопления битумов, могла сохраниться только в областях, близких к земной поверхности, не сильно метаморфизованных.

Поэтому большие скопления серы не сохранились в древних геологических формациях. Значительные отложения известны еще для пермской эпохи (§ 412), но уже их не нашли в силуре и девоне. В слоях кембрия и для еще более древних эр самородная сера совсем не сохранилась, ее нет в превращенных в кристаллически-слоистые породы отложениях архейской и альгонкской эры.

Самые большие отложения Сицилии, Луизианы, Техаса принадлежат к третичной эпохе. И хотя они сохранили большое сходство с современными процессами, они уже начали подвергаться резким изменениям – метаморфизации. Одним из наиболее ярких ее проявлений является *перекристаллизация серы из водных (очевидно, лишенных кислорода – фреатических) растворов*.

Этот процесс идет в грандиозных размерах во всех серных месторождениях. Сера выделяется ниже кислородной поверхности, иногда в друзах и в щетках превосходных кристаллов в парагенезисе с кристаллами кварца, гипса, кальцита, целестина, арагонита и т.п.

В наших лабораториях мы не умеем воспроизводить эти явления. Иногда объясняют это недоступным для нас фактором – длительностью природных процессов. Это догадка, не имеющая основы в наблюдаемых фактах.

**410.** Условия, благоприятные для выделения серы, существовали многократно в миоценовое и плиоценовое время в Средиземноморском бассейне; местами в осадках этого моря образовались ее месторождения и сохранились ее скопления, которые разрабатываются в Сицилии уже веками и до открытия луизианских отложений не имели себе равных.

Общая площадь, занятая ими здесь (около Лернары, Ракальмуто, Кальтаниссетты и т.д.), исчисляется в 800 км<sup>2</sup>; наибольшая длина 160 км, наибольшая ширина (от Ликаты до Никазии) 90 км. Это отложения мелкого моря, образованные из озер и лагун верхнего миоцена (понтический ярус), может быть нижнего плиоцена. Геологический разрез дает яркую картину замирания моря и связанного с этим отложения серы и гипса. Позже начался обратный процесс, и слои прикрыты диатомовыми и радиоляриевыми сланцами, образование которых указывает на совершенно иную обстановку жизни. Сера находится в тесной связи с гипсом, образуя «серно-гипсовую» формацию в среднем до 100 (иногда 150) м мощностью. Эта формация состоит из глин, известняков, содержащих серу гипсов, песчаников. Пласты серной руды обычно 1,5–2 м мощностью, иногда до 30 м. Обычно снизу сера встречается отдельными скоплениями в известняках, кверху скопления серы увеличиваются; они прикрываются гипсами, содержащими местами богатые выделения серы. Местность дислоцирована, и в связи с этим наблюдается перекристаллизация серы, целестина и других минералов. Сера сопровождается сероводородом, асфальтом, нефтью, газообразными углеводородами.

Связь серы с гипсом и с известняком генетическая, но сложная. Бассейны то отлагали гипс, когда серообразующие организмы, разлагающие гипс, не имели благоприятных условий для своего существования, то, в обратном случае, отлагали серу, а кальций выпадал в виде углекислого кальция. Строение некоторых образцов руды из тончайших переслаивающихся прослоек извест-

няка с серой и известняка, ее совершенно не заключающего (так называемая *struttura soriata*), указывает на чередование условий, благоприятных для жизни бактерий, выделявших серу из сульфатов в форме сероводорода и в форме самородной серы (ср. § 396).

Это последнее выделение связано с развитием окисляющих бактерий, аналогичных *Bacillus ferrugineus* и др. (F. Bargagli Petrucci, 1915) § 400).

Главная масса руды – землистая  $\alpha$ -сера<sup>1</sup>. Известняк с 8–10% серы – уже хорошая руда. Были скопления, содержавшие до 80–90% чистой серы. Среднее содержание серы в хорошей руде 24% (Mattura, 1870).

Несомненно, химические изменения идут в этой местности и теперь, и само отложение серы не произошло сразу, длилось много столетий. Сера наблюдается в небольших количествах во всех третичных отложениях острова (от эоцена), но только в этой области в определенную эпоху встретились благоприятные условия для образования ее больших скоплений.

Эти условия, по-видимому, достигали своего максимума дважды: во время отложения известняков, образовавшихся вместе с серой, и позже их.

Количества самородной серы в Сицилийском бассейне огромны. Маттура (1890) исчислял все количество самородной серы в виде руды (т.е. в концентрациях больше 8%) больше  $6,8 \cdot 10^7$  т. Де Лонэ (Be Launay, 1907) считал нетронутые запасы руды со средним содержанием 18–24% S в  $2,4 \cdot 10^7$  т.

**411.** Очевидно, не случайно, что другие, еще бóльшие месторождения самородной серы, вероятно самые большие в земной коре, связаны с историей другого морского бассейна, очень схожей со Средиземноморским. Они находятся в меловых и третичных отложениях прибрежных областей Луизианы и Техаса, вдоль Мексиканского залива.

В Луизиане и в Техасе выделение самородной серы шло в теснейшей связи, но в разные периоды замирания морского бассейна и в разных его местах, с образованием соли и углеводородов. Здесь встречены огромные толщи самородной серы, одно из скоплений (приход Calcasieu) включает до  $4\text{--}10^7$  т руды при среднем содержании 70–80% S. Наблюдалась сплошная сера в 80 м толщины, в 500 м<sup>2</sup> сечения. При всей сложности и грандиозности этих отложений мы имеем от них все переходы к несомненным меньшим месторождениям указанного типа и должны считать их частными – исключительными по величине – примерами одного и того же постоянно повторяющегося биогеохимического явления.

Принятое мною объяснение не является единственным. Существуют многочисленные попытки объяснить их иначе, но, мне кажется, все они, объясняя отдельные стороны явления, не дают возможности охватить его во всем объеме: я оставляю их потому здесь в стороне.

**412.** Многочисленны аналогичные скопления самородной серы в пределах России, хотя они нигде, по-видимому, не достигают размеров мировых месторождений и отчасти относятся к более древнему возрасту. В общем эти месторождения совершенно с избытком бы покрывали потребность в сере в нормальных условиях жизни такого большого государства, каким является Россия.

---

<sup>1</sup> Ее неправильно – и в научной литературе – называют «аморфной серой».

Таковы палеозойские – пермские местонахождения Поволжья (например около Сюкеева, Тетюшского у., Казанской губ.), мезозойские – верхнеюрские на Кавказе (например, Кхиутское месторождение), около Чиркат, Андийского округа (в Дагестане). Но наиболее богатые относятся к третичной эпохе и связаны с замирием древнего моря, остатком которого является Каспийское море. Здесь очень значительные отложения связаны с нижнеакчагыльскими слоями в Малых Балханах (около колодцев Шорджи, Шиих и др.), Закаспийской обл. С третичными отложениями связаны и ее месторождения в Ферганской обл. в юго-западной части Кокандского (Камыш-Баши и др.) и в северо-восточной Наманганского уездов.

**413. Изменение самородной серы.** Как мы видели, самородная сера может существовать в земной коре в относительно узких пределах устойчивости. Она сохраняется в значительных массах только в биосфере и в самой верхней части метаморфической оболочки. В глубоких слоях земной коры – вне области вулканических извержений – ее пары немедленно, по-видимому, вступают в химические соединения, и самородная сера представляет здесь постоянно образующееся и столь же постоянно быстро исчезающее тело.

В верхних слоях земной коры постоянно сохраняется некоторое ее количество, так как темп ее образования быстрее темпа вхождения ее в соединения; на небольшой относительно глубине уже преобладает обратный процесс.

В биосфере этот процесс разрушения самородной серы – процесс главным образом биохимический. Давно уже заметили, что порошок серы, вносимая в почву в борьбе с вредителями или как удобрение, быстро исчезает, переходит в сульфаты. Пытались объяснить это допущением в почвах особого окисляющего фермента и действием таких окислителей, как озон или перекись водорода, но более тщательное наблюдение выявило давно подозреваемую связь ее окисления с микроорганизмами (С. Brioux et M. Guerbet, 1913), некоторые из которых вскоре были выделены и изучены американскими почвоведом С. Ваксманом и И. Иоффе (1919 и сл.). Найдено два организма – *Thiobacillus (Sulfomonas thiooxidans)*, обычный в солонцах, «щелочных почвах» американских почвоведов наших широт, и *Thiobacillus aff. Th. thioparus Beut.*, найденный во всяких почвах. Это окисление серы, образование сульфатов, связано с широко распространенными автотрофными организмами и с изменением почвенных фосфатов под влиянием образующейся серной кислоты.

Окисление серы идет чрезвычайно энергично. *Thiobacillus* использует 6,5% выделяемой при этом энергии (Липман, 1923), тогда как обычный зеленый организм утилизирует всего около 1% солнечной энергии. В почвах нашего климата внесенная в них сера сторала в одно лето.

Эти организмы являются не единственными окислителями серы. Находящиеся в почвах бактерии, окисляющие тиосульфаты (§ 401), выделяющие серу, в конце концов ее окисляют (Trautwein, 1921; G. Klein u. A. Limberger, 1923).

**414.** Однако, несомненно, сера может в среде, богатой свободным кислородом (т.е. не в почве), в мелко раздробленном состоянии переходить в газообразные окислы и испаряться в этом виде вне биохимических процессов; очень возможно, что в главной мере в этой форме «испаряется» сера при

обыкновенной температуре, как это показывают опыты. Очень вероятно, что этим путем изменяется сера верхних частей жильных местностей, когда она становится доступной действию кислорода воздуха или богатой растворенным кислородом вадозной воды.

При этом выветривании сера дает  $\text{SO}_3$  (сперва  $\text{SO}_2$ ), который быстро дает сульфаты, главным образом *гипс*.

**415.** Другим процессом изменения – *окисления* – серы в биосфере являются окисление ее паров и образование *серных ангидридов* во время вулканических извержений. По Брёну (A. Brun, 1911) большая часть парообразной (и жидкой) серы во время вулканических извержений при этом окисляется. Часть  $\text{SO}_2$  дает, как мы видели, тут же вновь самородную серу (§ 387).

Несомненно, в почве и особенно в грязи идет другой, тоже вероятно биохимический, процесс изменения серы – переход ее в сероводород (§ 395) и в сернистые металлы. Так, образование  $\text{FeS}_2$  (мельниковита и пирита) из гидротроилита в сапропелевых глинах постоянно идет при участии коллоидальной серы.

**416.** Механизм изменения серы в глубоких областях фреатических реакций менее изучен. По-видимому, существует ряд различных реакций, его производящих. Мы можем указать только возможности и вероятности.

Факт быстрого исчезновения серы в глубоких слоях земной коры ниже кислородной поверхности несомненен; она переходит в  $\text{H}_2\text{S}$  и в сернистые тела.

По-видимому, этот процесс связан с *разложением воды* в присутствии серы при температуре, близкой к  $100^\circ \text{C}$ , как это наблюдал уже Планш (Planche) в 1822 г.<sup>1</sup> и как это было позже подтверждено другими исследователями.

Водород, находящийся здесь в самородном состоянии, соединяется с серой непосредственно ниже температуры ее кипения (R. Norrich u. E. Rideal, 1923).

Значительная часть сероводорода, идущего из земных глубин, связана не только с разложением в них сульфатов, но и с гидрогенизацией паров серы, как мы знаем, выделяющихся из магм (§ 385) раньше достижения ими земной поверхности.

**417. Труд человека.** Человек производит все более и более заметное изменение в истории самородной серы. Он действует в том же самом направлении, в каком идет обычный природный процесс ее изменения; он окисляет серу и переводит ее в кислородные соединения, он рассеивает серу в газообразных формах ее соединений, меняет историю *сернистого газа и серного ангидрида*, переводит серу в *сульфаты*. Временно он даже увеличивает количество свободной серы на земной поверхности, вводя ее в виде серного цвета и аморфной серы в почвы или добывая ее из пирита, но эта сера быстро им же или обычными природными процессами окисляется.

Значение человека в истории самородной серы постепенно все увеличивается. Несомненно, в небольших количествах человек всюду использовал самородную серу для медицинских и ветеринарных целей, для химических опытов и для зажигательных и взрывчатых смесей, употребление которых в

---

<sup>1</sup> Эта реакция заслуживает внимательного изучения ввиду ее вероятного значения в природе. Лучшие старые работы (Gelis, 1861 и др.) неясны.

некоторых культурных центрах (например Средиземного моря) скрывается в глубокой древности.

Но изобретение пороха с XIII столетия, особенно после усовершенствований огнестрельного оружия с начала XV века, вызвало впервые широкую добычу самородной серы во всех областях старого культурного света. В конце XVIII, в начале XIX века мы видим новое усиление этой добычи благодаря тому значению, какое получает химическая промышленность под влиянием открытия добычи соды Н. Лебланом и значения в ней серной кислоты, получаемой из самородной серы. В 1837 г. М. Перре дал удобный способ добычи серы из колчеданов и этим в значительной мере изменил ход вековой человеческой работы. Не меньшее изменение произвело введение серы все больше и больше в земледельческую технику, главным образом для борьбы с вредителями в виноградниках и в плодовых садах с 1880-х годов.

**418.** В течение этого времени человек извлек колоссальное количество серы. Для Сицилии, долгие века главного центра добычи, это число исчисляется в  $2-4 \cdot 10^7$  т. Несомненно, вся самородная сера, добытая трудом человека, им окисленная, учитывая и потерю (разрыхление и рассеивание) при добыче, равняется многим десяткам миллионов тонн.

Главная, преобладающая масса шла в течение долгих веков из Сицилии; местные добычи все время имели второстепенное значение. В 1901 г. началась добыча в Луизиане, и сейчас Луизиана стоит на первом месте.

Количество добываемой серы увеличивается; в 1883 г. добыто около  $4 \cdot 10^5$  т, в 1909 г. –  $8,3 \cdot 10^5$ , а в 1912 г. – уже  $1,5 \cdot 10^6$ .

Еще большее количество серы добывается человеком из пирита, главным образом разрабатываемого с этой целью; в 1912 г. добыто  $11,5 \cdot 10^6$  т пирита, давшего не менее  $4-5 \cdot 10^6$  т серы.

**419. Определение.** Благодаря устойчивости  $\alpha$ -серы определение твердых кристаллических разностей сводится главным образом к ней, но имеет еще значение определение *аморфной* серы. Аморфная сера отличается своей *нерастворимостью* и при обычной температуре, и при нагревании в обычных растворителях кристаллических разностей; в сероуглероде, в этиловом и в метиловом спирте, в бензине и т.п.

Помимо кристаллической сетки (§ 381–383),  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -серы отличаются следующими физическими признаками.

$\alpha$ -сера. Уд. вес 2,037 (максимум 2,091 – Zehnder, 1904). Спайность несовершенная {111}, {001}, {110}. Температура плавления 113,0–113,5° (Muthmann, 1890). Пл. оптических осей {010}, +.

1-я биссектриса Z. Показатель преломления:

Li $\alpha$ = 1,93975	$\beta$ = 2,01709	$\gamma$ = 2,21578	(Schrauf, 1891),
Na 1,95791	2,03770	2,24516	
Tl 1,97638	2,05865	2,27545	

т.е. очень *сильное* *двупреломление*:  $2V = 68^\circ 68' \text{ Na}; 68^\circ 46' \text{ Tl}$ .

$\beta$ -сера. Уд. вес 1,958 (Sainte Claire Deville, 1856); 1,915 при  $103^\circ \text{ C}$  (Zehnder, 1904). Ясная спайность по {110}. Двупреломление. Пл. оптических осей {010}. Первая биссектриса делает с  $Z44^\circ$ ,  $2V$  – около  $58^\circ$  (P. Gaubert, 1905).

$\gamma$ -серы. Сильное двупреломление отрицательное. Пл. оптических осей {010}. Первая биссектриса параллельна оси Z (P. Gaubert, 1905).

Для  $\alpha$ -серы – жирный блеск, порошок бесцветен (белый), нерастворима в воде (отличие от *коллоидальной серы*) и в кислотах. «Растворима» (окисляется) в дымящейся азотной кислоте и в царской водке.

Серя, содержащая значительное количество селена, *вулканит*, имеет более темный – красный цвет. Она горит, выделяя запах редьки.

**420. Литература и добавления.** О самородной сере: *В. Вернадский*, Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, (литература), с. 480, 709, 779 [Избр. соч., II, 1955, с. 300]. О месторождениях: *С. Hintze*, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz., 1898, с. 95 и сл. О химических свойствах: *А. Himmelbauer*, Doelter's Handbuch d. Mineralchemie, 4, Dr., 1925, с. 1 и сл.

О связанных с серой бактериях: *В. Омелянский*, Основы микробиологии, 4-е изд., Пг., 1924; *Б. Исаченко*, Бактерии Северного Ледовитого океана, СПб., 1913; *S. Winogradsky*, Botan. Zeitung, B., 1888; *С. Brioux et M. Guerbet*, C.R. Acad. Sci., Paris, 156, 1913, с. 1479; *S. Wachsman*, Journ. of bacteriol., 7, B., 1922.

Черная разность серы: *G. Magnus*, Ann. Phys., 92, Lpz., 1854, стр. 312; 99, 1856, с. 151; *Knapp*, Journ. prakt. Chemie, 38, Lpz., 1888; 43, 1891.

О голубой разности серы см. *Н. Орлов*, Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 1901–1902.

Представления о полиморфизме и полимерии серы (§ 371) до сих пор очень различны. Очень часто говорят об аллотропии серы, объединяя и расширяя эти явления. Хороший критический обзор явлений аллотропии (и серы) см. *А. Damiens*, Bull. Soc. chim. France, (4), 35, P., 1924, с. 87 и сл. (литература).

О кристаллической форме серы: *F. Bichewsky*, Journ. Washington Acad. Sci., 9, Wash., 1919, с. 128; *P. Niggli*, Zschr. Kryst., Lpz., 1922; *W. Rozicky* ib. E. Querich. Atti Accad. Lincei, (5), 32, Roma, 1923, с. 249; *U. Panichi*, Atti Accad. Gioenio (5), 5, Cat., 1912, № 15.

Об *арсеносульфурите* (S, As) см. *С. Rinne*, Centralbl. Min., Stuttg., 1902, с. 499; Уирри (*E. Wherry*, Journ. Wash. Acad. Sci., 10, 1920, с. 490) считает его бинарным соединением.

О самородном селене: *С. Hintze*, 1. с., I, 1898, pass.

#### Углерод

##### I. Семейство графита: 1) Графиты: графит, графитит.

##### 2) Шунгиты: шунгит, природный уголь, графитовый уголь (полуантрацит), природный кокс.

##### II. Семейство алмаза: Алмаз. Борт. Карбонадо

**421. Разности углерода и его термодинамическое поле.** Изучение разностей углерода – графита, алмаза, угля – сделало большие успехи за последнее десятилетие и позволило глубоко проникнуть в явления физики и химии твердого тела. И хотя еще многие основные стороны этих явлений для нас темны, мы в этой области подошли к большим задачам общего характера, огромной важности, все значение которых еще нам не раскрылось.

В отличие от серы (§ 372), для углерода нам известны главным образом твердые разновидности. Может быть, в связи с этим явления *полимерии углерода* едва затронуты; полимерность его частицы не имеет того значения, какое она получила для выяснения характера разновидностей серы (§ 373).

Косвенные данные, которые представляются значительными, указывают, однако, на вероятное существование полимерии углерода.

В органических соединениях, столь тесно связанных со строением свободного углерода (§ 433 и сл.), явления полимерии распространены очень широко; существование гомологических рядов углеводородов, поликарбонных соединений и тесная генетическая связь их с самородным углеродом (§ 428) заставляют думать, что и в свободном углероде должны встретиться их отражения, т.е. разновидности, отличающиеся по количеству атомов в молекуле, и их кристаллические выражения.

Но сейчас, когда частицы жидкого и газообразного углерода нам не известны, мы лишены возможности научно охватить эти явления.

**422.** Если оставить в стороне явления полимерии, различия разновидностей углерода могут быть сведены: 1) к разновидностям термодинамического характера – *фазам углерода* – газообразным, жидким, твердым (*полиморфные разновидности*); 2) к разновидностям, связанным с проявлением форм энергии, не принимаемой во внимание в термодинамических *равновесиях* (*металлическое и дисперсное состояние углерода*), и 3) к разновидностям химического характера (*растворы и тонкие твердые смеси*).

Для твердого состояния разновидности термодинамического характера выражаются в разных для них атомных кристаллических сетках.

Таких сеток известно две – алмаза (§ 435) и графита (§ 436). Никаких указаний на другие сетки мы пока не имеем, хотя не исключена возможность существования другой полиморфной разновидности графита (§ 433, 459).

Существование «аморфного» состояния углерода в земной коре еще менее вероятно, чем существование аморфной серы (§ 375). Аморфные твердые состояния с хаотическим распределением атомов, точно установленные, являются переохлажденными жидкостями. Для свободного углерода жидкое состояние достигается с величайшим трудом, и в верхних частях земной коры, где встречены тела, принимавшиеся за аморфные разновидности углерода, его нахождение представляется совершенно невероятным<sup>1</sup>.

**423.** Познание термодинамического поля углерода тесно связано с изучением термических эффектов разновидностей углерода. В этом отношении наши знания не только не полны, но полученные данные не согласуемы с представлением о едином графите. Новые измерения В. Рота, Г. Валлаша и В. Незера (1913–1925) указали на неверность перешедших в учебники старых определений М. Вертело и Пти, которые давали большую теплоту сгорания для графита, чем для алмаза. Но в то же время наблюдения Рота и его сотрудников указали на существование (термически резко выраженное) двух разновидностей кристаллического графита, названных ими  $\alpha$ - и  $\beta$ -графитами.

<sup>1</sup> Однако новые наблюдения О. Руффа, Г. Шмидта и В. Ольбриха (Zsch. anorg. u. allgem. Chem., 148, 1925, с. 313) указывают, что есть разновидности углерода, не дающие указаний на кристаллическое строение методом Дебая-Шерера.

По Роту, Валлашу и Незеру, теплота сгорания грамма углерода:

1. Аморфный углерод	7895	кал.	(ацетиленовая сажа – Mixter)
	8060	»	(уголь из сахара – Roth, Naeser)
2. Алмаз	7873	»	
3. β-графит	7856±1	»	(кристаллический искусственный, многочисленные кристаллические природные разности)
4. α-графит	7832±1	»	(кристаллы Паргаса, Тикондероги, часть графита Цейлона и др.)

Отсюда следует, что при образовании алмаза из β-графита должно поглощаться на грамм 16 кал.

Рот и сотрудники подтвердили наблюдения Вертело и Пти: иную теплоту сгорания для *карбонадо*, чем для алмаза – 7884±2.

**424.** Прямые наблюдения показывают, что *при нагревании* алмаз всегда переходит в графит. Как видно из данных Рота и Валлаша, этот переход должен совершаться с выделением тепла, т.е. алмаз не устойчив в термодинамическом поле нашего давления, и в этом поле невозможно для углерода существование тройной точки: графит – алмаз – углеродный газ.

Неизбежный переход алмаза при высокой температуре и при атмосферном давлении в графит указывает, что алмаз устойчив при высоких давлениях и при относительно низких температурах. Новейшие определения дают температуры 1650° (M. DeKay Thompson a. K. Frohlich, 1923) и 1885° (G. Friedel et G. Ribaud, 1924) как такие, выше которых алмаз неизбежно переходит в графит при обычном давлении<sup>1</sup>. По Л. Дюарку и В. Ковалеву (1924), при обыкновенной температуре алмаз устойчив только при давлениях не ниже 8000 ат.

Изучение физических свойств алмаза, в рассмотрение которых я не могу здесь входить, неизменно указывает на неустойчивость алмаза при низких давлениях. *Алмаз не принадлежит к нашему термодинамическому полю (давления одной атмосферы)*, он в нем неустойчив и может существовать только благодаря энергии (поверхностные силы, связанные с его твердостью?), не принимаемой во внимание в равновесиях термодинамических полей. В земных условиях алмаз образуется в областях больших давлений (тысяч атмосфер) и температур, едва ли достигающих в предельных случаях 1200° С, должно быть значительно меньших. Опыты его синтеза из расплавленных масс (Муассана и др.) указывают на значение высокого давления; алмаз в них всегда выделялся в условиях, чуждых нашему термодинамическому полю.

Из сравнения свойств алмаза и графита можно сделать любопытные заключения. Обычно удельный вес неустойчивой в термодинамическом поле разности бывает ниже удельного веса устойчивой разности, но для алмаза его удельный вес значительно *выше* удельного веса графита. Приходится допус-

<sup>1</sup> Такие переходы произведены только в лабораториях. В земной коре они не наблюдались. Известны в метеоритах.

Превращение алмаза в графит нацело в пустоте происходит при температуре выше 2000° С, при 1800–1850° С превращается 17,6–40% (P. Lebeau et M. Picou, C.R. Acad. Sci. Paris, 179, 1924, с. 1061).

Точка плавления графита 3760 абс. ± 65° (H. Alterthum, W. Fehse u. M. Pirani, 1925).

тить, что удельный вес *жидкого углерода*, подобно воде и висмуту, больше удельного веса графита.

**425.** Известное нам термодинамическое поле углерода при атмосферном давлении состоит только из графита, жидкого углерода и газообразного углерода. Возможно, что между жидким углеродом и обычным графитом ( $\beta$ -графитом, § 423) находится еще другая разность графита ( $\alpha$ -графит).

Точка плавления графита, по наиболее точным наблюдениям Е. Рышкевича (1925), сведенная к этому полю, равна  $3800 \pm 100^\circ \text{C}$ .

При этой температуре (ниже температуры вольтовой дуги) наблюдается заметное испарение жидкого углерода, и при этом выпадает путем возгонки обычный графит.

Все другие известные разности углерода лежат: одни вне этого поля, другие являются выражением явлений, не имеющих отражения в термодинамических полях.

**426.** К числу таких разностей относится *металлическое состояние углерода*, которое характерно для графита ( $\alpha$  и  $\beta$ ) в том случае, если графит не находится в дисперсном состоянии (§ 423).

Работы последнего времени, особенно Е. Рышкевича (с 1921 г.), дали ясную картину металличности графита. Это металлическое состояние может быть приведено в связь с атомной системой графита, с существованием свободных от атомов полос, параллельных базопинакоиду, по которым могут передвигаться свободные электроны (§ 258).

В связи с этим его *средняя удельная электропроводность*, отвечающая его кристаллам, значительно больше по сравнению с электропроводностью в плоскости базопинакоида<sup>1</sup>. Она колеблется в зависимости от характера агрегата. В среднем электропроводность графита в  $2\frac{1}{2}$  раза больше электропроводности ртути. Коэффициент ее изменения с температурой положительный и того же порядка, как для других металлов (Е. Рышкевич, 1923). В связи с этим и *теплопроводность* графита носит металлический характер. В термоэлектрическом ряду чистый графит стоит между палладием и платиной. Чистые графитовые нити (ср. § 445) проводят теплоту даже лучше медных нитей (М. Пирани и В. Фрезе, 1923).

Металлический характер графита проявляется и в его малой прозрачности. Но здесь явление может быть сложнее.

**427.** Другим типом таких разностей углерода являются многочисленные разновидности *угля («аморфного»* углерода в том числе), которые в химически чистых разностях целиком, а в химически сложных в значительной части состоят из мельчайших кристаллов графита, в свойствах которых выступают на первое место явления, связанные не с кристаллической атомной сеткой, а с поверхностными силами мельчайших графитовых неделимых.

В термодинамическом поле эти дисперсные структуры графита будут отвечать графиту, но свойства и условия их образования (§ 453) резко от него отличны. Идентичность угля и графита давно сознавалась и высказывалась (например П. фон Гротом на лекциях в Мюнхене до 1912 г.), но только после изучения рентгенограмм Дебаем и Шерером (1916) она получила опытное

<sup>1</sup> По Е. Рышкевичу (1923), в базальной плоскости графита его удельное электрическое сопротивление, перенесенное на куб в 1 см. длины при  $0^\circ \text{C}$ , равно:  $0,39 \cdot 10^{-4} \Omega$ .

подтверждение<sup>1</sup>. В 1919 г. Колынюттер подошел к ней и с чисто химической точки зрения.

Тончайшее измельчение кристалла выдвигает на первое место свойства его поверхностных слоев. В них проявляются силы, аналогичные капиллярным силам жидкостей, но имеющие векториальный характер, различные на границе с воздухом или с другими кристаллическими телами. Чем мельче кристаллы, тем больше их поверхность, *тем бóльшая масса вещества находится в особом состоянии, отличном от того, которое появляется в свойствах графита, всегда связанных с его атомной сеткой* (§ 436). По мере увеличения неделимых, роста зерен, свойства их комплексов приближаются к свойствам графита. Этим объясняются постоянно наблюдаемые переходы в физических и химических свойствах графита к свойствам разностей углерода, считавшихся аморфными.

Среди минералов такие структуры вообще очень обычны, и отношение этих разностей углерода к графиту совершенно аналогично, например, явлениям, наблюдаемым в кремнеземе для халцедона и кварца.

Изменения свойств графита в таких *дисперсных структурах* по сравнению с обычными его свойствами могут быть огромны и выражаются не только в физических, но и в химических явлениях. Они же объясняют иную теплоту сгорания угля по сравнению с теплотой сгорания графита.

**428.** Химический состав природных дисперсных структур графита еще более усложняется благодаря химическим их изменениям, связанным с их генезисом.

В верхних частях земной коры, ниже биосферы (не говоря о биосфере), мы никогда не наблюдаем образования графита или алмаза (§ 446, 451). Образуются всегда *угли*, частью благодаря медленному вековому изменению остатков живого вещества – каменных углей, антрацитов и т. и., (§ 457), частью при неполном сгорании и разложении летучих и газообразных органических тел. Во всех этих случаях образуются тончайшие физические смеси, может быть твердые растворы самородного углерода с углеводородами или с поликарбонowymi кислородными соединениями (§ 431). Очевидно, это другие *фазы*, чем чистый самородный углерод, и они уже поэтому, помимо дисперсности, не могут иметь места в термодинамическом поле химически чистого углерода. Такие растворы и смеси должны всегда отличаться от дисперсных систем чистого углерода.

*Уголь*, кристаллические неделимые которого идентичны с графитом, лежит таким образом вне его термодинамического поля, иногда благодаря своему химическому составу, иногда же благодаря тому, что он охвачен силами, которые не проявляются в условиях термодинамических полей углерода.

**429. Минералы самородного углерода.** Все разности углерода, как различаемые, так и не различаемые в термодинамических полях, также должны быть рассматриваемы как особые минералы.

---

<sup>1</sup> Попытки объяснить выясняемое строение углей постоянной в них *примесью* графита (Копи-саров, 1920, и др.) едва ли отвечают фактам, а для природных разностей аморфное состояние недопустимо (§ 419).

Минералогии уже давно<sup>1</sup> объединили их в два семейства на основании их *твердости*: 1) семейство мягких разностей углерода – *графита* и 2) семейство твердых разностей углерода – *алмаза*. И хотя твердость алмаза и твердость графита не являются явлениями одной физической категории (§ 445), несомненно минералогии были правы, приняв этот признак в основу деления. В твердости мы имеем в обоих случаях глубочайшее проявление кристаллических сил. Значение твердости, давно указанное минералогами-эмпириками, начинает все ярче сказываться и в моделях материи физиков.

*Семейство графита* состоит из мягких разностей, количество и характер которых далеко не выяснены. Это тела практически не прозрачные (в тонких слоях серые). В минералогической шкале природных тел твердость их часто, но далеко не всегда (ср. шунгит) наименьшая известная.

Можно различить два подсемейства: 1) явно кристаллические *графиты* – *графит* собственно и графитит и 2) дисперсные системы – *шунгиты* – природный уголь, *шунгит*, природный кокс.

Очень вероятно, что существуют другие разности этих тел. Так, может быть, есть два графита ( $\alpha$ - и  $\beta$ -графиты, § 423); шунгиты должны быть отделены от *полуантрацитов* (§ 432) и т.д. Может быть, графитит окажется весь обычным графитом, но это до сих пор неясно.

Другое семейство минералов – *семейство алмаза*. Это тела максимальной известной нам твердости или близкой к ней. В прозрачных разностях они обладают исключительно большим преломлением, что связано с твердостью. Все они яркие диэлектрики. Сюда относятся по крайней мере три минерала: *алмаз*, *борт* и *карбонадо*, все одной и той же атомной сетки<sup>2</sup>.

**430. Химический состав.** Химический состав изучен очень неудовлетворительно.

В подсемействе *графита* и в семействе *алмаза* резко господствует самородный углерод, иногда (алмаз) в совершенно чистом виде. В подсемействе *шунгита* выступают в некоторых минералах на видное место тела, богатые, помимо углерода, углеводородами и поликарбонowymi соединениями. Эти органические соединения, может быть, находятся в дисперсных физических смесях, может быть – в растворах.

Оставляя в стороне не выясненный вопрос об  $\alpha$ - и  $\beta$ -графитах (§ 423), можно отличить в графите разности собственно графита и разности *графитита*, для которого нахождение этих посторонних органических тел и тонкой примеси соединений, дающих золу, особенно резко выражено.

*Борт* и *карбонадо* всегда являются растворами или тонкими физическими (карбонадо) смесями.

**431.** Всегда содержит другие элементы *природный графит*<sup>3</sup>. Для наиболее чистых его разностей характерно нахождение *водорода*, в каком виде –

<sup>1</sup> Элементарная природа угля была выдвинута Г. Дэви (1816), принимавшим и элементарный характер графита, который был точно доказан Карстеном (1821), но окончательно признан в 1840-х годах после критической оценки фактического материала Берцелиусом. Элементарный характер алмаза был выяснен много раньше – в XVIII веке Лавуазье и Теннантом.

<sup>2</sup> Карбонадо содержит особую разность углерода (W. Gerlach, 1924, – на основании исследования в X-лучах).

<sup>3</sup> Самые чистые искусственные кристаллические графиты содержали 0,008% золы (M. Pirani и W. Fehse, 1923).

точно не известно, должно быть, в форме углеводов (§ 428). По наиболее тщательным анализам наиболее чистых образцов, природного кристаллического графита (W. Lnzi, 1891), состав их отвечает:

С 99,8–99,95%  
Н 0,1–0,3.

Почти всегда графит содержит азот.

Состав плотных разновидностей графита всегда гораздо сложнее. Он всегда содержит *газы* – CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, СО, составляющие от 0,2 (Цейлон) до 2,6 (Борроудаль, Ботогол) объемов графита (Ansdall a. Dewar, 1886). В нем всегда находятся гигроскопическая *вода*, органические соединения, дающие золу (часто железа). Эти примеси находятся в тесной связи с генезисом графита. Часть азота находится в форме *аммиака*, что может быть связано с образованием из каменного угля.

Еще резче и в больших количествах все эти примеси выражены в *графититах*.

**432.** Для дисперсных систем подсемейства шунгита с химической точки зрения мыслимы несколько разновидностей, которые мы не умеем сейчас точно отличать.

Во-первых, в этом подсемействе можно отличить:

1) чисто дисперсные системы углерода, бедные органическими соединениями, – *природные угли*;

2) дисперсные системы углерода, образовавшиеся из каменных углей, богатые органическими соединениями ему аналогичными; сюда относятся, в значительной части своего состава, *графитовые угли и полуантрациты*;

3) дисперсные системы, генетически связанные с *битумами*, богатые углеводородами (?); к ним надо относить, судя по данным В. Тимофеева (1924), *шунгит*;

4) отдельно стоят *природные коксы*, богатые золой и обладающие составом обычного кокса; генезис их с ним идентичен: они образуются сгоранием *коксующихся углей*.

Из этих тел лучше известен состав шунгита<sup>1</sup>, близкий к чистым антрацитам. Для него анализы дают:

H <sub>2</sub> O	7,7–7,8%
С	98,1–98,8
Н	0,2–0,4
Н	0,1–0,4
Золы	0,5–1,1

Все *природные угли*, по Лоури (Н. Lowry, 1924), содержат 0,21–0,56% водорода, т.е. они близки по составу к богатым углеродом углеводородам, возможно даже, что в них господствуют свойства этих последних, а не свойства свободного углерода.

**433.** *Алмаз и бортом* отличаются друг от друга только окраской. *Бортом* я буду в дальнейшем называть окрашенные алмазы<sup>2</sup>. Окрашивающие вещества не выяснены; они образуют в алмазах, по-видимому, слабые растворы.

<sup>1</sup> Не определено количество кислорода.

<sup>2</sup> Обычно бортом называют темноокрашенные и плохо выкристаллизованные разности алмаза.

При сгорании алмазы и борты дают, кроме углерода, небольшое количество золы, почти всегда содержащей железо; количество золы значительно больше в бортах (не превышает 0,1%), но нельзя утверждать, чтобы зола отвечала окрашивающему веществу, ибо и алмазы, и борты часто заключают микроскопические включения разных минералов. Среди этих включений (золото, топаз, пирит и т.д.) характерны разности углерода и жидкая  $\text{CO}_2$ . Зола, кроме железа, содержит Si, Ca, Mg, часто Ti.

*Карбонадо*, по-видимому, отвечает алмазу, содержащему в растворе или в тонкой физической смеси особую разность углерода (W. Roth и W. Naeser, 1925). Количество углерода колеблется в пределах 96,8–99%. Зола содержит Fe и Ti<sup>1</sup>.

**434. Распределение и характер атомов графита и алмаза.** Изучение рентгенограмм позволило глубоко проникнуть в строение этих минералов, причем в связи с этим возникли новые важные проблемы, связанные с химией углерода, еще далекие от решения.

Несмотря на большое количество потраченного труда, все еще чувствуется недостаточность фактического материала для окончательных выводов. Кристаллы борта, многочисленные разности графита и дисперсного углерода, в частности шунгита из исходного месторождения, этим путем не изучены. По-видимому, все разности графита и шунгита приводят к одному и тому же распределению атомов, но это не может считаться доказанным (ср.  $\alpha$ - и  $\beta$ -графиты, § 423).

Атомное строение алмаза было в основных чертах установлено В.Л. и В.Э. Брэггами (1913). Для графита оно выяснено лишь в 1924 г. Гасселем и Марком и Берналом, после того как Хелл и Дебай и Шерер (1916–1917) установили основные различия его от алмаза.

**435.** Для алмаза подтвердилось в основном представление о связи в пространстве четырех атомов углерода по законам тетраэдра, давно (1874 г.) введенное для алифатических соединений углерода Ле Белем и Вант-Гоффом.

Распределение атомов в пространстве вполне отвечает одной из асимметричных групп Е.С. Федорова правильной системы. Можно представить себе атомы алмаза расположенными в центрах соприкасающихся шаров диаметра  $3,08 \cdot 10^{-8}$  см, причем каждый шар соприкасается только с четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр. Такое распределение дает кубическую ячейку, где  $a$  (ребро куба) равно  $3,56 \cdot 10^{-8}$  см; атомы находятся

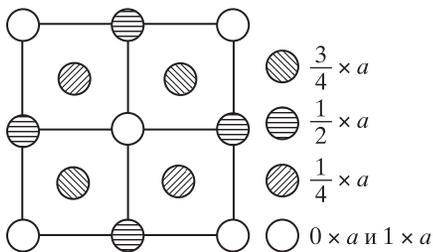


Рис. 18. Структура кристалла алмаза

ся во всех углах и центрах плоскостей куба, и сверх того четыре атома лежат внутри куба в центрах четырех из восьми составляющих его маленьких кубиков (ребра  $\frac{a}{2}$ ), причем они являются вершинами тетраэдра. Легче всего представить себе такое распределение, если обратить внимание на положение в кубической атомной ячейке тех 18 атомов, которые в нее входят. На рис. 18 представлено в плоскостях, перпендикулярных оси

<sup>1</sup> Карбонадо заслуживает более тщательного химического исследования.

$z$  куба, расположение этих атомов, лежащих в плоскостях, отстоящих на  $a$ ,  $\frac{a}{4}$ ,  $\frac{a}{2}$ ,  $\frac{3a}{4}$  · 10<sup>-8</sup> см от начальной плоскости. Такие кубы заполняют пространство алмаза без пустых промежутков.

В геометрическом атомном строении твердого вещества все более выясняется значение векторов, проходящих через атомы, как меры кристаллических и химических – в конце концов электрических – сил атомного сцепления. Величина этого атомного сцепления обратно пропорциональна длине вектора между двумя ближайшими атомами.

Самородный углерод является сейчас тем телом, для которого такое значение атомных сеток выступает особенно резко, и химически как раз идет сейчас работа мысли, которая начинает раскрывать в связи с этим новую картину явлений в столь изученной химии углерода.

Для алмаза ближайшее возможное расстояние между двумя атомами равно 1,54 · 10<sup>-8</sup>. Каждый атом по четырем направлениям встречает четыре других на этом же расстоянии; как раз эти атомы являются вершинами построенного на атомах тетраэдра.

Если не обращать внимания на геометрическую тождественность этих атомов, которой нет в системе точек в пространстве, отвечающей всем атомам алмаза, можно выразить атомную систему алмаза комплексом таких заполняющих пространство без промежутков атомных тетраэдров.

Величина 1,54 · 10<sup>-8</sup> см будет таким образом выражением максимального приближения атомов углерода как в алмазе, так и в отвечающих ему алифатических соединениях углерода; она явится выражением наибольшей силы атомного сцепления, наблюдаемой в алмазе.

**436.** Совершенно в ином виде выясняется *атомная система графита*. Уже фон Лауэ (1912) указал на гексагональный характер его сетки. Числа Бернала (1924) дают следующие элементы: атомная ячейка – гексагональная призма, длина ( $c$ ) которой равна 6,82 · 10<sup>-8</sup> см, а сторона гексагона основания 2,45 · 10<sup>-8</sup> см<sup>1</sup>.

Но с физической точки зрения самое важное – своеобразный характер распределения атомов углерода при таком типе сетки. Все атомы углерода образуют правильные гексагоны в плоскостях, параллельных базопинакоиду (спайности). Если мы не будем принимать во внимание геометрическое различие точек, в которых находятся атомы графита, ибо сами атомы графита, надо думать, идентичны, – ближайшие расстояния между его атомами равны 1,42 · 10<sup>-8</sup> см. Каждый атом графита находится на этом расстоянии от трех других атомов углерода, лежащих в одной с ним плоскости; в конце концов эти атомы образуют гексагоны, стороны которых равны 1,42 · 10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>. Четвертый ближайший атом находится только на расстоянии, равном 3,41 · 10<sup>-8</sup> см (в другой плоскости).

<sup>1</sup> Числа О. Гасселя и Г. Марка (Hassel u. Mark, 1924) очень близки:  $c = 6,79 \cdot 10^{-8}$  см,  $a = 2,46 \cdot 10^{-8}$  см, ближайшие атомы на расстоянии 1,45 · 10<sup>-8</sup>, расстояние между ближайшими плоскостями с гексагонами атомов – 3,39 · 10<sup>-8</sup> см.

<sup>2</sup> На тех же плоскостях можно построить гексагоны атомов, геометрически идентичных. Это гексагоны ячейки, где  $a = 2,42 \cdot 10^{-8}$  см. Часть атомов углерода плоскости не захватывается их узлами.

Это расстояние  $3,41 \cdot 10^{-8}$  см определяет пустые, свободные от атомов, полосы, параллельные базопинакоиду, характерные для графита. Значение их в объяснении его физических свойств огромно (§ 445). Через промежутки, равные  $6,82 \cdot 10^{-8}$  см, повторяются геометрически идентичные плоскости с указанными выше гексагонами.

При четырехвалентности углерода и при неизбежности направления химических сил сродства по тем же векторам, по каким направлены силы атомного сцепления, ясно, что химический характер графита должен быть отличен от химического характера алмаза. И если для алмаза ясна связь его атомного сцепления с тетраэдрическим строением алифатических соединений, для графита бросается в глаза связь распределения его атомов с бензольными ядрами – гексагонами атомов углерода – ароматических соединений.

**437.** Здесь мы подходим к новым проблемам, значение которых очень велико не только в химии, но и в минералогии.

Исходя из распределения атомов графита, Брэгг доказал нахождение гексагонов углерода в атомных строениях изученных ароматических соединений, кристаллизующихся в двусосных системах – в нафталине, в антрацене, в аценафтене, в  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолах. Гексагоны углерода, отвечающие бензольным ядрам, образованы атомами углерода на расстоянии, близком к  $1,5 \cdot 10^{-8}$  см, т.е. близком к позже определенному расстоянию атомов графита ( $1,43 \cdot 10^{-8}$  см).

Минералогия дает новое подтверждение сродства строения графита и ароматических соединений. Графит (§ 445) является конечным продуктом метаморфизации каменных углей, а, как теперь выясняется, в каменном угле господствуют как раз ароматические соединения. Во время векового изменения этих соединений (производных лигнина), связанного с уходом всех элементов, кроме углерода, изменения, идущего в твердом состоянии, гексагоны углерода ароматических тел сохраняются неизменными или почти неизменными в кристаллах графита.

**438.** В земной коре алифатические – тетраэдрические – структуры углерода образуются только в живом веществе и в чуждых биосфере термодинамических областях высокой температуры и высокого давления.

По-видимому, различие между этими телами более глубокое, чем мы думали, и атомы углерода алмаза (и алифатических соединений) и графита (и ароматических соединений) различны.

При тетраэдрическом распределении валентности, вообще сродства атомов, форма атома явно не может быть выражаема, как это долго делали, шаром. Симметрия атома, очевидно, значительно сложнее. Она не может – в данном случае углерода – отвечать симметрии куба, как пытались это сделать Борн (M. Born, 1918) и ряд ученых после него. К кубу нельзя подвести и симметрию атома графита. Симметрия атома алмаза полнее и проще охватывается симметрией тетраэдра в том или ином ее выражении (Rinne, 1922; Bragg, Mohr, 1924).

В то самое время, как в атоме алмаза четыре вектора (два в одной плоскости), по которым направлены силы сродства, тождественны и отличны от других векторов, в атоме графита тождественны только три вектора, лежащие в одной плоскости, и резко отличны от перпендикулярного к ним вектора,

причем в плоскости базиса сила сродства атомов графита больше силы сродства атомов алмаза.

Попытки, ныне идущие, приложить в эту область динамические представления Бора, обещают нам здесь еще новые достижения, которые, очевидно, отразятся и на наших минералогических знаниях.

**439. Физические свойства самородного углерода.** В связи с таким строением алмаза и графита их физические свойства очень различны.

Однако различия, может быть, по существу менее значительны, чем это представляется на первый взгляд, так как и в рассмотренной раньше структуре алмаза и графита есть общие черты, на которых я здесь не останавливался, но которые обращают на себя внимание исследователей, занимающихся этим вопросом. Так, в алмазе можно найти плоскости, содержащие гексагоны, которые Брэгг приравнивал к плоскостям графита<sup>1</sup> и которые отвечают тем переходам между алифатическими и ароматическими соединениями, которые наблюдаются в химии углерода.

Гораздо важнее другие сходства: 1) чрезвычайная химическая инертность и алмаза, и графита, 2) большой показатель преломления (больше двух) в обоих телах, 3) приближение свойств в плоскостях базиса графита к свойствам алмаза. Последнее явление мало изучено, но, как указал уже Бернал, связано с атомным сцеплением, которое в этой плоскости графита даже больше атомного сцепления алмаза.

**440.** Алмаз очень часто дает многогранники, со всех сторон образованные. Параллельные их сростки очень редки и незначительны. Отдельные кристаллы и простые двойники сростания и прорастания чаще, чем сростки кристаллов. Это объясняется его происхождением (§ 448).

Алмаз кристаллизуется в гемидриии правильной системы  $-3\lambda^24L^36P^*$ . Чистые тетраэдры редки; господствуют «октаэдры» — комбинация  $\{111\} \cdot \{111\}$ . Нередки кубы (рис. 19–23).

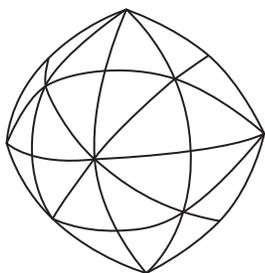


Рис. 19. Закругленный сорокавосьмигранник двойника алмаза из Бразилии По Розе и Задебеку, 1876.

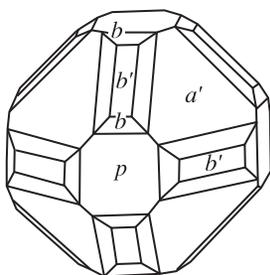


Рис. 20. Кристалл алмаза По Леви, 1837.  $p \{100\}$ ,  $b' \{110\}$ ,  $b \{101\}$ ,  $a' \{111\}$

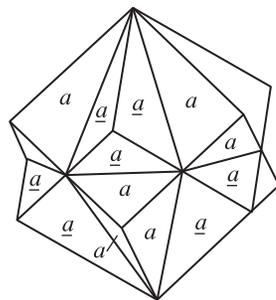


Рис. 21. Двойник алмаза из Бразилии По Розе и Задебеку, 1876.  $a \{100\}$

<sup>1</sup> Однако только три из атомов, составляющих гексагон, лежат в одной плоскости. Три других находятся в другой, к ним очень близкой.

\* Рентгенограммы алмаза не показывают отсутствия центра симметрии.

Очень часты двойники сростания по  $\{111\}$  и двойники прорастания, ( $\lambda$  – двойниковая ось с вращением в  $90^\circ$ ), причем в результате тех и других получаются формы, близкие к голоэдри.

Кристаллы алмаза очень хрупки и легко раскалываются по совершенной спайности, по  $\{111\}$  (неизвестно, по какому из двух тетраэдров).

Наружные грани кристаллов обычно закруглены, и кристаллы дают комбинации, приближающиеся к шару. Это объясняют разьеданием кристаллов во время их образования (А. Ферсман и В. Гольдшмидт, 1910), т.е. рассматривают эти многогранники как многогранники разьедания, но не роста. Очень часта и своеобразная скульптура плоскостей.

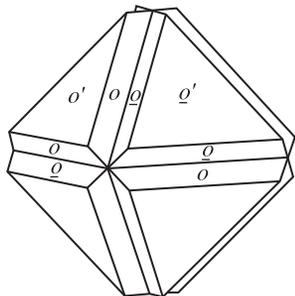


Рис. 22. Двойник алмаза  
По Розе и Задебуку, 1876.  
 $o \{111\}, \{1\bar{1}1\}$

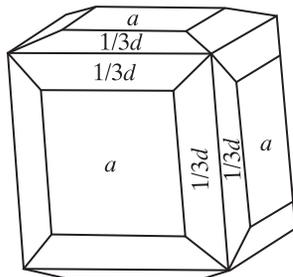


Рис. 23. Кристалл алмаза  
По Розе и Задебуку, 1876.  
 $a \{100\}, \frac{1}{3}d \{130\}$

Любопытны шаровые формы алмаза, приближающиеся к конкрециям, генезис которых неясен.

Кристаллы алмаза большей частью мелки. Уже алмазы в 20 г представляют редкость; более обычны в 0,5–1 г, много микроскопических. Самый большой алмаз, который был найден («Куллинан» в Южной Африке), весил 621,2 г.

**441.** *Борт* обычно кристаллографически неразличим от алмаза. Кристаллы *карбонадо* представляют чрезвычайную редкость, – попадались плохо образованные кубы, октаэдры, ромбические додекаэдры.

Для *карбонадо* известны довольно большие куски – изредка до 1 кг весом (J. von Tschndi, 1866), без ясных наружных контуров, может быть обломки больших масс. Так как *карбонадо* никогда не наблюдался в коренных месторождениях, трудно представить себе условия выделения его кристаллов.

**442.** Из других физических свойств *алмаза* имеют особое значение его механические свойства, проявление которых мы видим в *твердости*.

Твердость кристаллов алмаза, борта, *карбонадо* колеблется; она различна для разных местностей и меняется векториально. Но наши измерения твердости мало имеют значения, так как этим путем мы измеряем одновременно разные свойства, связанные как с явлениями упругости, скольжения, так и с поверхностными силами. Характерна исключительная твердость алмаза, превышающая твердость всех нам известных тел. Колебания твердости не нарушают этого основного положения. Наиболее твердыми являются *карбонадо* и некоторые темноокрашенные борта из Борнео. Южноафриканские алмазы

мягче; любопытно, что твердость их меняется – увеличивается, до известного предела, при лежании на воздухе (Schröder, 1887). Плоскости {100} имеют бóльшую твердость, чем плоскости {111}.

Упругие свойства, в значительной мере лежащие в основе твердости, изучены относительно мало. Но и здесь характерно, что алмаз превышает по их величине все нам известные тела. Так, по Л. Адамсу (1921) модуль объемного сжатия алмаза равен  $K = 6,3 \cdot 10^{12}$  дн/см<sup>3</sup>, он в несколько раз (4–5) превышает модуль объемного сжатия чистого железа, обладающего очень большой упругостью<sup>1</sup>.

Упругие свойства являются прямым отражением атомного сцепления и его векториального изменения и служат еще новым подтверждением, своеобразия тетраэдрической структуры алмаза.

Явление *спайности*, совершенной по октаэдру, дает новую характерную черту упругости алмаза. Раскалывание происходит по тем плоскостям, параллельно которым находятся наибольшие в атомной системе алмаза свободные от атомов полосы –  $1,53 \cdot 10^{-8}$  см мощностью<sup>2</sup>.

Явления скольжения, сдвига и трансляции, столь важные для графита, совершенно не проявляются в алмазе, что, очевидно, связано с векториальным характером распределения сцепления его атомов, с их близостью и с их тетраэдрической группировкой.

**443.** Твердость и блеск – химическая инертность – были те свойства, которые обратили внимание человека на алмаз. В оптических свойствах алмаза мы можем видеть проявление той же самой его атомной группировки, в которой, однако, больше проявляется мало известная нам симметрия (форма) его атомов, почему они труднее сейчас поддаются исчислениям.

Характерно резкое отражение исключительных по величине сил упругости алмаза в его оптических свойствах, его показатель преломления для прозрачных тел один из наибольших известных – более 2, 4 для разных длин волн. Велика и дисперсия света, для фрауэнгоферовых линий *A–H* она равна 0,06.

**444.** *Графит* кристаллизуется в *гексагональной* системе, по-видимому в голоэдрии. Кристаллы его очень часты, но комбинации их очень немногочисленны; это гексагональные пластинки с сильно развитым базисом, с плоскостями призмы и с редкими плоскостями пирамид.

Отношение осей, подтвержденное рентгенограммами, равно:  $a : c = 1,3859$  (G. Kenngott, 1854).

Обычно пластинки графита чрезвычайно мелки, но наблюдались большие, в несколько квадратных дециметров площадью (Байерс, графство Честер, Пенсильвания).

Нередки радиально-лучистые конкреции из листочков графита (Ильменские горы, Ботогол – выделения в сиенитах ив пегматитах), волокнистые массы (Цейлон, Ботогол).

<sup>1</sup> Теоретически можно предполагать, что этот модуль алмаза еще больше, чем число, полученное Адамсом (Я. Френкель, 1924).

<sup>2</sup> Эти пустые полосы параллельно плоскостям куба имеют мощность  $0,89 \cdot 10^{-8}$  см, параллельно плоскостям {110} –  $1,26 \cdot 10^{-8}$  см. Параллельно плоскостям октаэдра чередуются пустые полосы мощностью 1,53 и  $0,52 \cdot 10^{-8}$  см.

Главная масса *графита, графитита, шунгита, графитового угля* встречается в виде плотных и землистых масс. Шунгит и графит, образовавшиеся из каменных углей и антрацитов (§ 453 и сл.), нередко сохраняют их сложение. Может быть, еще большие количества этих разностей наблюдаются в виде тончайшей пыли, в рассеянном состоянии.

При переходе каменных углей и антрацитов, битуминозных углей в графит, графитит, графитовый уголь и шунгит, самородный углерод накапливается в них в форме тончайшей пыли; он постепенно и теснейшим образом смешивается со сложными поликарбонowymi соединениями, их составляющими. Некоторые думают, что всякий антрацит содержит самородный углерод (Caven, 1917). В той же пылеобразной форме (из дисперсных частиц) он находится в *коксе*.

**445.** Отличия и сходства в физических и химических свойствах графита и алмаза начинают нам вырисовываться как следствие распределения и характера их атомов (§ 437 и сл.). Малая прозрачность графита при его большом показателе преломления связана с его металличностью и с симметрией («формой») атома и пока является для нас эмпирическим фактом, не имеющим пока отражения в тех математических моделях, какими мы выражаем сейчас его строение.

Из других свойств графита наиболее характерными являются его *металличность* (§ 426) и его *подвижность* при механических воздействиях.

Металлическое состояние графита имеет выражение в свободных от атомов полосах, параллельных базодинакоиду (§ 436); может быть, слабое его проявление или его отсутствие в дисперсных системах графита связано с их нарушением благодаря поверхностным силам.

Графит обладает чрезвычайно резко выраженной *спайностью* по  $\{0001\}$ , отвечающей плоскостям, параллельным пустым полосам, свободным от атомов, промежуткам наибольшей возможной в системе атомов графита мощности; параллельно  $\{0001\}$  плоскости, захватывающие атомы, отстоят друг от друга на расстоянии  $3,41 \cdot 10^{-8}$  см.

По этим же плоскостям чрезвычайно легко идет *трансляция* графита (О. Мюгге); в то же время наблюдаются сдвиги, скольжения, легко происходящие в его тонких листочках (параллельных  $\{0001\}$ ) и идущие по пирамидальным плоскостям.

Так как при кристаллизации графит выделяется главным образом в тончайших пластинках по тому же пинакоиду, то эти пластинки и составленные из них куски графита чрезвычайно *пластичны, подвижны*. опыты М. Пирани и В. Фрезе (1923), например, над чистым графитом, лишенным золы, показали, что нити графита, составленные из тончайших пластинок, гибки и сохраняют данную им форму так же легко, как нити свинца, состоящего из мельчайших кристалликов.

Благодаря этим резко выраженным трансляциям и сдвигам и строению из тончайших пластинок наша проба на *твердость* графита не дает нам проявления тех же свойств, какие мы изучаем в *твердости алмаза*. Там мы видим проявление внутренних сил сцепления атомов, здесь мы изучаем передвижения частей кристаллов. При черчении графита происходят трансляции, сдвиги, разрывы по спайности, совершенно скрывающие от нас упругие свойства этого тела. Противоположение «твердого» алмаза и «мягкого» графита логи-

чески неправильно: мы сравниваем свойство кристалла (алмаз) со свойством агрегатов кристаллов (графит).

Надо думать, что в плоскости базопинакоида упругие свойства графита, отвечающие твердости, больше по величине, чем для алмаза (§ 442); но они резко меняются с векторами, лежащими вне этой плоскости, и нам потому не видны.

**446. Месторождения алмаза и карбонадо.** Коренные местонахождения карбонадо неизвестны, и условия его образования мало понятны. Для алмаза и борта известны и изучены коренные месторождения, но до сих пор механизм их образования во многом пеясен.

Несомненно, это ювенильные минералы; они характерны для больших глубин земной коры, может быть образуются только на глубинах, близких или превышающих 20 км – ту земную кору, химический характер которой нам более точно известен.

В этой земной коре они чуждые пришельцы из областей, где давление измеряется тысячами атмосфер.

Они, несомненно, выпадают в этих полях высокого давления из расплавленной силикатовой магмы в очень своеобразных условиях, связанных с движениями и с химизмом основных пород и с образованием диатрем. К этому типу относятся главные изученные коренные месторождения алмаза.

Но это не единственный тип его генезиса.

Имеются указания на резко иные области его нахождения, связанные с высоким давлением или с глубокими слоями земной коры, но отличные от образования диатрем и связанных с ними дайк основных пород.

Так, алмаз наблюдался в обычных глубинных дунитах около Туламин в Британской Колумбии, где он сосредоточен главным образом в хромитах (A. Johnston, 1911) с золотом (§ 308) и с платиной (§ 275).

Алмаз образуется и в связи с *кислым и породами* при значительно более низких температурах. Он встречается в гранитных *пегматитовых жилах* при сочетании каких-то нам не известных условий. Такие месторождения наблюдаются, например, в Минас-Жераис в Бразилии, в Сан-Жуан-де-Чапада, где алмаз находится в элювии и в сильно каолинизованных кварцевых жилах, прорезающих слюдистые сланцы и итаколумиты. Он наблюдается здесь с кварцем, анатазом, гематитом. Иногда находится в кварце. Известны закономерные сростки кристаллов алмаза и кварца (R. Colony, 1923), которые указывают на их одновременное выделение<sup>1</sup>.

В этих находениях характерен его парагенезис с кварцем, определяющий высшую температуру его образования в 570° С и указывающий на его выделение в условиях высокого давления и воздействия паров воды.

И для основных пород едва ли температура его образования много превышала или даже достигала 1000–1200° С.

**447.** Главным типом первичных месторождений алмаза, распространенным в Южной Африке, но известным в Бразилии, в Австралии, в Аризоне, является его выделение в *диатремах* (§ 102, 122) и в *дайках* основных пород.

Повторение этих своеобразных явлений в разных участках земной коры указывает на закономерность процесса. Мы не имеем еще его объяснения,

---

<sup>1</sup> Точное происхождение этих кристаллов неизвестно.

но, по-видимому, он связан с большими тектоническими передвижениями и отвечает нижним частям магматической оболочки, может быть базальтовой оболочки (§ 32).

В диатремах проявляются участки земной коры, близкие к глубинам 20–30 км, т.е. к давлениям в 6000 кг/см<sup>2</sup>. Очень возможно, что алмаз, по крайней мере его значительная часть, выделился не в самих диатремах, а в породах, глубже лежащих, едва ли, однако, много выходящих за указанные пределы 20–30 км<sup>1</sup>.

Впервые такая связь алмаза с магматическими процессами (вулканический характер диатрем) была указана южноафриканским геологом Денном (J. Dunn, 1871).

**448.** Наилучше изучены эти явления для самых богатых алмазом южноафриканских месторождений.

Здесь алмаз находится в диатремах и дайках, между которыми, может быть, есть переходы. Дайки и диатремы иногда бедны алмазом, а дайки нередко вовсе его лишены.

Они разбросаны на пространстве нескольких, сот километров – от южных частей Капской колонии (без алмазов – Сутерленд), через Западный Грикваленд (копи Ньюленда), штаты Оранжевой реки (Кимберли и др.), Трансвааль (окрестности Претории) и через Родезию идут до Замбези, в Британской Восточной Африке. Главные продуктивные диатремы сосредоточены на пространстве 200 км<sup>2</sup> (рудники Премьер – Иегерсфонтейн).

Алмаз находится в главной своей массе в дайках, но практическое значение имеют диатремы – трубки, процентно более богатые алмазом.

Большинство трубок на поверхности имеет диаметр 30–100 м (Премьер около Претории – до 350 м). Книзу в глубину они суживаются и имеют форму цилиндров или конусов, уходящих в глубину. Работы на глубине 900 м не достигли их конца.

На указанном пространстве известны многие сотни трубок, прорезающих все известные породы, строящие Южную Африку. Они собраны группами; так, около Кимберли на пространстве 8 км известно 15 трубок.

Трубки заполнены основной изверженной породой, принадлежащей, как показал К. Льюис (Carvill Lewis, 1887), к основным базальтовым породам, богатым перидотом, к *кимберлитам* (аррьежитам); для них различают несколько разновидностей. Временами кимберлит имеет характер туфа (от газовых взрывов?) и переполнен частью большими, а большей частью мельчайшими обломками и осколками составляющих стенки пород, которые встречала кимберлитовая магма при своем движении на поверхность. Верхние части кимберлита на значительную, различную в разных трубках, глубину богаты серпентином; они изменены, по-видимому, главным образом процессами метаморфизма (пары воды?).

Алмаз является, по-видимому, первичным минералом кимберлита, хотя едва ли можно сомневаться, что он выделялся одновременно и в других глубинных основных породах этого же магматического очага, не вышедших на поверхность, но куски которых захвачены кимберлитами. Его находили в эклогитах и в перидотитах, включенных в кимберлит. Некоторые (Бекк, Бон-

---

<sup>1</sup> Гольдшмидт отодвигает границу образования алмаза еще ниже – на глубину 60–100 км.

ней и др.) думают, что эти эклогитовые породы являются первоисточниками алмаза, и что кимберлит содержит алмаз, происшедший от их разрушения и резорбции. С точностью вопрос этот сейчас решен быть не может.

Количество алмаза в трубках и дайках по весу очень незначительно. В самых богатых трубках (около Кимберли) и дайках (слиудистый кимберлит Грас-Пан) – до  $1,0 \cdot 10^{-5}\%$ .

**449.** Постепенно аналогичный характер выясняется и для первичных месторождений алмаза в других участках земной коры, где его раньше не подозревали.

Так, сейчас существование алмазоносных диатрем и дайк доказано в Юго-Западной Африке, в Битере в Австралии, в Пайк в Арканзасе, около Инвереля в Новом Южном Валлисе, в Бельгийском Конго на юг от озера Моэро, в западных частях Минас-Жераис (Агуа Суја), Рио-де-Жанейро (Ринман, 1915). Везде здесь дайки и диатремы заполнены одинаковыми или близкими породами (кимберлитами и др.). В Бразилии с ними, может быть, аналогичны выделения палладия и палладистой платины (Н. Brouwer, 1921; ср. § 274).

Возраст этих диатрем и дайк определен очень приблизительно. По-видимому, значительная часть их геологически молодая: в Аризоне трубки прорезают эоценовые отложения, в Трансваале – юрские. В последнее время Харджер указал на существование молодых (прорезающих нижнемеловые отложения, возможно нижнеэоценовые) диатрем в Южной Африке (около Гейдельберга: Н. Harger, 1922).

Механизм выделения алмаза из магм – из раствора или путем разложения газообразных углеродистых тел – неясен.

**450.** Благодаря чрезвычайной твердости и химической неизменности алмаз обычен во *вторичных месторождениях*:

В верхних частях коры местами он встречается в *россыпях* и обломочных породах, связанных с их изменением. Долгое время этот тип месторождений представлялся господствующим для алмаза и до сих пор является единственным известным для карбонадо<sup>1</sup>.

Происхождение алмаза россыпей только отчасти может быть сведено на южноафриканский тип. Для главнейших из них – большинства бразильских, индийских и юго-западно-африканских – очень возможно и даже вероятно его происхождение из коренных месторождений иного типа.

Вопрос о его происхождении усложняется тем, что в очень многих случаях (обычно в Индии) алмаз россыпей является результатом вторичного обогащения тех осадочных и обломочных пород, в которые он попал из своих коренных пород.

В Бразилии алмаз даже добывается из вновь затвердевших пород, иногда в результате третичного обогащения (ископаемые россыпи – § 149, 313, например в бассейне Параны – девонские конгломераты). Таковы песчаники и конгломераты Гран-Могол в Минас-Жераис, в Чапада (Chapada), в Байя и др. Песчаники и конгломераты некоторых мест Байи и Минас-Жераис связаны в своем происхождении, судя по составу наблюдаемых в них минералов

---

<sup>1</sup> Карбонадо найден в более значительном количестве в конгломератах и россыпях Байи (бассейн Спиноры и др.). Указания на его нахождение в трубках Южной Африки сомнительны.

(«спутников алмаза») и пород, с кислыми массивными породами, богатыми пегматитовыми образованиями.

Еще дальнейший тип выветривания и разрушения рисуют нам месторождения юго-западной Африки – около бухты Людериц и др. Здесь алмаз находится в чисто кварцевых (богатых агатом и халцедоном) песчаниках и конгломератах и образовавшихся в результате их разрушения песках. Кварц и разности кремнезема являются последним остаточным продуктом длительного и интенсивного выветривания: самая различная горная порода, его заключающая (или смесь пород, среди которых находятся богатые кварцем), при *окончательном выветривании* дает только кварц. В Юго-Западной Африке вместе с ним скопился и алмаз. Проследить его первичное месторождение представляется задачей исключительной трудности. Количество алмаза в этих россыпях составляет  $1-5 \cdot 10^{-7} \%$ .

Алмаз находится в россыпях самого различного происхождения (§ 149) в областях осадочных и метаморфических пород; обычны эоловые и речные его россыпи, дающие относительные его обогащения.

**451. Нахождение графита в земной коре.** Графит в земной коре является характерным ювенильным и фреатическим минералом. В биосфере и в коре выветривания вообще он никогда не образуется, как в ней вообще не выделяется самородный углерод (§ 428).

Его *ювенильные месторождения* связаны с магматическими процессами. Мы находим его в разнообразных – кислых и основных – плутонических породах. Его выделения в вулканических породах неизвестны, может быть в связи с тем, что при высокой температуре он сгорает нацело в богатой кислородом и водой атмосфере.

В магматических процессах известны и выделения его из расплавленных силикатовых масс, в которых он растворяется (W. Luzzi, 1891), и образование его разложением горячих углеродистых газов.

По-видимому, реакции этого последнего рода наиболее обычны и должны сопровождать всегда застывание магмы. На это указывает изучение истории природных газов, находящихся в застывших массивных породах, – водорода (§ 247), CO, CO<sub>2</sub>, углеводородов, воды. Самородный углерод при температурах 500–1200° C входит с ними в многочисленные динамические равновесия, пример которых представляет, например, реакция, изученная А. Готье:



Постоянное выделение графита этим путем в метаморфической и магматической оболочке ярко проявляется в многочисленных его месторождениях, где он, несомненно, выделялся из газообразных соединений<sup>1</sup>.

Среди ювенильных месторождений этого типа некоторые, например месторождения Цейлона<sup>2</sup> (§ 462), дают огромные количества графита и связаны с кислыми гранитными породами, в стадиях их застывания, отвечающих образованию пегматитовых жил.

<sup>1</sup> Выделение из газообразных соединений указано впервые Вальтером (J. Walther, 1889).

<sup>2</sup> Для их объяснения принимают иногда во внимание гипотетические карбонильные соединения, в чем нет надобности.

В пегматитовых жилах графит очень част, и едва ли можно предполагать, чтобы по условиям образования пегматитовых жил, всегда богатых перегретым паром воды (§ 115), он выделялся иначе, чем при разложении летучих соединений углерода. Иногда выделяются в них большие кристаллы графита (пегматиты гранитов Тикондерога в Нью-Йорке).

Может быть, того же характера графитовые выделения нефелиновых сиенитов (их пегматитовых разностей), к числу которых относится «сибирский графит» Алибера (гора Ботогол, Мариинские горы) и связанные с гранитом месторождения Борроудала в Корнваллисе (§ 462).

По-видимому, непосредственное выделение углерода (графита) из силикатового раствора является редким явлением, так как более тщательное изучение заставляет допускать пневматологические процессы и в таких случаях, где могло бы происходить прямое выпадение графита, например его месторождение в базальтах Западной Гренландии и прилежащих островов. Здесь наблюдаются две разности базальта, богатого графитом (частью в виде мути, частью в виде кристаллов и конкреций), – железного базальта и графитового базальта. Едва ли здесь графит выделился иначе, как в результате разложения летучих соединений.

Это и понятно, так как магма совершенно не отвечает по своему химическому характеру тем силикатовым сплавам, растворяющим углерод, какие мы изучаем в лаборатории.

**452.** Образование графита при распадении газообразных соединений должно идти для ювенильных газов и далеко от магматических очагов, в метаморфической оболочке, особенно более тесно связанной с магмами нижней ее части (§ 32).

Так, в значительной мере должны быть объяснены *графитовые выделения гнейсов и кристаллических сланцев*. В этой форме сосредоточены, может быть, самые большие его количества в земной коре. Это и понятно, так как гнейсы и слюдяные сланцы составляют резко преобладающую по весу часть кристаллически-слоистых пород, и можно называть нижнюю часть метаморфической оболочки (§ 32) гнейсо-слюдястой с не меньшим правом, чем называть гранитной верхнюю часть магмосферы.

В гнейсах и слюдястых сланцах графит встречается чаще, чем это думают. Обычно на него не обращают внимания и в анализах не определяют.

Графит нередко выделяется в виде явных кристаллов (шестиугольных пластинок) и переходит постепенно в тонкую пыль графитита.

Происхождение графита разное; часть его, как и всего вещества этих пород, приходит из ювенильных областей, другая – из биосферы (§ 457). Мы не можем очень часто выяснить, какая часть графита этих пород имеет начало в биосфере, и не можем оставить без внимания его связь с магматическими процессами, с газовыми выделениями.

На их значение обратил внимание для объяснения происхождения графита Баварии (Пассау) и Моравии (§ 462) Вейшенк (E. Weinschenk, 1897). Нахождение здесь такого графита кажется логически неизбежным в связи с историей магматических газов в земной коре.

На это указывает и невозможность связать графит определенно с частями гнейсов и сланцев ювенильного или осадочного происхождения (например в Мадагаскаре, где он широко распространен во всей толще, – A. Lacroix, 1921)

и обогащение им гнейсов в областях динамического метаморфизма (Osann, 1923).

Разности, богатые графитом и графититом и наблюдаемые во всех больших областях земной коры, где близки к поверхности большие выходы гнейсов и слюдяных сланцев, носят название *графитовых и графититовых*<sup>1</sup> *гнейсов* (ср. § 444) и таких же *слюдяных сланцев*. В них обычно наблюдаются имеющие практическое значение месторождения графита.

Гнейс, богатый гранатом и графитом, получил название *кинцигита* (Шварцвальд, Оденвальд, Калабрия и т.д.); в кинцигите Шварцвальда определено до 0,5% графита.

**453.** Наряду с выпадением самородного углерода – графита, благодаря постоянному току магматических газов идет другое его выпадение, связанное с метаморфизацией органических соединений, созданных живым веществом, по-видимому соединений, богатых бензольными кольцами (§ 437).

И в этом случае основным источником графита является газ – *углекислота*, отчасти ювенильного происхождения. Ибо весь углерод организмов генетически связан в жизненном цикле с углекислотой.

Этот процесс едва ли менее грандиозен в течение геологического времени, чем распадение магматических газов.

Все углеродистые минералы этого типа – каменные угли, торфы, битуминозные угли, углеводороды и асфальты, гумусовые тела – дают в конце концов в среде, бедной кислородом, в термодинамических условиях высокого давления и температуры, превышающей температуру воздуха, графит. В некоторых случаях наблюдается постепенный, в течение геологического времени, переход каменных, бурых, битуминозных углей, антрацита сперва в дисперсные системы шунгитов, потом в графиты и в графититы. Переход этот в некоторых случаях (см. антрациты) может быть связан с генезисом самих каменных углей. Но в иных случаях этот процесс совершается более быстро – является результатом приблизившихся к земной поверхности магматических масс, их контактного воздействия.

Вблизи застывающих плутонических и вулканических пород самые различные каменные угли – от бурых до антрацитов – дают графит.

Под влиянием неполного сгорания углей при недостаточном доступе кислорода часть их углерода, иногда очень большая, выделяется в самородном состоянии. Впервые в 1828 г. Эли де Бомон отметил превращение антрацита в графит на контакте с порфирами в Шардоннэ в Альпах. Этот процесс довольно обычен. К нему, по-видимому, надо отнести образование больших скоплений графита Туруханского края (§ 4.65). В них еще в 1872 г. И. Чекановский нашел остатки (пермских или верхнекаменноугольных, по М. Залескому, 1912) растений, превращенных в графит. Слои графита (до 92–94% углерода) достигают иногда 4–5 м мощностью. Они главным образом сосредоточены в западной части каменноугольного бассейна, главная масса каменного угля и антрацита которого не изменилась. Изменение произошло под влиянием покровов оливиновых траппов, геологически, по-видимому, относительно молодых.

---

<sup>1</sup> Немецкие авторы нередко называют их графитовыми и графитоидными.

**454.** *Формы контактных образований графита* чрезвычайно разнообразны.

Очень часто графит и здесь выделяется из газообразных тел, получаемых при неполном сгорании и дистилляции отложений каменного угля в бедных кислородом областях земной коры: он выделяется в таком случае не на самом контакте, а на значительном от него расстоянии (например в Концепсион в Закатекасе в Мексике – А. Bergeat, 1909).

Передвижение углеродистого вещества при образовании графита в связи с явлениями контакта идет еще чаще и принимает еще более резкие формы, когда меняются не большие массы и концентрации органических соединений, какими являются каменные угли, превращаются в графит рассеянное органическое вещество, разнообразнейшие остатки жизни, проникающие все осадочные и обломочные породы, связанные в своем происхождении с биосферой.

Едва ли будет смелым утверждать, что количество такого всюду рассеянного органического вещества во много раз превышает количества каменных углей, и его контактное превращение в графит в конце концов дает большие его количества, чем контактное изменение в него углей.

Среди таких контактных выделений графита из рассеянного углерода можно отметить два обычных процесса, для каждого из которых мы имеем сотни отмеченных в научной литературе месторождений.

Эти процессы связаны с превращением путем контакта в графит или в графитит органического вещества двух обыкновенных горных пород коры выветривания – *известняков* ( $\text{CaCO}_3$ ) и *глин* (алюмокремневые гидраты).

При контакте *известняки* перекристаллизовываются – дают *мраморы*; рассеянные в них органические соединения частью сгорают, частью выделяются в этих мраморах в виде правильно образованных шестиугольных пластинок графита (превосходные кристаллы этого типа в миллионах неделимых давно известны с острова Паргаса).

*Глины* при контакте с гранитными породами нередко дают андалузиты –  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ; рассеянное в них органическое вещество собирается внутри кристаллов андалузита, правильно располагаясь в связи с явлениями их роста. Призматические светлые кристаллы андалузита, содержащие графитит<sup>1</sup>, так называемые *хиастолиты*, дают в поперечном разрезе рисунок темного креста из графитита. Эта форма давно обратила на них внимание, и уже с XVI века ими занялись натуралисты. Превосходные большие хиастолиты из Бретани и Пиренеи, образцы которых имеются во всех музеях, научно изучались с XVIII столетия. До сих пор, однако, нет полного научного объяснения этого явления, непрерывно происходившего и происходящего во множестве мест в метаморфической оболочке.

**455.** Превращение органических соединений в графит идет в метаморфической оболочке и вне влияния горячих масс застывающих массивных пород. Оно совершается в течение геологического времени неизбежно, так иак в термодинамическом поле этой оболочки все содержащие кислород, водород и азот органические тела являются неустойчивыми, графит же в нем не меняется. Особенно заметно их изменение в областях усиления метаморфизма,

<sup>1</sup> Впервые Дюроше (1846) определил химическую природу этих включений.

в участках земной коры, тектонически нарушенных, где собираются газы и жидкости и где усиливается давление.

Здесь, в областях живых и мертвых горных цепей, постоянно и всюду наблюдается исчезновение органических тел, созданных живым веществом или его разрушением, и образование графита. В областях Альп – в Таврах Штирии, в Лигурских Альпах (около Богнаско) и т.п. – наблюдается полоса мелких графитовых месторождений, образовавшихся этим путем благодаря превращению в графит каменных углей. Те же явления наблюдаются всюду в земной коре (например, Кавказ, § 465).

Органическое вещество осадочных пород иногда при этом переходило в графит нацело, оставшись в измененной породе. Так, проникнутые органическим веществом песчаники дают *графитовые и графититовые кварциты*, глины и мергели – *графитовые и графититовые глинистые сланцы*. Известняки, превращаясь в мраморы, выделяют графит и графитит в виде мелких кристаллов и тонкой мути, аналогично явлениям контакта. Так непрерывно и постоянно сложные органические создания жизни в метаморфической оболочке дают устойчивые системы свободного углерода, освобождающегося от сторонних ему атомов других химических элементов.

**456.** Ближе к биосфере, в самых верхних частях метаморфической оболочки, идет тот же самый процесс распада создания жизни, но самородный углерод выделяется в виде дисперсных систем шунгитов.

По-видимому, выделение дисперсного углерода наблюдается уже в относительно начальных стадиях образования углей, при первоначальной метаморфизации растительных остатков; так, очень вероятно, что он находится во всех антрацитах.

Иногда это явление выражено очень резко, и дисперсный углерод является заметной или преобладающей частью антрацитов. Образуются так называемые *полуантрациты*, или *графитовые угли* американских горных инженеров. Такие угли известны, например, в Род-Айленде, в графствах Плимут и Бристоль, в Массачусетсе и т.п. Очевидно, мы имеем здесь явление метаморфизации каменных углей, вполне аналогичное их превращению в графит (§ 453) и, может быть, шедшее иначе вследствие иных термодинамических условий. Возможно однако, что *исходный материал*, данный живым веществом, был иной: это мы видим для антрацитов, и, возможно, что то же было и для графитовых углей. К этому заключению приводит более тщательное изучение прослоек чистого шунгита А. Иностранцевым (1877) в месторождениях Олонецкой губ. – около Шунги, Толви и т.д. Работы В. Тимофеева (1924) указали на вероятную генетическую связь его с битуминозными углями и с асфальтами, но антрацит Олонецкого края, в котором наблюдаются его выделения, происшедшие с изменением жидких или полужидких смолистых масс, является графитовым углем.

Дисперсный углерод широко распространен во всех осадочных породах, проникает известняки, глины, разнообразнейшие вадозные и фреатические силикаты и алюмосиликаты. Он постепенно в более глубоких слоях переходит в графититы и графит.

Живое вещество способствует в своих микроскопических неделимых чрезвычайному рассеиванию углерода; вода в растворах и в коллоидных зольях всюду его разносит. Всюду, куда проникает эта вадозная вода, она несет

органические соединения жизни и продукты их разрушения, медленно, но неуклонно дающие дисперсный углерод, а затем графит.

Любопытны частые находения их в жилах, где они выделяются в последних генерациях и обычно описываются как антрацит или битумы; может быть, они являются их смесью.

Характерно и своеобразно их выделение в природных *коксах*, где они составляют значительную часть спекшейся массы. Они образуются при пожарах каменноугольных залежей. Эти пожары сейчас происходят главным образом под влиянием жизнедеятельности человека, и природный кокс является случайным продуктом его энергии. Но не исключена возможность, что они происходили в природе и до его появления.

**457. Цикл минералов самородного углерода в земной коре.** Из изложенного видны: 1) тесная связь образования самородного углерода и его разностей с термодинамическими оболочками земной коры и 2) его тесная связь с другими соединениями углерода, при распадении которых он образуется.

В истории углерода в земной коре формы самородного углерода – графит с дисперсными его разностями, алмаз – занимают определенное место. В его равновесиях они постоянно образуются и разрушаются, но, вероятно, общее количество их остается в земной коре неизменным.

Самородный углерод – характерный фреатический и ювенильный минерал; даже угли – дисперсные формы графита – не образуются в биосфере; *вадозного самородного углерода, можно сказать, не существует.* В биосфере углерод находится в многочисленных формах соединений, которые создаются живым веществом, использующим энергию Солнца.

Созданные при этих совершенно своеобразных условиях, попадая вне солнечной энергии и вне живого вещества, эти соединения неустойчивы: углерод превращается в инертные системы графита.

В глубинах земной коры увеличивается количество самородного, свободного углерода, который входит в новые сложные системы равновесия с газообразными продуктами –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , углеводородами. Он неизменно существует в значительных массах, не переходя всецело в эти новые соединения. Так, в нижних частях метаморфической оболочки он является, по-видимому, господствующей по весу формой углерода.

Следующая схема дает представление об этом явлении:



**458.** Отсутствие вадозного самородного углерода, очевидно, указывает на то, что в биосфере самородный углерод *неустойчив*.

Это неустойчивость не термодинамического характера, а связанная с химическим составом биосферы и с существованием в ней живого вещества, огромного источника энергии, не принятого во внимание в термодинамических представлениях (§ 21).

Самородный углерод должен переходить в биосфере в соединения (вновь входить в цикл живого вещества).

Наши знания здесь, к сожалению, очень незначительны. Мы знаем, что дисперсные системы графита – углистые вещества – обычно распылены и графит в коре выветривания благодаря своей мягкости постоянно превращается в тончайшую мусть. Эти процессы распыления идут для него в огромном масштабе.

Тонкая же углистая и графитовая пыль, как показывают многочисленные наблюдения (например в россыпях графитовых месторождений), «исчезает». Несомненно, частью она сгорает, превращается в углекислоту.

Механизм этого процесса нам неясен. В наших лабораториях мы не знаем ни одной реакции окисления углерода, которая шла бы в водной среде. Углерод окисляется, сгорает, лишь при высокой температуре, в газообразной или богатой окислителями (например кислотами) среде.

В биосфере эти реакции производятся живым веществом; существуют организмы, способные создавать из тонко раздробленного свободного углерода нужные им для жизни соединения. Наблюдения Поттера указывают это для некоторых диплококков. Этим путем живое вещество вновь возвращает в жизненный цикл тот углерод, который в форме графита выходит на некоторое время из жизненного цикла благодаря явлениям метаморфизма (§ 457)<sup>1</sup>.

То же окисление графитовой и углистой пыли должно идти в биосфере под влиянием озона и перекиси водорода.

В последние тысячелетия в истории самородного углерода получает значение новый геологический фактор, ее изменяющий в том же направлении, – цивилизованное человечество.

**459. Деятельность человека.** Его влияние ясно уже на протяжении тех нескольких тысячелетий, которые прослежены исторической наукой.

Очевидно, это явление в геологическое время, если история человечества будет длиться в том же направлении, должно стать огромным. Судя по интенсивности этого влияния и его быстрому возрастанию в наблюдаемое время, значение человечества представляется еще более грандиозным.

Алмаз как драгоценный камень начал добываться человеком за много столетий, может быть тысячелетий, до нашей эры прежде всего в Индии, по-видимому, в не существующих теперь россыпях бассейна р. Маганади (Самбальпур) (V. Ball, 1881). Из индийских россыпей он медленно проникал в области евразийских культур. По-видимому, очень глубоко в древность уходят разработки россыпей Борнео. В XVI столетии н.э. открыты богатые россыпи Южной Индии, сперва на р. Кристне (Kollar), а в XVII веке – знаменитая в произведениях человеческой фантазии Голконда. Индийские россыпи скоро были выработаны или добыча их угасла. Огромный труд их тысячелет-

---

<sup>1</sup> Ввиду значения в природе этого явления процесс этот настоятельно требует исследования и выяснения.

ней переработки дал вплоть до нашего времени не более 2 т алмаза (М. Вауер, 1909).

В 1723–1724 гг. Б. да Фонсека Лобо открыл алмаз в Бразилии, в Минас-Жераис, где вскоре началась усиленная его разработка, открывшая доступ к алмазу непосредственно европейцам. В 1844 г. создан новый центр добычи в Баие, доставивший впервые относительно значительные количества карбонадо. Всего в Бразилии добыто больше 3,5 т алмаза (F. Freise, 1910). Карбонадо начал добываться в 1840-х годах, и его добыча (аллювиальные россыпи) в настоящее время, по-видимому, не превышает 1 кг в год, может быть достигая в лучшие годы нескольких килограммов.

**460.** Резкое изменение добычи алмаза произошло с 1870 г., когда были открыты его коренные месторождения в диатремах. И с тех пор эти месторождения являются главным источником алмаза, хотя добыча идет и из других африканских (с 1909 г. – в Людерице, позже – в Бельгийском Конго и др.), австралийских и бразильских месторождений.

Добыча алмаза сдерживается трестами (с 1889 г.) и могла бы быть во много раз увеличена. Количество алмаза в южноафриканских месторождениях колоссально. За 11 лет, с 1889 по 1899 г., из одних окрестностей Кимберли добыто 5 т алмаза – почти столько, сколько его найдено за всю тысячелетнюю добычу в Индии, в Борнео и в Бразилии.

Огромная часть добытого алмаза сохраняется человеком с необычайной тщательностью, так как алмаз считается величайшей драгоценностью и в то же время чрезвычайно мало изменчив в исторические периоды времени. Общее количество алмаза, накопленное в форме драгоценных изделий и находящееся в настоящее время в человечестве, исчисляется (L. de Launay, 1923) в 38 т.

Общая добыча алмаза за все время исторической жизни человечества, считая потери, раздробление и распыление, несомненно того же порядка и едва ли много превышает 45 т.

**461.** С конца XIX, особенно с начала XX столетия использование алмаза приобрело новое массовое применение, начало которому в кустарном виде положено было тысячелетия, может быть столетия, раньше. Это – применение алмаза для шлифования, разрезания, бурения. Это последнее имеет огромное значение в росте цивилизации, так как оно – в бурильных машинах – меняет темп рудной добычи и ход технических и инженерных сооружений. Алмаз здесь ничем не может быть заменен благодаря своей исключительной твердости, т.е. особому строению атомов углерода (§ 442). При этой работе человечество интенсивно превращает его в пыль, которая, вероятно, в конце концов окисляется, сгорает в биосфере.

Немногие десятки тонн алмаза, добытые вековой работой человека, дают понятие об относительно малых количествах его, находящихся в земной коре.

Нельзя сомневаться, что эти количества в верхних ее частях достигают десятков, едва ли доходят до сотен тысяч тонн. Алмаза в земной коре немного, во многие миллионы раз меньше, чем редчайших элементов – радия или полония или быстро исчезающего радона. Если бы человек имел в своем распоряжении такие же количества этих активных атомов (сейчас радия нет

в руках человека и 250 г), как атомов алмаза, космическая мощь его увеличилась бы в степени, превышающей нашу современную фантазию.

При редкости алмаза на земной поверхности десятки его тонн, добытые человеком, являются заметным изменением его распределения в земной коре. Все указывает на то, что это изменение будет еще более значительным в ближайшие столетия.

**462.** Не менее значительна роль человечества в истории графита и углистых разностей, количество которых в земной коре неисчислимо более велико, чем алмаза, борта и карбонадо.

Использование графита в значительном количестве является достижением нового времени, в заметной степени с XV–XVI столетий, но с тех пор оно неуклонно и быстро растет в своем значении. Человек уже многие тысячелетия использовал графит в качестве краски. Этим путем он совершал работу его распыления в биосфере<sup>1</sup>.

Но только в середине XV века началось его непрерывное с тех пор употребление в плавильном деле<sup>2</sup>, а приблизительно через 100 лет – его употребление в качестве карандашей благодаря открытию графита в Борроудале в Кумберленде в Англии (§ 451) и изобретению карандаша итальянскими художниками.

С начала XVIII столетия началась разработка добычи графита в Баварии (Пассау), а в конце XVIII столетия Контэ и Гардтмут (1795) придали карандашу его современную форму и началась добыча графита в Моравии и Чехии (Шварцбах). В середине XIX века Алибер вывез из Ботогола (§ 451) сотни тонн «сибирского графита», по качеству равного борроудальскому, но добыча его в Ботоголе не установилась. Со второй половины XIX века получила значение разработка графита Цейлона (местная с XVII столетия), Соноры в Мексике и во многих других, менее важных находениях.

Несмотря на увеличение применения графита в технике (например, в электротехнике), добыча его относительно мало растет, так как в XX веке началось искусственное изготовление графита из каменного угля, дающее сорта его более совершенного качества.

Общая добыча графита достигает немногих сотен тысяч тонн – ничтожной части его запасов. В 1913 г. добыто 125 355 т<sup>3</sup> (45 000 т Австрия, затем Цейлон).

Человек, добывая и используя графит, распыляет его (т.е. способствует окислению, § 458), частью сжигает, т.е. возвращает этот углерод в жизненный цикл, приводит в форму, удобную для использования живым веществом.

Человек меняет историю самородного углерода и в другом направлении: он постоянно создает углистые разности, вводя в биосферу разнообразнейшие процессы сгорания. Выделяемая в миллионах тонн сажа быстро подвергается дальнейшему окислению.

<sup>1</sup> К тому же приводило и его использование в течение тысячелетий в химических пробах и опытах.

<sup>2</sup> Явившееся применением векового опыта алхимиков.

<sup>3</sup> Добыча шунгита – «полуантрацита», графитового угля Северной Америки, идет, как добыча каменного угля, и значительно превышает добычу графита, достигая многих сотен тысяч тонн в год.

**463. Определение минералов углерода.** Диагноз отдельных минералов иногда затруднителен, так как в их выделении много условного (§ 429).

*Алмаз* бесцветен, иногда окрашен. Кристаллы правильной, системы (§ 440).

Характерны округленные грани. Сильный «алмазный» блеск (сильное преломление), иногда жирный блеск. Черта *пепельно-серая*. Совершенная спайность по {111}. Уд. вес 3,5. Хрупок. Твердость 10.

*Борт* отличается от алмаза главным образом по *окраске*, которая иногда становится очень черной, темной, и тогда борт принимает почти металлический блеск. Твердость, по-видимому, больше алмаза. Уд. вес иногда меньше 3,5.

*Карбонадо* – непрозрачен. Черного цвета. *Твердость больше 10*. Ясной спайности нет. Уд. вес 3,0–3,2. На краях перед, паяльной трубкой оплавляется. В  $\text{KNO}_3$  растворяется подобно графиту. В отличие от алмаза, не флюоресцирует под влиянием излучений полония (O. Rosenheim, 1902).

В кислороде алмаз и борт воспламеняются при 800–875° С (H. Moissan, 1902) и сгорают в  $\text{CO}_2$ . Не плавятся и не меняются перед паяльной трубкой. Кислоты на них не действуют. Порошок алмаза с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании окисляется.

*Графит, графит ит, шунгит, углистые разности* – черного цвета, непрозрачны. Очень тонкие пластинки графита прозрачны, светло-серые (P. Gaubert, 1923). Кристаллы графита полуметаллического блеска. Электропроводны. Черта черная, для графита блестящая (металлическая), для графитита матовая. Кристаллы графита обладают совершенной спайностью по {0001}. Гибки. Твердость 1–1,5. Уд. вес графита колеблется. 2,225 (Г. Ле Шателье и П. Вологдин, 1908), чистого природного – 2,20, искусственного – 2,2 (Е. Рышкевич, 1924), графитита – 1,8–2,2. Графит обладает свойствами металла (§ 426).

Очень важно, но еще далеко не выяснено действие некоторых химических тел, отличающих графит от углей и от его дисперсных разностей. Здесь имеют значение две реакции, одна из которых чисто химического характера; обе позволяют всегда отличить графит и графитит от углистых тел. Одна предложена Броди (B. Brodie, 1860) и называется его именем. При действии сильных окислителей ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KClO}_3 + \text{HNO}_3$  и т.д.) графиты и графититы дают при нагревании зеленые кристаллические соединения невыясненного состава (*графитовые кислоты*); дисперсные разности графита их не дают; они сгорают или растворяются нацело. Другая основана на наблюдении Шафгейтля (C. Schafhäütl, 1840) – на действии на графиты азотной кислоты. Часть графитов, смоченных азотной кислотой и нагретых в определенном интервале температур (150–300° С), чрезвычайно вспучивается под влиянием выделения паров азотной кислоты; пластинка графита превращается в червеобразное тело; по Гоберу (P. Gaubert, 1924), пластинка в 0,5 мм толщины может дать червеобразный столб до 10 см длины. Происходит расслаивание по спайности на множество тончайших пластинок (может быть, и явления скольжения). Проявление этой способности связано со способностью впитывать азотную кислоту и расслаиваться на одномолекулярные слои. Муассан указал, что графиты, образовавшиеся при высокой температуре, этой реакции не дают. Ее никогда не дают графититы и угли.

Из дисперсных систем приведу свойства олонецкого *шунгита*: Твердость шунгита 3,5–4 (А. Иностранцев, 1879). Уд. вес 1,8–1,9 (сухого – 2,0). Полуметаллический блеск в сплошных массах. Черта серая. Содержит воду (7–8,5% потери до 110° С).

**464. Литература и добавления.** Литература о свойствах и месторождениях самородного углерода указана: *C. Hintze*, Handbuch d. Mineralogie, I, Lpz., 1898, pass., *B. Вернадский*, Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1908–1914, 528 и сл. [Избр. соч., II, 1955, с. 338].

Совершенно новые данные появились после 1912 г. об атомном строении алмаза и графита; алмаз имел вообще большое значение в установлении этих представлений. Обзор состояния вопроса и литература: *C. Mauguain*, La structure des cristaux, P., 1924; *R. Wyckoff*, The structure of crystals, N. Y., 1924; *W. a. W. Bragg*, X-rays and crystal structure, 4 ed., Lond., 1924. О графите новые работы: *O. Hassel* и *H. Mark*, Zschr. phys., 25, B., 1924, p. 317; *J. Barnal*, Proceed. Roy. Soc., A, 106, Lond., 1924, с. 749. О карбонадо: *W. Gerlach*, Zschr. anorg. Chem., 137, 1924, с. 331, 749. Общий сжатый очерк: *W. Bragg*, The Nature, 114, Lond., 1924, с. 863. Об атомах углерода в связи с этими представлениями см. еще: *J. Frenkel*, Zschr. Phys., 25, B., 1924, с. 1 (литература); *E. Mohr*, Zschr. Kryst., 60, Lpz., 1924, с. 473; *W. Vernadsky*, Revue génér. Sci., P., 1925, с. 301.

По истории и технике: *H. Spencer*, Le graphite, Ott., 1921.

О теплотах перехода разностей углерода см. *W. Roth* и *W. Naalser*, Zschr. Electrochem., 31, 1925, с. 461.

Вопрос о связи между распределением атомов в алмазе и графите и в органических соединениях имеет огромную литературу и вызывает большие споры. Можно иметь понятие о современном состоянии вопроса из статей Фаянса, указывающего литературу – *K. Fajans*. Ber. Deutsch. chem. Ges., 53, B., 1920, с. 643; 55, B., 1922, с. 2896. Эти представления возникли *здолго* до открытия рентгенограмм (1912 г.). Изучение строения алмаза и графита дало такое же подтверждение этим взглядам, впервые высказанным А. Grehore, как и гипотезе Ле Беля и Вант Гоффа о тетраэдре валентности углерода. Состояние вопроса до открытия фон Лауэ см. *Войнич-Сяноерженцук*. Изв. Киевского Политехн. инст., Киев, 1910. С кристаллографической точки зрения см. *F. Rinne*. Das feinbauliche Wesen d. Materie, 3. Aufl., B., 1922.

Вопрос о термодинамическом поле алмаза, несмотря на большое количество посвященных ему теоретических и опытных работ, все еще очень неясен. Из более новой литературы, из которой видно состояние вопроса: *E. Baur*. Zschr. anorg. Chem., 92, 1915, с. 313; *W. Roth*. Zschr. Electrochem., 21, 1915, с. 3; *G. Tammann*. Zschr. anorg. Chem., 115, 1921, с. 155; *L. Duparc* et *P. Kovaleff*. Comptes Rendus Soc. de phys. et d'hist. natur Geneve, 41, 1924, с. 108; *A. Damiens*. Bull. Soc. Chim., (4), 35, P., 1924, с. 87.

О строении разностей углерода подсемейства *шунгита*, их дисперсном состоянии, химическом составе и свойствах см. *Debye* и *Scherer*. Physik. Zschr., 18, B., 1917, с. 291; *V. Kohlschütter*, Zschr. anorg. Chem., 105, 1919, с. 58; *V. Kohlschütter* и *P. Haenni*, *ibid.*, 144; *V. Kohlschütter* и *A. Naegeli*. Acta chem. helvet., 4, Bas. и Gen., 1921; *G. Asahara*, Japan. Journ. chem., 1, 1922, с. 35; *H. Lowry*, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, E., 1924, с. 845.

О физических свойствах графита или алмаза (в частности, оптических алмаза) см. собрания констант у Ландольта и Бернштейна (*Landolt u. Bernstein. Phys. chem. Tabellen, hr. W. Roth u. W. Scheel, 5. Aufl., Lpz., 1923*, в таблицах Французского физического общества и т.д.

Из работ по физическим свойствам графита выделяются работы *Е. Рышкевича* (*Zschr. Electrochem., 27–31, Lpz., 1921–1925*, дана литература). Ср. еще *М. Pirani u. W. Fehse, ibid., 29, 1923*, с. 168; *К. Fajans, ibid., 31, 1925*, с. 70.

Об оптических и других свойствах графита: *P. Gaubert, C.R. Acad. Sci. Paris, 1923*; *P. Gaubert, C. R. du Congrès des Soc. sav., P., 1924*.

Об упругих свойствах алмаза: *P. Adams, Journ. Wash. Acad. Sci., 11, 1921*.

*О шунгите: В. Тимофеев. Труды Петр. об-ва естеств., Пг., 1924*.

Из новой литературы о месторождениях алмаза: Для Южной Африки – *P. Wagner, The diamond fields of S. Africa, Joh., 1914* (дополнения *Transact. Geol. Soc. S. Africa, 20, I, 1917*, с. XXIV); *E. Kaiser, Die Diamantwüste Südwest Africas, I–II, B., 1926*; *H. Harger, Transact. Geol. Soc. S. Africa, 24, Joh., 1921*. О Бразилии: *Hargera. Ghamberlin, Journ. Geol., 23, 1915*, с. 373; *D. Draper, Trans. Geol. Soc. S. Africa, 23, 1920*. О Конго и Центральной Африке: *S. Ball a. M. Shaler, Econ. Geol., 9, Lond., 1914*, с. 655 (фотография нетронутой диатремы); *De Rauw, Mémoires du Congrès des Ingèn. Liège, L., 1923*. Об окр. Туламин в Канаде: *C. Camsell, Géologie et gis. minér, du district de Tulameen, O., 1916*, с. 154. О бывшей Германской Юго-Западной Африке: *W. Beetz, N. Jahrb. Min., 47, Stuttg., 1923*, с. 379.

Об истории углерода в земной коре см. *W. Vernadsky, La géochimie, P., 1924* [Избр. соч., I, 1954]. Ср. общий очерк *М. Усова, Геология каустобиолитов, Томск, 1920*.

Вопрос о синтезе алмаза при высокой температуре сейчас неясен; по-видимому, алмаз в этих опытах получался *вне* своего термодинамического поля – при особых условиях (поверхностное натяжение?), в мельчайших кристаллах. Положение вопроса см. *L. Duparc et P. Kovaleff, l.c., 1924*.

**465.** *Об алмазах в СССР см. В. Вернадский. Опыт описательной минералогии, I, Пг., 1914, с. 573, 771* [Избр. соч., II, 1955, с. 371] (даны литература и обзор месторождений). Наибольшее количество алмазов найдено (1829 г. и сл.) в россыпях золота Бисерского округа Урала по р. Полуденке (Пермский у.). На Урале отдельные находки указаны в уездах – Пермском, Екатеринбургском, Кунгурском, Верхотурском *Пермской* губ., Верхнеуральском и Троицком – *Оренбургской*. В *Енисейской* губ. в Сибири (бассейн р. Большого Пита) – тоже в золотоносных россыпях. Алмаз наблюдался всюду случайно в золотоносных россыпях. Нахождение серьезных месторождений алмаза в пределах России очень вероятно, но задача их открытия до сих пор поставлена не была. Одно время – около 100 лет тому назад – этот вопрос интересовал русских ученых, но потом был оставлен. Для нашего Севера заслуживает внимания пересмотр этого вопроса в связи с теми новыми данными, какие дало изучение южноафриканских месторождений.

Карбонадо и борт в России не были найдены.

*О графите, шунгите, графитите, природном коксе в пределах Союза см. В. Вернадский, l.c., I, 1914, с. 574, 771, 780* [Избр. соч., II, 1955, с. 372] (обзор месторождений и литература); *П. Степанов, Производит. Силы Рос., IV, вып. 19, Пг., 1917*; *С. Обручев, Горн, журн., М., 1922*; Химико-технич.

справочник, под ред. А. Ферсмана и Д. Щербакова, I, Ископаемое сырье, 2-е изд., Пг., 1923, с. 39, 217. Месторождения графита в России представляют мало использованное богатство и занимают видное место среди мировых его скоплений. Среди европейских месторождений заслуживают внимания многочисленные находения в области кристаллической полосы в гнейсах юга России – *Волынской* губ. (в Новгород-Волынском у. около с. Мехержинцево по р. Случу и др.), *Екатеринославской* губ. (в Верхнеднепровском у. около с. Зеленого – графитовые сланцы и др.), *Подольской* губ. (в Балтском у. по р. Южному Бугу около с. Кошарки Александровского и др., в Гайсинском у. около м. Хошеватого графитовые гнейсы и жилы графита и др.). К тому же типу графитовых сланцев и происшедших из них каолинов относятся многочисленные, мало изученные находения *Киевской*, *Херсонской*, *Таврической* губ.

Менее заслуживают, по-видимому, внимания находения среди кристаллических сланцев Севера – *Архангельской* и *Олонецкой* губ. Может быть, требуют расследования коренные находения Кемского у. (около оз. Кукос – И. Гинзбург, 1921). Около Шунги и Талвуи (Повенецкого у. Олонецкой губ.) прослой шунгита в антраците, частью в него переходящие. Среди метаморфизованных осадочных пород *Кавказа* и *Закавказья* (Батумская обл., Елисаветпольская губ., Карсская обл., Кубанская, Кутаисская, Терская, Тифлисская, Эриванская) обычен графит (главным образом графитит), происшедший из юрских и палеозойских лигнитов и каменных углей. Заслуживают внимания находения Даргавского ущелья (Владикавказского окр. *Терской* обл.), Сурама (Горийский у., *Тифлисской* губ.), Киги (Зангезурский у. *Елисаветпольской* губ.). На *Урале* наблюдается графит различного происхождения, большей частью в рассеянном виде или в небольших скоплениях, но возможно, что находения в Северном Урале окажутся значительными. Из более интересных – графит из каменного угля около Боевки (Каменская дача, *Пермской* губ.), около оз. Большого Еланчика (Троицкий у. *Оренбургской* губ.) – в массивных породах (небольшое скопление). В последние годы обратили на себя внимание графиты, по-видимому из каменных углей и антрацитов, по р. Илычу *Вологодской* губ. и около с. Полтавского (Троицкий у. *Оренбургской* губ.). В *Сибири* среди бесчисленных месторождений разнообразного происхождения, большей частью ничтожных, очень большое значение имеют скопления графита *Туруханского края* (большей частью графитит и «аморфный»), происшедшего из каменного угля пермской или верхнекаменноугольной системы под влиянием выходов траппов, в бассейне Енисея, по рекам Бахте, Фатьянихе, Нижней Тунгуске, Курейке и т.п. Вероятные запасы порядка  $10^9$  сотен миллионов тонн (С. Обручев, 1923). Графит исключительного качества наблюдается в нефелиновых сиенитах Тункинских гор (алиберов графит, § 451); месторождение мало изучено, но, по-видимому, значительно. Из других месторождений заслуживают внимания совсем не изученные находения в кристаллических сланцах *Забайкальской* обл. (например, около Быркинской станицы) и в северо-восточном углу Азии, по побережью Берингова пролива. Многочисленны указания на графит в областях метаморфических пород *Степных областей* и *Туркестана*. В Лепсинском у. *Семиреченской* обл. найдены, по-видимому, значительные скопления «аморфного» графита (и шунгита), образовавшегося из каменного угля под

влиянием воздействия массивных пород (бассейн р. Аягуза)<sup>1</sup>. Месторождения этих областей мало изучены. Более внимательное изучение Союза только увеличит наше представление о нахождении в нем этих форм самородного углерода.

466. Другие самородные металлоиды, здесь не рассмотренные, являются очень редкими, быстро преходящими минералами, химическое значение которых для нас далеко не ясно.

*О иоде* см. В. Вернадский. Опыт описательной минералогии, I. Пг., 1914 [Избр. соч., II, 1955, с. 473]; W. Vernadsky, La géochimie, P., 1924 [Избр. соч., I, 1954].

Выделение свободного иода идет, по-видимому, в большом масштабе в биосфере, главным образом в областях водных бассейнов, где он собирается в прибрежных организмах. Новые работы подтвердили и указанное раньше Шатеном (A. Chatin, 1850) необычайное рассеяние иода во всей земной материи и нахождение его в самородном состоянии. Иод находится в рассеянном виде во всех минералах и в горных породах подобно радиоактивным элементам. В прозрачных кальцитах, кварцах, по Фелленбергу и его сотрудникам, содержатся его подмеси в  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ %. Его выделяют постоянно в свободном состоянии многие морские водоросли, которые собирают его из рассеянного состояния. Из новых работ см. T. Fellenberg, Biochem. Zschr., 139, B., 1923, с. 371 и сл.; 154, B., 1924, с. 129 и сл.; T. Fellenberg et G. Lunde, Norsk geol. Tidsskrift., 9, Ch., 1926, с. 60.

#### ПРИМЕЧАНИЯ, ИСПРАВЛЕНИЯ И ДОПОЛНЕНИЯ

§ 32. В основу делений земной коры на оболочки мы ставим свойства вещества – «независимые переменные», которые наблюдаются в земной коре и которые могут характеризовать устойчивые динамические равновесия ее физических или химических процессов. Гиббс останавливался в своей теории, в связи с изучаемыми им процессами, на температуре, на давлении, на химическом составе, на фазе веществ, участвующих в равновесии. Изучая эти проявления вещества в земной коре, можно видеть, что они располагаются и меняются в ней *послойно*. Соответственно этому, в зависимости от того, какое независимое переменное мы изучаем, мы имеем в ней послойно чередующиеся оболочки: *термические* (по температуре), *динамические* (по давлению), *химические и фазовые*. Мы соединяем вместе термические и динамические оболочки, предполагая, что ход их изменения одинаков и направлен в одну сторону. Обычно мы думаем, что температура увеличивается по мере увеличения давления (и обратно). По-видимому, это не так. Для газовой оболочки мы знаем, что первый ее максимум (небольшой, ниже 0° C) лежит вблизи границы тропосферы и стратосферы. Возможно, что другой максимум находится на верхней границе стратосферы, где Линдеман (1926) допускает температуру в 300° C (абс.). На вероятие здесь более высокой температуры, чем внизу, есть ряд серьезных косвенных указаний. Возможно, что температура понижается глубже земной коры. Правильно будет разделять термические и динамические оболочки.

Два других независимых переменных – радиации (лучистые состояния) и формы нахождения элементов (состояния атомов?) – дают *лучистые и парагенетические* оболочки (см. следующую таблицу):

<sup>1</sup> О графите в Финляндии – K. Frauenfelder. Der Graphit in Finnland. Hels., 1924 (Suomi Geol. Kom.).

## Земные оболочки

I. Термодинамические оболочки	II. Фазовые оболочки	III. Химические оболочки	IV. Парагенетические оболочки	V. Лучистые оболочки
<p><i>1. Верхняя оболочка</i> Область низкого давления и низкой температуры (15–600 км) (может быть, область от 100 до 600 км представляет другую оболочку)</p>	<p><i>1. Высокая стратосфера</i> (свободная атмосфера) Разреженные газы. Твердая(?) пыль. Ионы. Электроны. – выше 80–100 км</p> <p><i>2. Стратосфера</i> Разреженные газы. Книзу переходят в обычную тропосферу (выше 10–15 км)</p>	<p><i>1. Водородная?</i> Может быть, распыленный твердый азот? выше 200 км</p> <p><i>2. Гелиевая?</i> 110–220 км</p> <p><i>3. Азотная?</i> Выше 70 км</p> <p><i>4. Азотно-кислородная (атмосфера)</i></p>	<p><i>1. Атомная оболочка</i> Область рассеянных элементов. Свободные атомы являются устойчивой формой</p> <p><i>2. Газовые молекулы?</i></p>	<p><i>1. Электронная?</i></p> <p><i>2. Короткие световые волны (ультрафиолетовые) и проникающие излучения?</i></p> <p><i>3. Световая (световая радиоактивная)</i></p>
<p><i>2. Поверхностная оболочка</i> Давления, близкие к 1 ат. Температура в пределах +50° –50° (+80 –60°?)</p>	<p><i>3. Тропосфера</i> Обычный газ</p> <p><i>4. Жидкая оболочка (гидросфера)</i></p> <p><i>5. Литосфера</i> (твердая) Характеризуется кристаллическим состоянием вещества; устойчивы коллоиды</p>	<p><i>5. Водяная</i> 0–3,5 км</p> <p><i>6. Кора выветривания.</i> Характерны: свободный кислород, вода, углекислота</p>	<p><i>3. Биосфера</i> (область жизни и коллоидов)</p>	<p><i>4. Тепловая – радиоактивность</i></p>
<p><i>3. Верхняя метаморфическая оболочка</i> (область цементации) Температура еще не достигает критической температуры воды. Давление не нарушает резко свойства твердого тела</p>	<p><i>Коллоиды в литосфере неустойчивы</i></p>	<p><i>7. Осадочная оболочка</i> Измененная древняя кора выветривания. До 5 км и больше</p>	<p><i>4. Область молекул и кристаллов</i></p>	
<p><i>4. Нижняя метаморфическая</i></p>	<p><i>6. Стекловидная?</i></p>	<p><i>8. Гранитная оболочка</i></p>	<p><i>5. Молекулы и стекло в со-</i></p>	

I. Термодинамические оболочки	II. Фазовые оболочки	III. Химические оболочки	IV. Парагенетические оболочки	V. Лучистые оболочки
<i>оболочка</i> (область анаморфизма) Температура выше критической для воды <i>5. Магмосфера?</i> Температура не достигла критического состояния для всех соединений земной коры <i>6. Барисфера?</i> Температура критическая для всех тел?	Твердое кристаллическое состояние отсутствует? Стекло проникнутое газами <i>7. Магматическая?</i> Вязкая жидкая, проникнутая газами, местами в твердой стекловатой горячей? <i>8. Газ под большим давлением?</i>	(Пара- и ортограницы) <i>9. Базальтовая?</i> <i>10. Кремнезема?</i>	<i>стоянии диссоциации?</i>	<i>5. Уменьшение (исчезновение?) радиоактивных излучений</i>

**34.** По мнению Кларка и Вашингтона (1924), состав земной коры, выраженный в таблице, по всей вероятности, отвечает ее составу не только до 16, но и до 32 км. Они пытались вычислить состав земной коры такой мощности. При таком вычислении сказалось только меньшее влияние гидросферы, что едва ли отвечает действительности. В действительности с глубиной мы наблюдаем увеличение количества, например, железа и магния, которое не выражено ими для этой толщины коры. Наибольшие уменьшения, по их исчислениям, – для кислорода ( $49,52 \rightarrow 48,08\%$ ), водорода ( $8,8 \cdot 10^{-1} \rightarrow 5,1 \cdot 10^{-1}\%$ ), наибольшие увеличения – для кремния ( $25,75 \rightarrow 26,72\%$ ) и алюминия ( $7,52 \rightarrow 7,79\%$ ).

**35.** Кларк и Вашингтон дали новые перечисления состава земной коры в 16 км мощностью. В следующей таблице их числа сопоставлены с числами таблицы, принятой мной:

Новые числа Кларка и Вашингтона, % веса	Сравнение с таблицей, % веса	Новые числа Кларка и Вашингтона, % веса	Сравнение с таблицей, % веса		
1. Кислород	49,52	–0,14	15. Сера	0,048	–0,102
2. Кремний	25,74	+0,05	16. Барий	0,047	–0,033
3. Алюминий	7,51	+0,24	17. Хром	0,033	+0,013
4. Железо	4,70	+0,54	18. Азот	0,030	–0,010
5. Кальций	3,39	+0,19	19. Фтор	0,027	–0,073
6. Натрий	2,64	+0,29	20. Цирконий	0,023	–0,007
7. Калий	2,40	+0,13	21. Никель	0,018	Та же декада
8. Магний	1,94	–0,13	22. Стронций	0,017	–0,003
9. Водород	0,88	–0,12	23. Ванадий	0,016	Та же декада
10. Титан	0,58	–0,02	24. Цериевая и иттриевая группы	0,014	+
11. Хлор	0,188	–0,012	25. Медь	0,010	То же
12. Фосфор	0,12	–0,03	26. Остальные	0,032	
13. Углерод	0,087	–0,313			
14. Марганец	0,08	–0,01			

Главные отличия связаны с исчислением кислорода, углерода, серы, железа, бария, фтора, водорода. Есть большие различия между числами Кларка и Вашингтона и моими и для более редких элементов, например, для рубидия (см. их таблицу состава массивных пород – доб. к § 36). Я не могу здесь останавливаться на этом вопросе более подробно, но мне кажется, что для углерода, серы, водорода, рубидия, бария, тория, бора, брома, индия, галлия и таллия числа Кларка и Вашингтона слишком низки и требуют иногда (например для углерода и рубидия) больших поправок. Указания их для железа, ниобия и тантала, группы редких земель заставят сделать соответствующие поправки в таблице § 35, а именно, увеличить их процентное количество (см. доб. к § 37), а для теллура уменьшить; вставить коэффициенты для никеля и ванадия.

Процент гафния (кельтия)  $n \cdot 10^{-3}\%$ .

А.Е. Ферсман (1922 и 1923) дает следующий состав земной коры по количеству атомов:

	%		%		%
O	53,81	C	0,58	Li	0,012
H	17,18	Ti	0,18	Be	0,009
Si	15,85	Cl	0,10	V	0,0068
Al	4,76	F	0,072	Cr	0,0066
Na	1,80	P	0,056	Ni	0,0058
Mg	1,67	S	0,054	Zr	0,0057
Ca	1,44	N	0,049	Sr	0,0035
Fe	1,30	Mn	0,028	Br	0,0200
K	1,04	Cu	0,02	B	0,0020

§ 36. Новая таблица среднего состава массивных пород Кларка и Вашингтона (1924) (% веса).

O	46,59	C	0,032	Co	0,001
Si	27,72	F	0,030	B	0,01
Al	8,13	Zr	0,026	Be	0,001
Fe	5,01	Ni	0,020	Mo	} каждый по $n \cdot 10^{-4}$
Ca	3,63	Sr	0,019	Rb	
Na	2,85	V	0,017	As	
K	2,60	[Cl.4]	0,015	Sn	
Mg	2,09	Cu	0,010	Br	
Ti	0,63	U	0,008	Cs, Se, Sb	} каждый по $n \cdot 10^{-5}$
P	0,13	W	0,005	Cd, Hg, J	
H	0,13	Li	0,004	Bi, Ag, Se	} каждый $n \cdot 10^{-6}$
Mn	0,10	Zn	0,004	Pt, Te, Ar	
S	0,052	(Nb, Ta)	0,003	Ir, Os	» $n \cdot 10^{-8}$
Ba	0,050	Hf	0,003	In, Ga, Tl,	} каждый $n \cdot 10^{-9}$
Cl	0,048	Th	0,002	Rh, Pd, Ru,	
				Ge	
Cr	0,037	Pb	0,002	Ra	$n \cdot 10^{-7}$

§ 37. Необходимо сделать следующие поправки в таблице:

Се – Церий перенести из V в IV декаду.

Hf – Гафний (кельтий) перенести из X в VI декаду.

Te – Теллур перенести из VIII в IX декаду.

Может быть, для фтора его процентное содержание не достигает 0,1%, но только к нему приближается. В таком случае он должен быть перенесен из III в IV декаду.

§ 39. Новая таблица Астона (*F. Aston, Nature, 116, Lond., 1925, с. 902*) и добавление его 1926 г. (в «Nature») дают следующие данные.

1. *Не найдены изотопы* (найжены веса атомов, поставленные в скобках): Н (1), Не (4), Ве (9), С (12), N (14), О (16), F (19), Na (23), Al (27), P (31), Sc (45), Ti (48), V(51), Cr (52), Mn (55), Со (59), As (75), Y (89), In (115), J (127), Cs (133), Ва (138), La (139), Pr (141), Bi (209).

Между атомным весом чистых единичных изотопов этих элементов и атомным весом их, определенным из химических соединений, существуют несогласия (+ или – по отношению к изотопу, определенному не химическим путем): Ве (+.02), N(+.01), Al(-.04), P(+.02), Sc(+.01), Ti(+.01), Mn(-.07), Со(-.03), As(-.04). Y(-.01), In(-.02), J(-.08), Cs(-.19), Ва(-.23), La(-.09), Pr(-.08).

Разъяснение этого противоречия – дело будущего. Едва ли его можно всегда (например для Ва или J) объяснить недостаточной чистотой изученного элемента.

## 2. *Найдены изотопы:*

	Ат. вес	Изотопы	Ат. число
Li	6,94	7, 6	3
B	10,82	11, 10	5
Ne	20,20	20, 22	10
Mg	24,32	24, 25, 26	12
Si	28,06	28, 29, 30	14
S	32	32, 33, 34	16
Cl	35,46	35, 37	17
Ar	39,88	40, 37	18
K	39,10	39, 41	19
Ca	40,07	40, 44	20
Fe	55,84	56, 54	26
Ni	58,68	58, 60	38
Cu	63,57	63, 65	29
Zn	65,38	64, 66, 68, 70	30
Ga	69,72	69, 71	31
Ge	72,38	74, 72, 70	32
Se	79,2	80, 78, 76, 82, 77, 74	34
Br	79,92	79, 81	35
Kr	82,92	84, 86, 82, 83, 80, 78	36
Rb	85,44	85, 87	37
Sr	87,63	88, 86	38
Zr	(91)	90, 94, 92 (96)	40
Ag	107,88	107, 109	47
Cd	112,41	114, 112, 110, 113, 114, 116, 115	48
Sn	118,70	120, 118, 116, 124, 119, 117, 122 (121)	50
Sb	121,77	121, 123	51
Te	127,5	128, 130, 126	52
Xe	130,2	129, 132, 131, 134, 136, 128, 130 (126), (124)	54
Cl	138,31	140, 142	58
Nd	144,27	142, 144, 146 (145)	60
Hg	200,6	202, 200, 199, 198, 201, 204	80

§ 43. Новые исчисления (1922 г.) состава метеоритов А.Е. Ферсмана (1923)

По весу, %				По числу атомов, %			
Fe	37,90	Na	0,56	O	49,15	Na	0,6
O	28,78	Mn	0,34	Fe	18,54	Mn	0,17
Si	14,61	Cr	0,29	Si	14,11	K	0,15
Mg	11,11	K	0,21	Mg	12,48	Cr	0,15
Ni	2,66	Co	0,21	S	1,26	P	0,10
S	1,49	P	0,12	Ni	1,23	Co	0,10
Al	1,16	C	0,01	Al	1,17	C	0,02
Ca	1,00	Ca	0,01	Ca	0,68		

§ 72. Числа Дэли для базальтов не точны. Ср. *H. Washington, Bull. Geol. Soc. Amer.*, 33, 1922, с. 797; *А. Ферсман. Химические элементы Земли и космоса, Л., 1923 (НХТИ).*

По % атомов (Ферсман, 1922):

Граниты				Перидотиты			
O	62,03	Ca	0,75	O	57,35	Al	2,08
Si	23,76	Mg	0,49	Si	15,19	Na	0,43
Al	5,93	Ti	0,10	Mg	14,94	K	0,33
Na	2,17	P	0,07	H	4,12	Ti	0,23
K	1,77	Mn	0,04	Fe	2,93	Mn	0,06
H	1,77	Ba	0,01	Ca	2,32	P	0,04
Fe	0,89						

§ 78. Вопрос о нахождении ювенильных минералов неясен. Мы не знаем твердых ювенильных минералов. По условиям строения земной коры в биосферу могут попадать только газы и жидкости (легко перегоняемые, как вода) из областей ниже метаморфической оболочки. Об этом см. ниже главу о *природной воде*<sup>1</sup>. В сущности, мы не можем отличать минералы, вещество которых пришло в биосферу из нижней метаморфической оболочки или из магмосферы. Само существование магмосферы является (см. доб. к § 32, таблица) не доказанным. Таким образом, во всем моем изложении *фреатическим* будет называться минерал, или образовавшийся значительно ниже кислородной поверхности (вне биосферы), или вещество которого принесено в своей преобладающей части из верхней метаморфической оболочки. Примером первых являются *нефти* – жидкие углеводороды, связанные с жизнью, но образованные вне биосферы. Примером вторых – вулканические *минералы*, образовавшиеся при воздействии биосферы, но главная масса их вещества происходит из верхней метаморфической оболочки. Очень вероятно, что минералы глубинных пород – абиссальных – происходят из нижней метаморфической оболочки (например, платина или осмий – иридий), отсюда же идет вода некоторых горячих источников (перегранные пары?) (см. ниже *природная вода*), газы, как азот. Мне кажется, здесь не исключена возможность их генезиса из областей, где отсутствует жидкая вода, т.е. из областей магматических. Эти все образования я буду называть *ювенильными*. См. доб. к § 164.

<sup>1</sup> [См. второй полутом IV тома.]

§ 88. Сейчас понимание батолитов начинает уточняться. Часть их (например, Броккен на Гарде) должна быть отнесена к массивным листам, может быть отделившимся от батолитов, может быть с ними не связанным. Очень возможно, что точный критический анализ батолитов по мере их большего изучения приведет и для других к такому же результату. См. *H. Cloos, Das Batholitenproblem, В., 1923.*

Может быть, правильное называть батолитами большие массивы апогиссальных пород, не делая никаких дальнейших предположений.

§ 89. Лакколиты наиболее часты в гипабиссальных породах.

§ 90. Массивы и штоки относятся главным образом к гипабиссальным породам.

§ 101. Вода, являющаяся химической средой, в которой образуются минералы жил, не имеет ничего общего с той водой (вадозной или фреатической), которую мы наблюдаем в пустотах и трещинах вблизи биосферы. По-видимому, все жильные минералы образовались на глубинах больших, чем 1–1,5 км.

§ 107. Жилы связаны главным образом с гипабиссальными массивными породами (М. Усов, 1925).

§ 110. Едва ли правильно делать заключения о жильных минералах из изучения *рудных вод*. Это воды *вадозные*; по-видимому, создание культурное. В девственной природе их нет (см. ниже *рудные воды*). Минералы жил всегда выделялись из терм, очевидно несравнимых с теми горячими источниками, которые выходят в биосферу. Они находились под сильным давлением и были более соленые.

Книзу в глубоких горизонтах минеральных жил, еще не остановившихся в своем изменении, насыщенные сернистые растворы (рассолы) переходят, согласно некоторым теориям (например, Сперра, 1924), в магматические расплавы (при застывании образуются «жильные породы»).

§ 115 и сл. В последнее время вышел ряд работ о пегматитовых жилах, сильно уточнивших наше их понимание. Особенно важны работы А. Дакруа и А. Ферсмана (см. литературу § 123). Можно различать, и мы будем это делать в дальнейшем изложении, различные стадии застывания жил, различать их части (и соответственные минералы), выделившиеся при разных температурах. Очень ярко выявились изменения, происходящие в минералах пегматитовых жил после их образования под влиянием позднейших выделений пегматитовой магмы. Пегматитовые магмы оказывают, в определенных стадиях своей истории, большое влияние на окружающую породу, и вещество этой породы принимает участие в создании тела жилы и ее минералов [контактовые и магматические пегматиты А.Е. Ферсмана (1925)]. Этим путем получают переходы от пегматитовых жил к контактам (§ 127 и сл.), причем в некоторых случаях магматический характер образования жилы стирается, и мы переходим к ярким проявлениям гидротермального процесса, т.е. к выделению вещества из горячих водных растворов. Эти явления характерны для позднейших стадий застывания жилы, а по Шаллеру (W. Shaller, 1925), – для литиевых минералов пегматитов.

§ 150. Различия нахождения минералов в плотных массивных вулканических и плутонических породах являются характерными для многих из них. Это наиболее ярко выражается в разработанной петрографами *структуре горных пород*. Таковы зернистые структуры, например, в гранитах, кристаллобластические – в метаморфических породах. В этом последнем случае нет последовательности в выделении минералов: все они выделяются одновременно, дают включения друг в друга – образуется как бы особое решетчатое строение.

§ 164. Минералы, которые мы имеем в своем распоряжении в биосфере, в огромном большинстве образовались вне ее пределов. Так, например, самородное золото, связанное с новейшими третичными породами, образовалось на глубинах от поверхности не меньших, чем 300 м. Представляется несомненным, что мы встречаем в биосфере минералы, которые образовались на глубинах, идущих по крайней мере до 3–4 км. Эту мозаичность окружающей нас косной природы – с точки зрения ге-

нетической – мы должны всегда иметь в виду. Ближайшей задачей является дать ее точную картину.

§ 168. Есть несомненная общая последовательность в образовании минералов, связанная с историей магматических застывающих масс земной коры, с выделением из них жильных и других образований. Так, Сперр (J. Spurr, 1912–1923) дает такую последовательность (в порядке понижения температуры) выделения минералов разных элементов и образования разных минеральных тел. Основные черты этой последовательности были найдены уже давно и были ясны, например, Эли де Бомону (1844):

Минеральное тело

A. Пегматитовые жилы	Sn, Mo, W	}	Крупнозернистые массивные породы
B. Большие кварцевые жилы	Au		
C. Медно-пиритовые жилы	Cu	}	Более мелкозернистые породы и крупнопорфировые интрузивы
D. Содержащий Ag пирит и Au арсенопирит	Au, Ag		
E. Сфалеритовые жилы Zn		}	Тонкозернистые порфировые породы. Иногда непосредственно прилегающие породы отсутствуют
F. Галенитовые (часто Ag) жилы	Pb		
G. Жилы блеклых и сульфосурьмянных руд	Ag		

В этой таблице глубина застывания породы принята во внимание лишь отчасти.

§ 170. Необходимо не упускать из виду коренное различие в проявлении симметрии в кристаллическом: веществе. Надо не забывать, что старое деление кристаллов на 32 класса отнюдь не может быть заменено более дробным делением на правильно распределенные точки в кристаллическом пространстве. Эти более дробные деления не являются более глубоким проникновением в строение кристаллов, – они лишь указывают *другую сторону явления*.

Выделение 32 классов основано на выделении симметрии однородных *конечных* фигур, отвечающих кристаллическому строению вещества. Мы видим теперь, что эти классы отвечают 32 возможным случаям *симметрии атомов*, симметрии *атомных полей*.

Более дробные явления отвечают бесконечным – не ограниченным – системам точек, в которых только при этом условии безграничности проявляются новые элементы симметрии. Они дают нам понятие о возможных случаях правильного распределения в пространстве различных конечных атомных полей. Ими строится кристаллическая *среда*, которая может мыслиться безграничной.

§ 171. Существование внутриатомных группировок (*лептилов*, по определению Ринне) становится все более вероятным – между прочим, например, для  $PtCl_6$  в  $K_2PtCl_6$ . Очень возможно, что такие легкие атомы, как атомы водорода, вообще не имеют устойчивого постоянного положения (Эвальд, 1925).

Одним из выводов исследования кристаллов в X-свете является выяснение строения их из мелких дисперсных частиц, размеры которых приблизительно порядка  $10^{-4}$  см. Эти частицы расположены почти параллельно. Благодаря этому лучшие многогранники дают отклонения от идеальных величин: лучшие кристаллы алмаза – до 2 минут, лучшие кристаллы каменной соли – до 15 минут (К. Марк, 1925). Мы подходим, с другой стороны, к представлениям о кристаллах минералов, выраженным М. Ерофеевым (1870) в его теории «скупчивания», установленной им для турмалина. М. Ерофеев изучал частью большие отклонения, но он ясно сознавал, что неделимые «кучи» почти параллельных кристалликов могут быть любой малой величины.

Представления Ерофеева заслуживают сейчас внимания, так как явления скучивания в строении кристаллов минералов связаны с условиями образования минералов; они закономерны и требуют изучения. К ним пытались вернуться и на них обращали внимание одно время другие русские минералоги С.Ф. Глинка (1889) и А.Н. Карножицкий (1891), но позже они опять были забыты. Я думаю, что сейчас пришло их время.

Работы *М. Ерофеева*: Кристаллические и кристаллооптические исследования турмалинов, СПб., 1870; Посмертные заметки (изд. Е. Романовским), «Записки С.-Петербургского Минерал. об-ва», 30, СПб., 1893, с. 343.

*С. Глинка*. Альбиты русских месторождений, СПб., 1889 (то же в Горн. журн.).

*А. Карножицкий*. Записки Мин. об-ва, 26, СПб., 1891, с. 236; Вестн. естеств., 2, СПб., 1891.

§ 175. Кроме водных растворов и отчасти углеводородов, остальные жидкости играют очень малую роль в минералогии. Однако значение водных растворов столь велико, что познание жидкостей и их законов является для минералога в высшей степени важным.

О растворах см. *П. Вальден*, Теории растворов, Пг., 1921 (НХТИ). Для жидкостей см. *В. Кистяковский*. Прикладная физическая химия, I, Л., 1926. Для общих сводок о жидкостях и газах см. большие новые физики, например: *Handbuch d. Physik*, изд. *H. Geiger u. K. Scheel*.

§ 176. Для решения вопросов химического состава природных тел большое значение должны иметь представления о химических соединениях, разрабатываемые в глубоком охвате в последние годы академиком Н.С. Курнаковым (литературу см. в § 181).

Они устанавливают прочную теоретическую основу некоторым эмпирически достигнутым обобщениям минералогии.

Н.С. Курнаков ясно доказывает, что и среди продуктов наших химических опытов, как это давно выявилось для минералога при изучении минералов, твердые тела в подавляющем количестве состоят из неопределенных химических соединений – соединений переменного состава, главным образом твердых растворов. Это является следствием законов равновесий «состав – свойство» и должно рассматриваться как очень общее проявление вещества.

Определенные твердые химические соединения – сингулярные точки Н.С. Курнакова – являются частным случаем и теряются в общей массе других соединений.

Мы должны принять целиком глубокий анализ химического соединения, сделанный Н.С. Курнаковым, и можем положить его в основу толкования химического состава минералов. Ибо он почти вполне отвечает эмпирическим обобщениям минералогов. Несомненно, достижения физико-химического анализа в той форме и в том обосновании, какие им придал Н.С. Курнаков, должны играть в минералогии роль не меньшую, чем в химии. Мы будем встречаться с ними на каждом шагу при изучении бинарных и более сложных минералов.

Но при этом нет надобности сколько-нибудь значительно менять классификацию типов соединений, данную в § 180. Она в общем получает рациональное основание и в некоторых частях своих имеет все еще более широкую базу, чем физико-химический анализ в своем современном развитии.

Минералога интересует классификация многих химических соединений переменного состава, которая еще не сделана химиками. Н.С. Курнаков указывает среди их типов «твердые растворы» и «бертоллиды». Последние в той форме, в которой они являются в поверхностях Курнакова, до сих пор с полной точностью не констатированы в минералах, хотя едва ли можно сомневаться, что их аналоги найдутся среди металлических минералов. Соединять с ними цеолиты и другие силикаты нет оснований.

В изученных случаях физико-химического анализа отсутствуют некоторые «свойства», которые играют первостепенную роль в минералогии.

Таковы прежде всего «свойства» *пространственных решеток*, которые могут быть поставлены наряду с термическими, с проявлениями вязкости, электропроводности: это проявление векториальной кристаллической энергии, которая играет такую важную роль в химии минералов и на основании которой выделены и изоморфные смеси, и диссоциационные системы. Свойства пространственных решеток сейчас не приняты во внимание в физико-химическом анализе.

Блестящий анализ пространства и вещества, сделанный Н.С. Курнаковым, указавшим на глубокую аналогию их проявлений их свойств, выдвинувшим их неразделимость в том реальном мире, который изучает натуралист, является неполным по сравнению с этим миром. Абстрактное вещество физика и философа заменено в концепциях Курнакова реальным веществом химика, *но идеальное пространство геометра не связано с реальным пространством натуралиста*; оно мыслится изотропным, однородным, тогда как пространство, в котором мы живем, и особенно то, которое проявляется в твердой среде, обладает строением, изучаемым нами в явлениях симметрии.

В твердых химических соединениях – определенных и неопределенных – явления симметрии выступают на первый план и ярко выражены в пространственных решетках. Они оставлены в стороне современным физико-химическим анализом.

§ 177. Коллоидальные системы могут быть введены, по крайней мере в некоторых из своих проявлений, в область физико-химического анализа. Свойством изучаемой в нем системы «состав – свойство» будут проявления поверхностной кристаллической энергии. Это не сделано.

При изучении коллоидальных систем удобно внести представление о *дисперсности*, введенное П.В. фон Веймарном. Дисперсностью мы будем называть степень измельчения мицелл – частиц, индивидуальность которых может быть установлена в коллоидальном теле. В коллоидальных телах эта величина колеблется в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  см. Для величин молекул, существование которых мы наблюдаем в истинных растворах, мы должны принимать порядок меньший  $1 \cdot 10^{-6}$  см, для коллоидальных растворов порядок меньший  $1 \cdot 10^{-4}$  см и для грубых дисперсий фон Веймарна порядок больший  $1 \cdot 10^{-4}$  см, – это тонкие механические смеси, тогда как коллоиды (дисперсные системы в узком понимании – дисперсоиды фон Веймарна) относятся к физическим смесям – § 180.

*Золи* являются средой, в которой преобладает жидкость (дисперсионная среда) над частицами (мицеллами), размеры которых меньше  $1 \cdot 10^{-4}$  см. *Гели* (студни) представляют обратный случай: преобладание твердых мицелл этих размеров над жидкостью.

В земной коре дисперсионной средой являются обычно водные растворы, реже углеводороды.

§ 180. Принимая в основу химии минералов достижения физико-химического анализа (см. доб. к § 176), нет надобности, менять данную в этом параграфе схему типов твердых минералов.

Таблица примет вид:

#### I. Химические соединения

1. Определенные химические соединения (сингулярные точки).
2. Неопределенные химические соединения (соединения переменного состава; растворы).
  - а) Изоморфные смеси.
  - б) Диссоциационные системы.
  - в) Твердые растворы.
  - г) Бертоллиды.

Подразделения соединений переменного состава не охватывают всех минералов – выделены только группы, более изученные.

Все остальные соединены в группу твердых растворов; подразделения связаны с характером пространственных решеток:

1. *Изоморфные смеси* – пространственные решетки одного кристаллического класса; растворы твердых тел в твердых телах.

2. *Диссоциационные системы* – пространственные решетки находятся в теснейшей связи с окружающей средой; часть атомов, улавливаемая пространственной решеткой, уходит и входит в нее в зависимости от окружающей среды. В газообразной внешней среде это будут атомы газообразных тел, в жидкой – газов и жидкостей. Пространственная решетка почти всегда – изоморфная смесь.

3. *Твердые растворы*. Может быть, следовало бы ограничить это понятие и принимать во внимание только жидкости и газы, растворенные в пространственной решетке, но не зависящие от ее состава. Таким растворенным телом часто является вода, например в бастите [пространственная решетка –  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ]. Пространственная решетка в твердых растворах неизменна.

4. *Бертоллиды?* – растворы, связанные с резким изменением самой пространственной решетки. Таков, например, пирротин  $\text{FeS} + n\text{S}$ .

По-видимому, коллоиды должны будут войти в группу химических соединений переменного состава; таковы, например, *стекла*.

Те же поверхности «состав – свойства» должны быть приложимы для дисперсных систем, близких в своих мицеллах к  $10^{-6}$  см.

§ 191. Работа Г. Гримма (1923–1924) указывает на значение *строения атома* в образовании изоморфных смесей; так, например, К (тип аргона) и Na (тип неона) дают ограниченные смешения. То же самое К (тип аргона) и Cu (тип триады Fe–Co–Ni). Гримм дает общее правило, связанное с «размерами» атома: полное смешение происходит в тех случаях, когда при одновременном замещении катиона и аниона не происходит заметного изменения размеров пространственной решетки. Так, NaJ ( $a = 6,46 \cdot 10^{-8}$  см) смешивается с RbCl ( $a = 6,57 \cdot 10^{-8}$  см), тогда как RbCl ( $a = 6,57 \cdot 10^{-8}$  см) и NaCl ( $a = 5,49 \cdot 10^{-8}$  см) или NaJ ( $a = 6,46 \cdot 10^{-8}$  см) и RbJ ( $a = 7,33 \cdot 10^{-8}$  см) не дают изоморфных смесей.

§ 212. Явления срастания разных минералов только начинают охватываться нашими научными схемами. Становится очевидным, что новые работы над изоморфными смесями окажут здесь большое влияние. Здесь мы тоже должны подойти к свойствам атомов.

§ 221. Физико-химический анализ дает возможность выделять индивиды для минералов переменного состава. См. об этом применении: *А. Болдырев*, Курс описательной минералогии, I, Л., 1926, с. 83. Этим путем выделяются виды и, может быть, более правильно, чем это делается сейчас. В действительности минералогии эмпирически придерживались тех же рамок. Может быть, удобно принимать для этого, и количественные пределы, предлагаемые Болдыревым, например для минерала из двух компонентов А и В получается три вида:

А (0–25% В)

АВ (25–75% В)

В (0–25% А)

Для минерала из трех компонентов А–В–С получается семь видов, причем к «чистым» А, В и С будут относиться такие А, В или С, в которых процент других компонентов не превышает 25–33%, для бинарных, например АВ, те, в которых этот процент не превышает 17% С и т.д.

Разности таких видов должны выделяться эмпирически, и процент нового компонента, в них входящего, может быть мал.

§ 240. Чрезвычайно характерна – в связи с биохимическим и поверхностным происхождением свободного кислорода – его огромная роль в термическом и химическом режиме земной коры и в создании живого вещества. Стало общим местом указание на значение окислительных процессов, происходящих при его участии. Но это значение выявляется сейчас в новых, раньше не замечавшихся формах. Все вещество, попадающее на земную поверхность из более глубоких слоев земной коры, немедленно входит в реакцию со свободным кислородом, жадно его поглощает. Таким поглощающим свободный кислород аппаратом являются все воды, поднимающиеся снизу. Каждый минеральный источник или артезианская скважина является ярким поглотителем свободного кислорода, который быстро растворяется в ней и меняет ее свойства. Скорость этого процесса нам не известна, и ее изучение представляет большой интерес с точки зрения динамики биосферы. Массы свободного кислорода, этим путем ежедневно поглощаемые на поверхности нашей планеты, должны исчисляться сотнями тысяч тонн. Не меньшее суточное поглощение кислорода производят живые организмы. Каждое вулканическое извержение и длительные, ему отвечающие, явления, как, например, фумарольные, являются интенсивными поглотителями кислорода.

Работы американских исследователей Джапарда, Дзя и др. выяснили в последнее время, что кислород атмосферы жадно поглощается лавой, что он дает начало в ней огромному количеству соединений и на несколько сот градусов повышает ее температуру, которая вследствие этих явлений сгорания в биосфере выше, чем в глубоких слоях, откуда подымается лава на земную поверхность.

§ 267. Огромно количество истирающегося железа в житейском обиходе. По П. Вальдену (P. Walden, 1924), при трении (рельсы, машины) истирается не менее  $n \cdot 10^6$  т в год, т.е. заметная часть добычи железа.

Рост мировой добычи чугуна, по П. Вальдену (1924):

Годы	
1500	$0,05 \cdot 10^6$ т
1700	$0,1 \cdot 10^6$ »
1800	$0,8 \cdot 10^6$ »
1900	$41,9 \cdot 10^6$ »
1923	$130 \cdot 10^6$ »

В Европе железо появилось в IX, может быть в X веке до н.э.

§ 271. Для платины и платиновых металлов имеет значение вычисление не весовых, а атомных процентов, так как атомы их сильно отличаются по весу. При таком перечислении можно видеть, что максимальное количество железа в платине очень приближается к половине атомов природной платины. Для ферроплатины (заключающей не только платину, но и медь и другие металлы) весовое количество железа достигает, по анализам, 21% Fe. Ферроплатина (чистая), содержащая 22,2% Fe, отвечает равному количеству атомов железа и платины. Как будто бы, такого рода смесь является пределом смешения, т.е. есть определенное *соединение* PtFe.

§ 289. Есть формы тонкого выделения серебра в физических смесях. Таков, по Ван дер Веену (1925), *штротмейерит* – тонкая смесь (при больших увеличениях) самородного серебра и ковеллина (CuS). Очевидно, это вторичное распадение (Cu, Ag)<sub>2</sub>S, неустойчивого вне условий его образования.

Сурьма встречается в самородном серебре очень часто. По-видимому, всегда в виде дискразита (R. Van der Veen, 1925).

§ 290. Об аллотропии золота и серебра см. сводку: J. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic chemistry, 3, Lond., 1923.

§ 291. Величина пылинок золота  $2-5 \cdot 10^{-4}$  см (например, золото из Гвианы) приближается к величине дисперсных коллоидальных частиц. Такие мелкие частицы золота наблюдаются в лимоните железных шапок, каолине и т.п.

Есть самородки – в россыпях Марторога в Борнео, – указывающие на происхождение их из коллоидальных гелей. Их структура коллоидальная – они содержат Hg, Pt, Ir, Os (R. Van der Veen, 1925).

§ 292. Ван дер Веен (1925) объясняет проволочные формы серебра из Конгсберга как формы изменения гелей. Вопрос требует исследования.

Есть указания на существование полиморфной разности серебра с точкой перехода в  $120^\circ$  (Jänneske, 1915).

§ 351. Новые данные о строении кристаллов мышьяка, сурьмы и висмута – в другой постановке [A. Bradley, Phil. Mag., (6), 47, 1924, с. 657]:

Ближайшие атомы ( $e_{min}$ ):	As	2,51 Å
	Sb	2,87 Å
	Bi	3,11 Å
Элементарный параллелепипед $a =$	As	5,60 Å
	Sb	6,20 Å
	Bi	6,56 Å

---

---

# ЗЕМНЫЕ СИЛИКАТЫ, АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

## ВВЕДЕНИЕ\*

1. Изучение природных силикатов и алюмосиликатов далеко выводит нас за пределы минералогии.

Тела эти должны глубоко интересовать всякого геолога, петрографа прежде всего, но не только петрографа. Петрограф знает, что вне биосферы петрогенез всецело основан на физико-химических свойствах силикатов и алюмосиликатов. Петрография массивных и кристаллически слоистых пород всецело с ним связана. Всякое значительное изменение наших знаний о силикатах и об алюмосиликатах резко сказывается в понимании основных петрографических представлений.

Больше того. Силикаты и алюмосиликаты почти всецело строят ту твердую среду, которая господствует *за пределами биосферы*. Но и для биосферы они являются ее основным скелетом, той твердой средой, в которой развивается жизнь во всем ее разнообразии, из которой жизнь черпает нужные ей элементы и в которой вмещаются проникнутые жизнью и газами природные водные растворы. В биосфере – в верхней земной оболочке – минералы этой группы господствуют, отвечают больше 7–8 десятым ее массы; здесь с ними генетически связаны (являются прямыми или косвенными продуктами определяемых ими неоднородных физико-химических равновесий) все другие виды минералов; к ним корнями и основаниями своими сводятся все миграции органогенных элементов, вызываемые жизнью.

За пределами биосферы и уже в нижних ее пределах, в земной коре, т.е. до глубины 60 км от уровня геоида (может быть 100 км), масса этих минералов быстро увеличивается и в конце концов становится подавляющей – строит практически *все вещество литосферы*, охватывает *всю планету*, так как лишь в биосфере собраны жидкие массы гидросферы – геохимической области, бедной кремнием и алюминием.

Геофизические данные заставляют думать<sup>1</sup>, что во всяком случае до 1200 км продолжается господство этих минералов, проявления свойств которых в этих областях высоких давлений, исчисляемых многими десятками и сотнями тысяч атмосфер, нам не известны, но температура в этих областях

---

\* Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги: Из лекций в Московском университете В.И. Вернадского, изданных в 1910–1912 гг. 4-е изд. М.; Л., 1937.

<sup>1</sup> Наряду с геофизическими данными учитывается характер метеоритов, принимаемых за осколки планеты. По-видимому, среди них есть горные массивные породы, указывающие на условия, аналогичные Земле. Поскольку это не противоречит географическим данным, можно этим представлением пользоваться.

не достигает тех пределов, которые бы разлагали алюмокремневые и кремневые химические комплексы<sup>1</sup>. Взятая в целом силикатовая и алюмосиликатовая масса этих областей, не отвечая свойствам их минералов, проявляемых в биосфере, где мы живем, состоит все же из минералов, частью нам не известных, этой группы. Мы не имеем здесь магмы, расплавленной и проникнутой газами, характерной для некоторых участков земной коры. Вероятно, до 2900–3000 км от уровня геоида планета нацело, фактически, состоит из этой группы минералов, и только глубже допустимо представление о заметном содержании металлических бескислородных тел – металлических сплавов, сернистых, фосфористых, углеродистых и других металлов. Среди элементов выступают железо и никель наряду с O, Si и Al.

Недавно (1925 г.) Г. Вашингтон, исходя из этих представлений, учитывая количество минералов этой группы для всей массы *земного шара*, приходил к заключению, что они составляют 63% всей массы планеты. Это число кажется преуменьшенным, но не преувеличенным<sup>2</sup>.

При современном состоянии наших знаний можно выставить рабочую гипотезу, что планета наша в первом приближении состоит из минералов группы силикатов и алюмосиликатов (и их аналогов). Свойства – физические, химические и механические – этих минералов определяют в первом приближении свойства всего земного вещества, вещества нашей планеты.

Это вещество до глубины 30–40 км, в преобладающей части для этих минералов, находится в кристаллически-твердом состоянии; глубже, до пределов земной коры 60–100 км, пластическое горячее стекло господствует.

Физическое состояние более глубоких частей нам конкретно неясно. Весь земной шар выявляется как упругое *твердое тело*.

Очевидно поэтому, насколько важно для геолога, особенно для геофизика, возможно тщательное и точное физическое и химическое исследование этой группы минералов.

2. Это исследование, можно сказать, только что начинается. Систематически оно никогда не было произведено. Основные физические свойства этой группы минералов полно и-точно неизвестны.

Из физических свойств особенно важно тщательно изучить свойства этих минералов при больших давлениях и при больших температурах. Физика высоких давлений находится *in statu nascendi*; мы едва перешли за пределы всесторонних давлений в 20 000 мегабар на 1 см<sup>2</sup> – пустяки по сравнению с тем, что дает нам изучение окружающей природы.

Свойства силикатов и алюмосиликатов в этой среде, чуждой биосфере, можно сказать, неизвестны, а между тем натуралист не может не обра-

<sup>1</sup> Можно думать, что очень большие давления будут действовать аналогично высоким температурам, но, к сожалению, никакого опытного материала у нас нет. Наблюдения недостаточно точно установлены. Можно думать, что как каолиновое ядро разлагается и в чистом виде и в соединении (750–1400°), так же будет разлагаться оно при обыкновенной температуре, но при высоких давлениях (несколько тысяч – больше 10 000 ат?). Вероятно, устойчивость химических структур силикатов и алюмосиликатов по отношению к давлению исключительно велика.

<sup>2</sup> Во всех этих расчетах не приняты во внимание тектиты. Они увеличили бы значение алюмосиликатов.

щать внимания на одно обстоятельство, которое указывает, что *эти свойства должны быть особенными*.

Резкое преобладание одного или немногих природных соединений из миллионов бесчисленных возможных для данных элементов их комбинаций должно иметь причину, оно не является случайностью. Оно явно обусловлено, прежде всего, их химическим составом и, во-вторых, их физическим состоянием, которое тоже может быть сведено к химическому составу, в конце концов к пространственному распределению атомов, которое мы представляем или в молекуле, или в кристалле. Кристалл сводится к пространственной решетке, молекула (газа или жидкости) – к осколку этой решетки<sup>1</sup>.

Наиболее распространенными в природе, в данном случае на нашей планете, будут те соединения, которые имеют наиболее устойчивые системы распределения своих атомов в условиях своего образования, в ходе земных химических реакций, в разных термодинамических оболочках, существующих на нашей планете, т.е. определяющих ее организованность<sup>2</sup>.

Можно думать, что особенность земных, обычных, наиболее распространенных соединений может идти очень далеко и выявлять химически и физически чрезвычайно своеобразные тела. Эта особенность сама по себе должна давать, – если бы мы могли охватить все земные оболочки или когда мы их охватим, – более полное представление об основных свойствах всех соединений, чем сейчас может дать наш опыт, ибо термодинамические и химические поля планеты несравненно превышают мощь наших лабораторий.

Уже по одному этому резко господствующие природные соединения – минералы – должны привлекать особое внимание физика и химика и ставят перед ними ряд основных проблем в исключительно удобной для изучения форме.

Для силикатов и для алюмосиликатов, судя по огромному термодинамическому полю, особенно по отношению давлений, в котором они представляются нам господствующими, надо думать, что устойчивость их химических структур в огромных интервалах давления будет являться их характерным признаком, резко отличающим их от других тел, на Земле создающихся.

**3.** На конкретном примере одной такой исключительно распространенной группы минералов – группы природных вод, может быть, ярче всего можно представить себе, о чем идет речь.

Группа природных вод по количеству и по разнообразию минералов, ее составляющих, может сравниться с группой природных силикатов и алюмосиликатов. Мы имеем их многие сотни минералов в обоих случаях<sup>3</sup>.

Природные воды являются минеральными видами, которые характеризуются одним и тем же растворителем формулы  $H_2O$ ; это природные водные растворы.

Исследование свойств химически чистого окисла водорода –  $H_2O$  – показывает, что он по своим физическим и химическим свойствам стоит совсем

<sup>1</sup> Аморфные, коллоидальные, стеклообразные соединения, очевидно, входят в эти выражения явлений.

<sup>2</sup> Об организованности см. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, I, 2-е изд., Л., 1935 [Биогеохимические очерки, 1940, М.–Л., с. 249].

<sup>3</sup> О группе природных вод см. *В. Вернадский*. История природных вод, I, Л., 1933–1936.

одиноко среди всех химических соединений, нам известных, – среди сотен тысяч химических тел, природных и искусственных. Для того чтобы стала ясной его единичность – резкая особенность, достаточно указать, что ближайшим ему химическим телом будет *аммиак*<sup>1</sup>. Этот вывод Л. Гендерсона заслуживает серьезного внимания, особенно если иметь в виду то значение, которое вода имеет в живом веществе нашей планеты<sup>2</sup>.

Мы не знаем причины существования таких обособленно стоящих молекул и кристаллов, как молекулы воды (или аммиака), но мы знаем то огромное значение, какое имело в истории физики и особенно химии тщательное изучение этих господствующих<sup>3</sup>, обычных тел. Научное изучение воды и аммиака, их свойств, создало целые отделы химии и физики и поставило, как видно из их истории, величайшие научные проблемы.

Хотя мы не знаем точно причины такого исключительного преобладания немногих или единичных природных соединений, но мы знаем, где ее надо искать и где ее ищут. Надо ее искать в *атомном их составе*.

4. Я позволю себе еще одно историческое отступление, где еще, может быть, более ясно выявляется важность пути научного изучения физических и химических свойств *господствующих природных соединений* для физики и для химии. Именно этим путем создалась одна из основных химических дисциплин, находящаяся сейчас, уже столетие, в непрерывном росте, – *органическая химия*. Она вышла из изучения природных органических соединений, из изучения господствующих органических соединений, создаваемых живыми организмами.

В отличие от минералов, природных соединений, создаваемых вне живых организмов (хотя бы иногда биохимически), природные органические соединения, строящие тела организмов, поражают своим разнообразием. Вместо немногих тысяч минералов нам уже известны сотни тысяч органических тел – соединений углерода, водорода, кислорода, азота главным образом, и мы знаем, что число их должно быть выражено миллионами. В природе – в живом веществе Земли – существуют многие миллионы их видов.

И здесь начали с изучения наиболее распространенных соединений – белков, углеводов, жиров, спиртов, углеводородов. Несмотря на то, что синтез в органической химии охватил и создал группы соединений, неизвестных в природе, все же до сих пор непрерывно природные соединения вскрывают новые неожиданные пути исследования и новые свойства углеродсодержащих молекул.

Выяснение структурных формул распределения атомов, сперва на плоскости, потом в пространстве, является и здесь основным методом исследования и выражения химии этих соединений и их свойств.

---

<sup>1</sup> С этой точки зрения очень интересно, что в холодных планетах, на Юпитере, Сатурне, Уране, Нептуне, аммиак, по-видимому, играет ту роль, которую на нашей планете играет вода.

<sup>2</sup> Связь воды с жизнью ярко передается в кратком и метком афоризме оригинального французского исследователя Р. Дюбуа, который я часто привожу: «Жизнь есть одухотворенная вода».

<sup>3</sup> Господствующим я буду называть соединение или группу соединений, которые непрерывно создаются в природных процессах. Непрерывность их синтеза является их характерной чертой. Они могут при этом собираться (например, силикаты, вода) или же немедленно разрушаться и переходить в другие соединения (например, аммиак).

5. Только по тому же пути можно идти и в охвате химии кремния и алюминия. Химия этих элементов находится сейчас на поворотном пути. Природные силикаты и алюмосиликаты, химическая структура которых в значительной части неясна, по разнообразию функций и по сложности строения, даже по числу, являются главным содержанием этих глав химии.

Их изучение должно сейчас обратить на себя действенное внимание не только минералогов, но и химиков и физиков.

Научная атмосфера в этой области сейчас чрезвычайно этому благоприятна: время здесь пришло для мощного научного движения. Мы увидим, что особенно в нашей стране существуют для этого благоприятные условия.

Две большие проблемы, переплетаясь и связываясь, стоят здесь перед нами: одна только что указанная – *химическая структура кремния и алюминия*; другая – общий вопрос о *физических состояниях химических соединений*. Я указал уже на ту форму, в которой этот вопрос здесь перед нами стоит: выявление свойств силикатов и алюмосиликатов при больших давлениях, превышающих 30 000 мегабар на 1 см<sup>2</sup> при температурах, реально существующих в нашей планете, от 100 до 2000°.

Опыт здесь применен пока быть не может, так как техника наших лабораторий не дает сейчас возможности получения – в удобных условиях – таких больших давлений. Но существование минералов этой группы, да еще их господствующее положение в земных глубинах больших давлений, заставляет думать, что алюмосиликаты и силикаты по своей химической структуре будут являться для этого наиболее удобным объектом.

6. Но та же проблема в другой форме стоит перед нами теперь же и может (и должна) быть поставлена в этой группе минералов, так как она в этой форме тесно связана с проблемой о структурных формулах алюмосиликатов и силикатов.

Область физической химии, касающаяся вопроса о физических состояниях, в которых может находиться какое-нибудь тело (определенное химическое соединение), твердом, жидком, газообразном, и о соотношениях этих состояний в разных термодинамических полях, их переходах и изменениях, – является одной из самых научно разработанных. Она охвачена прекрасно и глубоко разработанной теорией.

Но если для жидкого и газообразного состояния дело представляется относительно простым<sup>1</sup>, то для твердого состояния оно оказывается, с одной стороны, очень сложным, с другой – позволяет подойти к нему с совершенно иной точки зрения, связанной, что для нас имеет сейчас большое значение, с распределением атомов в химических соединениях, с его структурной формулой.

В конце XIX века стало ясным, что идеальным твердым телом, аналогичным газу и жидкости, рассматриваемым в физической химии в учении о физических состояниях вещества в связи с его положением в термодинамических полях, является однородный кристалл.

---

<sup>1</sup> Мы имеем и для жидкого состояния несколько разных форм (обычная жидкость, жидкость смектическая и холестерическая и др.), вероятно, вполне аналогичных разным полиморфным кристаллам одного и того же соединения.

К этому времени быстрые успехи кристаллографии совершенно изменили эту науку огромного теоретического значения и из науки, занимающейся законами природных многогранников, превратили ее в науку о природных векториальных анизотропных средах, в которые в определенных термодинамических полях неизбежно перейдет любое жидкое или газообразное соединение.

Твердым состоянием какого-нибудь соединения будет его кристаллическое строение, его кристалл.

Кристаллический многогранник будет «каплей» твердого тела. Он так же, как капля жидкости, в своих очертаниях и в весе ограничен и определен проявлением поверхностных сил, его облекающих.

В отличие от жидкостей, как тогда казалось, и газов, *твердых состояний* может быть несколько, и они давно – с открытия Бёдана и Митчерлиха – проявлялись в *полиморфных разностях* одного и того же минерального вида. Уже в конце XIX столетия можно было ясно видеть, что *полиморфные разности должны быть свойственны всем химическим соединениям*<sup>1</sup>. Точки перехода между ними вполне отвечают точкам плавления и точкам кипения, и к ним целиком может быть приложена теория термодинамических соотношений, выработанная для системы:

газ  $\rightleftharpoons$  жидкость  $\rightleftharpoons$  твердое тело,

принимаящей вид:

газ  $\rightleftharpoons$  жидкость  $\rightleftharpoons$  полиморфные разности кристалла.

Можно было поставить проблему, еще до сих пор не решенную, не являются ли *кристаллические классы* – 32 состояния кристаллического вещества – твердыми состояниями, допустимыми для всех соединений?<sup>2</sup>

Недавно (1935 г.) проф. И.И. Заславский, правильно основываясь на понимании полиморфизма как общего свойства материи, указал на неизбежность резкого проявления его в силикатовом и алюмосиликатовом веществе земных глубин: здесь должны образовываться нового типа минералы, свя-

---

<sup>1</sup> В 1891 г., в пробной лекции при начале моей профессорской работы в Московском университете, я пытался установить, что полиморфизм есть общее свойство материи и что полиморфные разности отвечают разным твердым фазам одного и того же химического соединения. Можно отсюда вывести, что для каждого химического соединения допустимо существование тех же 32 твердых фаз. Лекция эта была напечатана в «Ученых записках Московского университета за 1892 г.» и отдельно (М., 1892) под заглавием: «О полиморфизме, как общем свойстве материи». Я считаю, что и сейчас (через 45 лет) все основные ее положения, хотя пока и не вошедшие в науку, остаются верными и подтверждаются всем, напечатанным с тех пор (поскольку мне известно) опытным и наблюдательным материалом.

<sup>2</sup> Этот вывод, возможно, теряет свою неизбежность вопреки тому, что я указывал в 1891 г., так как как будто допустимо существование нескольких химически различных равновесных систем для одного и того же кристаллического класса. Решит опыт. Необходимо доказать существование для одного и того же соединения полиморфных разностей для одного и того же кристаллического класса. Мне известные случаи (например,  $\text{TiO}_2$ ) не могут считаться точно установленными. По-видимому, выявляется совершенно неожиданный факт, что одна и та же твердая разность для Fe появляется при неизменном давлении при повышении температуры в двух интервалах. Необходимо опытная проверка – точное определение класса этих двух форм железа. Важно было бы систематически экспериментально пересмотреть весь вопрос.

занные с резким уменьшением удельного объема, со все увеличивающимся удельным весом<sup>1</sup>.

7. Из выявления тождественности кристаллических состояний вещества как твердых состояний материи вытекают следствия чрезвычайного значения.

Во-первых, неизбежно следует, что физические состояния должны химически отличаться, быть различными химическими соединениями.

Мне кажется, представление это высказано было впервые в общей форме О. Леманном (1888 г.), в форме: физические фазы одного и того же по формуле соединения (например лед, водяной пар и жидкая вода) *химически* различны. В таком случае для твердых фаз в статических равновесиях, какими будут являться кристаллы, т.е. для пространственных кристаллических систем, распределение атомов в пространстве должно отражать – в основном – те химические формулы, которые правильно выведены из изучения химических реакций и свойств химических соединений, этими формулами обозначенных. Полиморфные разности будут разными химическими телами, при определенных условиях химически различными.

Основным, однако, выводом будет то, что кристалл, являясь тождественным с твердым состоянием химического соединения, в распределении своих атомов может и должен одновременно отражать свойства и физических твердых однородных тел и химических однородных структурных формул.

8. Новая кристаллохимия, выросшая на применении нового глубокого метода в определении строения кристаллов – рентгенометрического, вполне, мне кажется, подтверждала этот вывод.

Подготовительный период к пониманию и к открытию в 1912 г. рентгенометрической методики длился десятки лет.

Характерно, что рентгенограммы кристаллов были получены сознательно, исходя из теоретических представлений о строении кристаллов, которые к этому времени достигли высокого математического совершенства.

К концу XIX, к началу XX столетия в кристаллографии создавалось новое, точное геометрическое представление о кристалле, ставшее на место прежнего учения о кристаллических многогранниках. Кристалл стал рассматриваться как безграничная система гомологических точек в пространстве, отвечавших в своем распространении основным геометрическим свойствам кристаллических многогранников – их симметрии и закону рациональных индексов. Корни возможности такого представления о кристалле могут быть прослежены в XVIII веке в идеях и работах Бергмана и Гана, обобщенных Гаюи.

Мы видим теперь, что открытие Ганом спайности лежит, в сущности, в основе всей вековой теоретической работы мысли. Она увенчалась в конце концов полной математической теорией таких возможных систем гомологических точек в пространстве, данной – в двух независимых формах (аналитической и геометрической) – в 1888–1891 гг. проф. Е.С. Федоровым в Петербурге и К. Шёнфлисом в Штутгарте. Получен был одинаковый результат – 230

---

<sup>1</sup> Уменьшение удельных объемов столь значительно, что силикаты и алюмосиликаты этих глубин, по-видимому, не те, которые наблюдаются в доступной нам среде. Переходя в эту среду, они неизбежно проявят полиморфизм, если не распадутся на разные минералы. Изменение объемов может идти в этой некристаллической среде по линии уплотнения химического характера, а не только кристаллохимического. Температура глубин может быть гораздо менее высокой, чем принимал И.И. Заславский (очень низкой).

систем таких точек, которые могли быть сведены к более дробным делениям (Е.С. Федоров). Все раньше выделявшиеся группы кристаллографического значения (И. Гессель, 1830–1832, А. Бравэ, 1851–1914, Л. Зонке, 1879–1885) оказались частным случаем этой замечательной, единственной в своем роде, математической конструкции. Не все еще ясно в ней, и нельзя утверждать, что можно физически или химически различить больше тысячи различных разностей, к которым приводит геометрический анализ Федорова, и даже 230 более крупных структур; но все свойства кристаллов, которые известны, укладываются вполне в рамки этих систем гомологических точек.

Создавалось представление, которое шло вразрез с привычным, но экспериментально не проверенным убеждением, что химическое соединение представляет собою молекулу.

Казалось, что одна из основных старых задач кристаллографии – определение веса молекулы кристалла и выяснение характера твердой молекулы – отпадала как несуществующая.

В сущности, это был совершенно новый подход к научному пониманию твердой фазы вещества – кристаллического состояния материи – химических соединений, определенных и неопределенных.

Это был другой подход, чем термодинамические представления, подход, позволявший свести твердые фазовые состояния к изучению *их атомного строения*.

Выводы из этого основного изменения взглядов еще далеко не все сделаны и поняты.

9. П. Грот в Мюнхене был тем человеком, который первый понял и решился высказать, что тут идет вопрос о распространении в пространстве атомов и что кристалл, подобно молекуле, может быть химически выражен их распределением в пространстве.

Грот с конца 1870-х годов стоял в центре всей этой работы. Он первый понял Е.С. Федорова, не понятого в России, сделал его работы известными и явился инициатором как нового изложения работ Федорова, так и математического анализа Шёнфлиса. «*Zeitschrift für Krystallographie*», им основанный и во главе которого он стоял, сделался – и остался – центром нового движения.

Грот явился одним из инициаторов и открытия рентгенометрического анализа, когда фон Лауэ, тогда профессор физики в Мюнхене, доказал математически возможность проявления дифракционных явлений *X*-лучей, проходящих через кристалл, если только пространственная решетка состоит из дисперсных частиц размера атомов. Для Грота это оказалось неожиданной возможностью проверки его теории, высказанной им за несколько лет перед тем в заседании Баварской академии наук, но о которой он в частных беседах говорил много раньше<sup>1</sup>. В 1912 г. фон Лауэ выработал новую эксперименталь-

---

<sup>1</sup> Я помню беседы с П. Гротом до и после произнесенной им в Баварской академии речи. Эта идея и им, и всеми нами до открытия рентгенограмм воспринималась с трудом. Особенно химики, – но и физики, – привыкли считать существование молекулы тесно связанным с понятием определенного химического соединения. Здесь от этого представления надо было отказаться. Всякий кристалл являлся молекулой. Для минералогов это было легче, чем для химиков. В моих структурных формулах, например для силикатов и алюмосиликатов (1891 г.), молекула оставалась в стороне. Это схемы реакций, не связанные с молекулами, так как в основу их положены реакции, выведенные из изучения псевдоморфоз, т.е. шедшие в твер-

ную методику и, в присутствии Грота<sup>1</sup>, со своими сотрудниками Фридрихом и Квилингом получил первую рентгенограмму кристалла каменной соли. Это было одно из величайших открытий нашего времени, когда, вне явлений радиоактивности, оказалось возможным физически точно – числом и мерою – отметить диффракционные проявления рядов правильно расположенных атомов кристалла. В отличие от радиоактивности мы следим здесь не за отдельным атомом, а за рядами атомов, но можем точно отличить ряды разных химических элементов друг от друга. Роль П. Грота в этом открытии часто забывается.

**10.** Исходя из этого, можно было сделать ряд основных выводов. Во-первых, ясно, что можно построить пространственную химическую формулу каждого кристалла, каждого твердого химического соединения.

Кристалл представляет статическое равновесие – атомы находятся в узлах пространственной решетки, в среднем сохраняя свое положение неизменным.

Разные твердые состояния материи – однородные кристаллы – оказываются химически различными, что выражается их разными пространственными химическими формулами.

Вопрос о полиморфизме и изомерии должен быть теоретически рассмотрен, что до сих пор не сделано. Есть определенные интервалы термодинамических полей, в которых многие – определенные – соединения не существуют.

Но основной вопрос о неизбежном различии пространственной химической формулы для разных состояний материи, аналогично разным химическим соединениям, решен бесповоротно.

Бесповоротно, мне кажется, решен и вопрос о молекуле, – в прежнем понимании по крайней мере, – как отвечающей химической формуле уравнений химии. Решен бесповоротно в том смысле, что для твердого кристаллического состояния целый, большой или малый, кристалл отвечает молекуле, но реальное значение в химических реакциях может иметь определенная ячейка из атомов, минимального – реально – объема кристаллического многогранника или объема пространственной решетки.

**11.** Много времени, однако, прошло, пока рентгенограммы были разобраны и поняты, и такие сложные тела, как силикаты и алюмосиликаты, только после 1927 г. были охвачены научною мыслью и привели к пространственным химическим формулам.

Дело в том, что первые же радиограммы ярко проявили симметрию распределения пространственных атомных решеток, но для того, чтобы глубже разобрать реальное распределение атомов в пространстве, потребовались уг-

---

дом состоянии материи, а твердые состояния отвечали кристаллам. Полиморфизм я считал общим свойством, полиморфные различия кристаллов были разными твердыми состояниями материи, и я принимал представление Леманна. Грот в своих формулах (и силикатов и алюмосиликатов) придавал им значение двух молекул. Для него переход к атомам был еще труднее. Для меня сомнения были скорее логического характера: насколько отвечает математическое распределение гомологических точек реальному физическому объекту? Грот имел предшественников. Одним из них был Годен, бравший, в сущности, кристаллический многогранник как молекулу, которая для него – физика, а не химика – в эпоху, когда понятие о молекуле только складывалось, имела другое значение, чем для Грота.

<sup>1</sup> Условия открытия ясно и увлекательно изложены участниками открытия, Гротом в частности.

лубленный математический анализ и создание целого нового отдела физической химии.

Первые пути для переноса этих проекций на плоскости в пространство были независимо сделаны: у нас – проф. Ю.В. Вульф, Дебаем – в Цюрихе, В. Брэггом-отцом – в Лондоне.

Начавшаяся вскоре мировая война 1914–1918 гг. резко сказалась на темпе развития. Особенно она отразилась в Германии и в России. Германия, вследствие того, что часть работы немецких ученых шла в Швейцарии, куда была перенесена и редакция «*Zeitschrift für Krystallographie*», уже в 1920-х годах вполне овладела этим новым отделом знания и заняла, благодаря работам своих ученых (Дебай, до 1936 г. Гольдшмидт, Махачки, Шибольд и др.), выдающееся положение, стала после 1929 г. крупным центром работы. В нашей стране мы отстали от мирового движения, несмотря на то, что в 1912 г. и несколько позже Ю.В. Вульф и Е.С. Федоров вошли в новую область и, как указано, Ю.В. Вульф был первым решившим основную теорему рентгенометрии. Оба умерли в расцвете научной работы. Более поздние, подававшие большие надежды, работы Л.Б. Струтинского прервались в самом начале. И только в 1933–1934 гг. в нашей стране начался серьезный поворот в этой научной работе, для развития которой мы имеем все данные.

Вопрос о рентгенометрических формулах силикатов и алюмосиликатов получил современную форму помимо нашего участия, и это, мне кажется, отразилось неблагоприятно на понимании пространственных, формул сложных силикатов, прежде всего алюмосиликатов.

Для силикатов основания даны работами Брэггов (отца и сына) в Лондоне и Манчестере и развиты сыном, В. Брэггом (в Манчестере), к 1926–1928 гг., давшим начало современным о них представлениям. Около него создался центр научной работы, и его лабораторией собран большой материал. Центры работы созданы в Германии (Дебай, Шибольд и др.), Швеции, Франции и в последнее время для силикатов и алюмосиликатов – в Северной Америке. Здесь, в Калифорнии (в Пасадене), Л. Паулинг организовал, наряду с развитием теории пространственных решеток – законов кристаллохимии, мощный центр экспериментальной работы. Сейчас энергично идет экспериментальная работа во всех странах. Быстро собирается новый материал и улучшается методика работы. Создается новая важная глава физической химии и кристаллографии – новая кристаллохимия.

12. Если отбросить все частности, основным является, что силикаты и алюмосиликаты и их аналоги дают ионные пространственные решетки, т.е. в узлах решеток находятся не простые атомы, а атомы, несущие заряды. Благодаря этому, к объяснению свойственных им явлений можно применить законы электростатических равновесий, с одной стороны, а с другой – явления так называемой «поляризации» выражены здесь относительно слабо, так что можно в первом приближении рассматривать область проявления ионизированных атомов решетки как изотропную, имеющую сферическую форму, а отсюда можно, в первом приближении, иногда очень большом, пользоваться понятием *ионных радиусов*, играющих очень большую роль в новой теории химического строения силикатов и алюмосиликатов.

Быстро развивается теория – электростатическая – пространственных решеток. Она создана в общей форме Л. Паулингом, но к ней подошли, и на

базе более широкой, отец и сын Брэгги (отец В. Брэгг дал основные идеи), В.М. Гольдшмидт – в Гёттингене, Шибольд – в Мюнхене, А.Ф. Капустинский и А.Е. Ферсман – в Москве. Поднимаются новые вопросы, крупного физического интереса и будущего, например вопрос об энергетике пространственных решеток.

Новая кристаллохимия становится самодовлеющей. Методика работы уточняется, и в связи с этим возникают новые теоретические вопросы.

Но в таком самодовлеющем развитии коренится опасность отхода от почвы, на которой кристаллохимия создавалась, – отхода от химии и минералогии. Это обычное явление для всех кристаллографических дисциплин, где геометрический анализ позволяет чрезвычайно углублять и расширять область знания, но делает его более абстрактным, т.е. не включает некоторых сторон явления, которые теоретикам кажутся не имеющими основного значения – второстепенными.

**13.** Дело в том, что в основах, на которых строятся пространственные решетки, пространственные атомные химические формулы, в частности силикатов и алюмосиликатов, не все благополучно.

Во-первых, ряды легких атомов, в том числе таких важных, как водород, не дают диффракционных отпечатков и место их в пространственных решетках является догадкой или научным выводом, основанным на соображениях, очень далеких от точной рентгенограммы, часто даже в этой группе минералов очень сомнительных.

Несомненно, точность рентгенограмм может быть увеличена улучшением и уточнением методики получения рентгенограмм, которая быстро улучшается. Она может быть существенно улучшена, как только разовьется более тонкая методика, чем диффракция в пространственных решетках  $X$ -лучей – диффракция в пучках электронов.

Это дело ближайшего будущего. Интересно, какие изменения придется тогда сделать в построениях формул, основанных на рентгенограммах кристаллохимии?

Но улучшение методики не вполне поможет делу.

В самих рентгенограммах кроются неустранимые, по существу, из рентгенограмм невязки. Дело в том, что рентгенограмма и правильно из нее выведенная пространственная решетка кристалла не дают точного выражения его структуры выше некоторых пределов. Пределы эти, как и для оптических явлений кристаллов, не охватывают всей структуры кристаллов. Симметрия решеток, так полученная, выше реальной. Надо вводить поправки, когда возможно, из других данных<sup>1</sup>. Это не всегда возможно.

---

<sup>1</sup> С этой точки зрения сохраняет свое значение путь, проложенный Е.С. Федоровым в его «Krystallreich». Федоров могучим эмпирическим синтезом свел все данные, регулирующие геометрический облик кристаллов. Поэтому продолжение сводки, им предпринятой и остановившейся на 1914 г., сделанное Баркером и еще полнее А.К. Болдыревым и В. Доливо-Добровольским, заслуживает самого серьезного внимания. Правда, трудность вывода пространственной атомической формулы этим путем пока делает его мало пригодным; да и материал еще недостаточен. Но это уже решение геометрической задачи, которая, очевидно, рано или поздно получит более удобную форму. Этому учит история математических анализов.

14. Но даже помимо этих, очень важных и в значительной мере еще не преодоленных затруднений выявление пространственной атомной химической формулы из рентгенограмм связано с затруднениями другого рода.

Рентгенограмма кристалла не аналогична рентгенограммам тел разной плотности (например человеческого тела), – она не дает проекции на плоскость пространственного явления. Для того чтобы разобраться в рентгенограмме, надо заранее знать химическую формулу изучаемого кристалла.

Здесь мы встречаемся с результатами работы минералога или химика, вводимыми как таковые в пространственную формулу. Я буду здесь считаться прежде всего с данными химической минералогии, так как не только для природных силикатов и алюмосиликатов, но и для синтетических, близких или идентичных с ними тел они сейчас являются решающими.

Мы увидим, что для данной группы минералов есть резко разные точки зрения, совершенно разным образом толкующие получающуюся из химического анализа формулу. Эти толкования не могут оставаться без внимания при построении из рентгенограмм пространственной решетки. Однако не только толкования формул, но для большинства силикатов и алюмосиликатов сами стехиометрические формулы не являются общепризнанными, особенно раз идет вопрос об изоморфных смесях и других формах растворов. А к ним принадлежит большинство минералов.

Ошибка в формуле отражается на всем толковании рентгенограмм, и правильный ее выбор есть одно из основных условий правильного построения пространственной решетки из рентгенограмм.

Для изоморфной смеси надо быть особенно осторожным, ибо здесь нет полного совпадения между представлением об изоморфной смеси минералога и господствующим пониманием изоморфной смеси в кристаллохимии.

Реально это сказывается усложнением рентгенограмм для таких случаев, например, как плагиоклазы (смесь  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ).

Для растворов выяснилось, что в пространственных решетках изоморфных смесей элементы «изоморфные» будут замещать *атом за атом* друг друга в узле решетки, но вопрос о толковании распределения атомов усложнился пониманием того, что называть изоморфной смесью. Допустимо ли, как думают, замещение одного атома группой определенных атомов, могущих в формулах в известных случаях замещать данный атом? Неосторожное и недостаточно критическое отношение к этим «замещениям», сейчас очень распространенное, грозит точности работы и вносит часто конъюнктуру в большей степени, чем это допустимо, в толкование рентгенограмм и в построения пространственных решеток<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Сейчас повторяется (например, очень часто применяемые для рентгенограмм толкования формул проф. Махачки в Эрлангене) та же история, которую переживала химическая минералогия до работ Г. Чермака, когда вместо растворяющихся в растворителе изоморфной смеси определенных соединений принимали во внимание замещение атома комплексами, выводимыми из химического толкования анализа. Если этот способ привьется, едва ли можно сомневаться, что результат будет столь же печальный: в формулах запутаются. Нельзя забывать, что изоморфная смесь есть не только кристалл, но является твердым раствором, т.е. неопределенным химически соединением, образовавшимся смешением определенных соединений.

Для более простого случая – для замещения атома атомом в узле решетки при изоморфных смесях – думали найти критерий в *близости ионных радиусов*. Но что такое близость? История изоморфизма *учит нас осторожности*.

Чтобы показать, насколько всегда ненадежны такие выводы, достаточно привести один пример. Исходя из ионных радиусов, Гольдшмидт, один из крупнейших кристаллохимиков, сделал вывод о невозможности существования изоморфных смесей титанатов и силикатов, постановки в узле решетки атома Ti вместо Si. Ионный радиус атома Si = 0,39 Å; ионный радиус атома Ti = 0,64 Å. В этих числах нет ошибки, так как вычисленные из теории электростатического равновесия Паулинга и эмпирические данные Гольдшмидта совпадают<sup>1</sup>. Барт проделал опыт и получил *изоморфную смесь титаната и силиката*. Теоретический вывод должен быть отброшен<sup>2</sup>.

Барт правильно указал решающий фактор для кристаллохимии: им должен быть *химический синтез*.

**15.** Мне кажется, все дальнейшее развитие кристаллохимии должно идти в теснейшей связи с химической минералогией и химией вообще. Минералог и кристаллохимик должны работать сообща. При разногласии где-либо – у того или другого *одинаково возможна* ошибка, могут и оба ошибиться. Данные кристаллохимии и данные химической минералогии должны совпадать. Данные химической минералогии – не только в виде стехиометрической формулы – должны быть *исходными* для вычисления пространственной атомной формулы.

Где этого не сделано, пространственные атомные формулы не могут считаться установленными, требуют проверки.

В таком положении находится сейчас вся кристаллохимия, но для более простых соединений это не имеет большого значения; для таких же групп, как силикаты и алюмосиликаты, совершенно необходимо учитывать это обстоятельство, так как мы здесь имеем минералы совершенно другой химической функции, чем те простые солевые образования, какими их считают кристаллохимики.

Возможность строить пространственные атомные решетки с помощью правильной математической обработки рентгенограмм является событием первостепенного значения для химической минералогии. Она дала ей в руки орудие, которое позволит двинуть вперед эту область знания, захиревшую и медленно развивавшуюся в последние десятилетия.

Давно настало время внести свежую струю новых идей в эту область знания огромного значения, но остановившуюся в своем развитии. Рентгенометрический анализ позволит это сделать быстро. От такого соприкосновения с областью, богатой фактами, но идейно не сведенной к современному уровню науки, выиграют оба отдела минералогии – химическая минералогия и кристаллохимия.

**16.** Химическая минералогия имеет своей задачей: 1) установление химического состава природных соединений, минералов; 2) восстановление условий химических реакций, которые привели к их образованию, их генезиса

<sup>1</sup> Приведены числа Гольдшмидта. Теоретические числа Паулинга: Si – 0,41; Ti – 0,68.

<sup>2</sup> Это легко объяснить: атомы титана большие, и поэтому в тетраэдрах (TiO<sub>4</sub>), а центре которых они находятся, кислороды будут отодвинуты.

и парагенезиса; 3) изучение условий их изменения в разных геосферах – их выветривания, метаморфизма (в том числе и биогенного).

Химическая минералогия опирается в своих заключениях прежде всего на химию – на синтез и анализ минералов, но она в то же самое время опирается и широко пользуется *наблюдением в поле* – выяснением *парагенезиса* и изучением *псевдоморфоз*.

На последних здесь необходимо сейчас остановиться, ибо учение о псевдоморфозах, научным наблюдением созданное, далеко выходит за пределы современной химии, так как реакции, которые необходимо принимать здесь во внимание, идут в твердой среде, в кристаллической среде, внутри пространственных решеток. Такого рода процессы только что начинают обращать на себя внимание химика; на изучение их синтеза надо обращать сейчас самое серьезное внимание, но пока что, на годы вперед, наблюдение псевдоморфоз остается здесь главным и очень точным методом познания.

Очень резко это сказывается для природных силикатов и алюмосиликатов. Их химические (resp. минералогические) структурные формулы построены в значительной степени на реакциях, идущих в твердой среде, неясно, бессознательно для наблюдателя, отражающих строение пространственных решеток.

В них нередко меньше произвольных и. может быть, ошибочных построений, которыми переполнены толкования кристаллохимиками рентгенограмм этой группы минералов. Нельзя забывать, что модели пространственных решеток являются не моделями рентгенограмм, но обычно в значительной степени идеальными построениями, требующими новой эмпирической проверки.

В то же время минералогические химические формулы вообще, а формулы силикатов и алюмосиликатов – в частности, всегда, когда они даются в форме структурных формул, не связаны с молекулами, ибо они основаны в значительной мере на химических реакциях, идущих в *твердой, кристаллической среде*, часто в отдельном кристалле, т.е. в пространственной решетке.

Нить к охвату этих химических реакций, чрезвычайно мало изученных в лабораториях, дают *псевдоморфозы*. Это область химии, где до сих пор *наблюдение* точнее и глубже проникает в процесс, чем *опыт*. Химические явления идут и в кристаллической среде, в пространственной решетке, и в твердых аморфных, отчасти коллоидальных массах<sup>1</sup>.

При критическом, осторожном подборе материала и выборе из него случаев, где наблюдение может дать безупречный ответ, изучение псевдоморфоз может достигнуть огромной точности. Конечно, для понимания хода процесса необходимо перейти к опыту, к синтезу, но это часто превышает нашу лабораторную технику. Если даже можно достигнуть нужных температур и дав-

---

<sup>1</sup> К сожалению, учение о псевдоморфозах, применение которых к познанию состава минералов и к восстановлению природных химических процессов сыграло в XIX столетии огромную роль, сейчас замерло. Эта область не затронута новыми течениями физической химии (учением о коллоидах и физикой частичных сил) в ее обновленном виде, так мощно в связи с потребностями техники в последнее десятилетие развившейся. Было бы очень важно пересмотреть все учение о псевдоморфозах с этой новой точки зрения. Здесь откроются тогда и новые пути для физики частичных сил, для учения о коллоидах и т.п., в большем даже разнообразии, чем дала его техника, так как масштаб природного процесса несравнимо больше.

ления, – нельзя заменить *время*, которое во многих случаях необходимо для восстановления указываемого псевдоморфного процесса<sup>1</sup>.

Как раз для силикатов и для алюмосиликатов многочисленные реакции переходов из одного соединения в другое установлены и изучены путем исследования *псевдоморфоз*. Можно сказать даже, что этого рода реакции – процессы, связанные с изучением псевдоморфоз, – являются основными, охватывают все те химические структурные представления, которые легли в основу *теории строения силикатов и алюмосиликатов*, данной автором в основных чертах более 40 лет назад<sup>2</sup>.

17. В учении о *парагенезисе*, имеющем большое значение для выяснения хода химических процессов, приведших к образованию данного минерала, псевдоморфозы играют большую роль. Как и учение о псевдоморфозах, учение о парагенезисе до сих пор не получило сколько-нибудь полного изложения. Нет и сколько-нибудь полной и удовлетворительной сводки известного. Одна из насущных потребностей научной работы в химической минералогии – дать эту сводку<sup>3</sup>.

В сущности, учение о парагенезисе проникает всю минералогию, но обобщения, которые были даны Брейтгауптом и английскими минералогами в первой половине XIX столетия, не были с тех пор сведены в одно целое. В работах Грота, Брёггера, Лакруа и всех крупнейших минералогов XIX и XX столетий, в сводках и в описаниях, парагенезис играет основную роль, но из него не сделаны выводы, которые бы отражались на понимании химического состава изучаемых минералов. А между тем, здесь благодарное поле для работы как раз в группе алюмосиликатов и силикатов и могут быть уловлены химические взаимоотношения, отражающиеся на структурных формулах лучше, чем другим путем. Создавшееся в конце XIX столетия понятие о своеобразных минералах *альпийского типа* – в пустотах метаморфического генезиса, переполненных активными газами, изменяющими стенки трещин и пустот во время метаморфизма (Г. фон Рат и швейцарские геологи, Грот, Кёнигсберг), является одним из немногих достижений этого течения мысли и метода научной работы. В последние годы А.Е. Ферсман<sup>4</sup> в своей книге о пегматитах, соединив учение о парагенезисе с геохимическим охватом, показал, как важно указанное представление для понимания проблем химической минералогии.

18. Основная химическая проблема, существовавшая для всех минералов, а не только для группы силикатов и алюмосиликатов, была проблемой понимания *чисел химического анализа* минералов.

<sup>1</sup> Мы имеем здесь частный случай общего явления. Некоторые химические процессы, ярко выражаемые в псевдоморфозах, так же мало могут быть синтетически получены, как и виды животных и растений, создававшиеся в пределах геологического времени. Не всегда «время» может быть заменено другими факторами.

<sup>2</sup> Теория эта – в основном неизменная – проникает всю эту книгу, все мое преподавание в 1890–1911 гг. в Московском университете.

<sup>3</sup> Такой, к сожалению, несмотря на название, не является новая сводка Шарицера и Андлера (*R. Scharizer u. Andler. Die Paragenesis, 1934*). Для псевдоморфоз см. библиографию в моей книге: «Опыт описательной минералогии», I, СПб., 1908–1912 [Избр. соч., II, 1955]. Новых обобщающих работ нет.

<sup>4</sup> *А. Ферсман. Пегматиты*, I, 2-е изд., 1932.

В самом начале выяснилось, что подавляющее количество минералов резко не отвечает стехиометрическим отношениям атомов, составляющих природное соединение. Они отвечают, подобно растворам, неопределенным соединениям Бертолле. Уже в начале XIX века было замечено, что соединения эти связаны с тем, что, выкристаллизовываясь вместе из растворов или расплавов, многие определенные химические соединения дают кристаллы, в которых они собираются вместе в нестехиометрических отношениях. Рядом опытов Бедан первый доказал это с очевидностью как общее явление. Митчерлих отметил, что эти определенные соединения обладают очень близкой формой и их аналогичные по формуле соединения способны давать кристаллические тела с нестехиометрическими отношениями всех или части атомов. Он назвал это свойство *изоморфизмом*, свойством, отвечающим атомам, а неопределенные химические соединения, которые они образуют при кристаллизации, – *изоморфными смесями*.

Гессель в 1830-х годах подчеркнул несомненный факт, отдельные указания на который были и раньше, что формулы этих соединений могут быть не вполне аналогичны, и объяснил формулу полевых шпатов – наблюдение очень важное, которое было забыто и вновь установлено в 1865 г. Чермаком. Этим путем вопрос переносится из области атомов в область соединений, тогда думали – молекул. Ход дальнейшей научной работы указал с несомненностью, что образование изоморфных смесей (т.е. однородных кристаллов в нестехиометрических пропорциях) есть общее явление.

Простой следовавший из этого вывод был сделан много позже, в начале XX века, Аррениусом, который указал, что в изоморфных смесях мы имеем *твердые растворы*, аналогичные жидким растворам и подчиняющиеся аналогичным законам. Целый ряд следствий, недостаточно еще оцененных, вытекает из этой простой научной идеи.

Отсюда следует динамичность процесса, которая, конечно, была выявлена еще в замечательных опытах Бедана и, по-видимому, ясно сознавалась в конце XVIII века Лебланом при изучении процесса кристаллизации.

19. Идея Аррениуса недостаточно была оценена минералогами. Исходя из нее, я указал (1910 г.), что можно выделить определенные *ряды химических элементов – изоморфные ряды элементов*, аналогичные по формуле природные соединения которых способны давать в земных условиях изоморфные смеси, т.е. твердые растворы. Их мы должны искать в виде примесей в природных соединениях, в минералах<sup>1</sup>. При этом они выведены из периодической системы Менделеева, хотя ясно, что более сложная связь с ней есть и что они меняются, могут быть различны в разных термодинамических оболочках земной коры.

Открытие рентгенограмм кристаллов показало, что создание новой кристаллохимии дало некоторую опору другому взгляду на изоморфные смеси, который прямо не связан с атомами.

---

<sup>1</sup> Одновременно и независимо Ретгерс в Дельфте, пытаясь вывести изоморфные ряды элементов на почве изоморфизма Митчерлиха, тоже стал на почве тех же идей для всех кристаллов. Многочисленные исключения из им установленных рядов ясно показали невозможность такого широкого обобщения. Я на лекциях употреблял изоморфные ряды раньше моей публичной речи 1910 г. и позже узнал о работах Ретгерса.

В связи с обобщением Митчерлиха и со спорами об изоморфизме, исследованием состава минералов (частью и синтетических соединений) установлено множество фактов, противоречащих тому простому и стройному представлению об изоморфизме, которое дал Митчерлих.

Это привело одних минералогов (в том числе и меня) к отрицанию существования изоморфизма и к замене его понятием изоморфных рядов, а других – к попытке расширить понимание Митчерлиха и допустить возможность замены элементов комплексами элементов, обладающими способностью изоморфизма, подобно тому, как это сделал Митчерлих для  $\text{NH}_4$  и К.

Многочисленные попытки такого изменения изоморфизма принятием комплексов атомов вместо атомов (И.И. Германна, Шеерера, Раммельсберга и др.) привели в тупик, хотя длятся до сих пор. Комплексы<sup>1</sup> строятся чисто эмпирически путем сравнения химических формул, и реальное существование их очень часто ничем другим не доказывается.

В новую кристаллохимию вошло это течение для объяснения трудных случаев, и в одном случае (Махачки, 1927 г.) оно имело значение, но этот вывод можно было сделать и исходя из других оснований.

**20.** В кристаллохимии большое значение приобрела геохимия, геохимический подход в объяснении изоморфных смесей. Она связана с ионными радиусами (В.М. Гольдшмидт, 1926 г., А.Е. Ферсман, 1934 г.) и во многих случаях дала прекрасные результаты. Геохимический подход еще раньше выявил новую своеобразную черту в химии природных силикатов и алюмосиликатов.

В 1910 г. я обратил внимание на давно установленные случаи особого состояния атомов в минералах, которое удобно называть их *рассеянием*<sup>2</sup>. Элементы эти, в большинстве случаев рассеяния, не могут быть объяснены чрезвычайно дисперсным состоянием их соединений, а находятся в свободном состоянии атомов и не входят в соединение.

Максимальные величины, вероятно, строго определенные, но не изученные, отвечают 10<sup>-4</sup>% весу соединения (для Th, очень тяжелого атома).

В пространственных решетках, т.е. в структурных атомных формулах, эти атомы или находятся внутри решетки вне узлов ее<sup>3</sup>, или же входят в узлы ре-

<sup>1</sup> Эти комплексы, как комплекс  $\text{NH}_4$ , в пространственных решетках связаны с неизменной повторяемостью в них всегда одинаковым образом расположенных (в узлах решетки – для Н это принимается) одного атома азота и четырех атомов водорода. Мы знаем теперь, что, по мере более глубокого проникновения в кристаллохимическую решетку, число таких закономерных комплексов все увеличивается – таковы ( $\text{CO}_3$ ) и ( $\text{SiO}_2$ ) и ( $\text{AlO}_4$ ), с которыми мы встретимся. Это нечто вроде сложных ионов. Однако, несомненно, металлический характер ( $\text{NH}_4$ ), аналогичный другим металлам, далеко не получил еще полного объяснения: мы не можем видеть в дифракционном X-спектре кристалла, как реально располагаются ряды водородов.

<sup>2</sup> Я назвал их сперва микрокосмическими смесями. Название рассеяния – dispersion – я употребил в 1924 г. во французской книжке «La géochimie».

<sup>3</sup> Я оставил здесь в стороне другие случаи нахождения атомов вне узлов решетки. Это допускают с большой долей вероятности для растворов воды в силикатах и в алюмосиликатах – *воды цеолитной* в первую голову. Вопрос этот все-таки требует более точного изучения. Пространственная решетка, построенная из рентгенограмм какого-нибудь цеолита, не меняется после удаления воды, т.е. молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , входящая в кристалл, не дает рядов элементов (водорода и кислорода), отпечатывающихся в дифракционных явлениях. Насколько распространены такого рода соединения? И какова будет электронограмма цеолитов и аналогичных тел?

шетки, аналогично атомам изоморфной смеси. Здесь, может быть, мы имеем два разных случая.

Ничтожные весовые количества (и объемные, и по числу атомов) рассеянных атомов могут быть представлены в огромных числах, если мы переведем их на количество атомов в  $1 \text{ см}^3$  (или в  $1 \text{ г}$ )<sup>1</sup>.

Явления рассеяния атомов наблюдаются не только в твердом земном веществе, но и в жидком и в газообразном.

Динамически это явление аналогично расширению газов. Получается впечатление, как будто часть данных атомов на земной поверхности или вблизи нее не захватывается в молекулы или в пространственные решетки (узлы) и находится в свободном состоянии, образуя подвижную массу не связанных между собою, независимых, рассеянных дискретных частиц атомного порядка ( $10^{-8} \text{ см}$  и меньше).

Это, конечно, только первое приближенное представление об этом явлении, мне кажется, огромного физического и космического значения.

**21.** В до сих пор рассмотренных случаях объектов химической минералогии – в изоморфных смесях, в изоморфных рядах, в рассеяниях – мы имели случаи, в которых физико-химические и физические свойства преобладали над химическими, если мы будем называть химическими проявления химического сцепления или химического сродства. Здесь мы имели дело с явлениями, которые в конце концов могут быть сведены, как растворы и физико-химические равновесия, к термодинамическим равновесиям. В земной коре, где мы их изучаем, они не переходят в прочные статические равновесия, но к ним всегда приближаются, если нет какой-нибудь причины, этому препятствующей.

Только изоморфные смеси обращали на себя большое внимание и вызвали большую научную работу, приведшую к колоссальному собранию фактов, далеко еще не приведенных в научно точную систему.

Есть еще третья область физико-химических свойств, значение которых огромно: она может и должна дать нам очень важные выявления химической структуры минералов; она связана с зависящими от этой структуры важными тепловыми явлениями нашей планеты, но так же мало, как изоморфные ряды и рассеяния элементов, обращала до сих пор на себя внимание.

Это *термохимия* минералов. В общем, минералы образуются в изученных случаях, подчиняясь, как и во всех обычных химических реакциях лабораторий, правилу Бертелло, т.е. образуются соединения, связанные с выделением максимального количества тепла. Однако можно проследить, пока в немногих случаях, что этот суммарный эффект не выражает всего явления.

Для минералов, образовавшихся вне условий биосферы, в термодинамических условиях высокой температуры и высокого давления, образуются переходящие соединения, в чистом виде в природе не встречаемые, – *ядра*, которые создаются с эндотермическим эффектом. Это ясно сказывается при термическом анализе этих минералов экзотермическим эффектом при распадении этих ядер. Я не буду сейчас останавливаться на этом явлении, которое мало изучено. Первый случай такого эндотермического ядра был открыт

---

<sup>1</sup> См. В. Вернадский. Рассеяние химических элементов, Л., 1927. Перепечатано в «Биогеохимических очерках», М., 1940 [Избр. соч., I, 1954].

Г. Ле Шателье в 1888 г. при распадении члена-остатка ( $Al_2Si_2O_7$ ) (метанакрита). Мы увидим в дальнейшем значение этого тела в огромной и важной группе алюмосиликатов. Я назвал его в конце концов *каолиновым ядром* (раньше называл слюдяным) и доказал, что оно лежит в основе строения важнейших природных алюмосиликатов и играет огромную роль в основных процессах алюмосиликатового вещества планеты, образуясь с *поглощением тепла* в лавах и магмах<sup>1</sup>. Его надо учитывать в тепловом режиме планеты.

Второй случай только что указан независимо в работах Ф.В. Сыромятникова и Кальер (1934 г.) для группы *серпентина* – одной из важнейших в силикатах (характерных минералов метаморфизма), встречаемой в огромных массах (образующей целые горы), формулы которых еще не установлены,  $Mg_3Si_2O_7$  или  $H_2Mg_{12}Si_8O_{29}$ . Вся область термохимии минералов и в первую очередь основного вещества нашей планеты – силикатов и алюмосиликатов – находится в созидании, и систематическое планомерное ее исследование открывает нам много неожиданного.

**22.** Все физико-химические исследования, в том числе и кристаллохимическая постройка пространственной атомной формулы, не могут дать сколько-нибудь ясного представления о химической структуре химического соединения, в том числе и всякого минерала.

О ней может дать понятие, точное и ясное, только синтез, руководимый определенной идеей, гипотезой или интуицией. Не синтез, преследующий воспроизведение минерала в лаборатории, но синтез как общий метод химии кремния и алюминия. Только тогда можно сделать точные заключения о химическом строении минерала. Как пример такого синтеза можно указать, например, на то, что из каолина легко получаются самыми разнообразными химическими реакциями очень многие минералы – цеолиты, полевые шпаты, нефелины и т.д., и никогда не могли быть получены, например, биотиты или хлориты. Очевидно, есть общее в строении каолина и синтетически из него легко получаемых минералов и нет этого с такими минералами, которые из него получены быть не могли (хлорит).

Как я уже говорил, можно подойти к пониманию химического строения минералов и другим путем – путем минералогического наблюдения, например их псевдоморфоз и парагенезиса. Но здесь предварительно необходимо восстановить бывшие химические реакции и их исходные тела – путь очень трудный и всегда возбуждающий сомнения, и он тоже должен быть проверен синтезом. Синтез в рассматриваемой области минералов, к сожалению, никогда не применялся в таком аспекте. Он имел задачей получить тот или иной минерал искусственно в лаборатории и понять этим путем точные условия его образования в природе. Дальше он не шел<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> См. В. Вернадский. Очерки геохимии, 4-е изд., 1934 [Избр. соч., I, 1954]. Неясность понимания этих явлений видна уже из того, что наблюдающие эти явления исследователи не всегда связывают термический процесс с химическим синтезом, а пытаются свести его к частным вторичным явлениям физического характера, например к рекалесценции. Для меня несомненно, что мы подходим здесь к несравненно более глубоким процессам химического характера, чем рекалесценция.

<sup>2</sup> Изучение случайно полученных силикатов и алюмосиликатов в шлаках и в других случаях в технике имеет иногда то же значение, как изучение и природных минералов. Здесь мы иногда точнее знаем условия их образования, чем в природе.

Когда при синтезе минералов массивных пород подошли к синтезу горных пород, синтез был с этой точки зрения применен к изучению устойчивости и условий создания силикатов и алюмосиликатов при разных условиях температур и состава среды. Изучались равновесия составных окислов сплава при разных температурах (реже давлениях), но целью синтеза, много давшего для выяснения явлений петрогенеза, было именно выяснение химических условий образования алюмосиликатов и силикатов в массивных породах, но не выяснение их химической структуры.

Не удивительно поэтому, что синтез не получил в химической минералогии того места, какое получил в органической химии, когда он до поразительной глубины выявил химические структуры.

Крупные успехи были достигнуты для гидротермальных минералов французскими химиками в первой половине XIX столетия – в 60–70-х годах (Ш. и Г. Сент-Клер Девилли), в 80-х – для минералов массивных горных пород (Ф. Фуке и А. Мишель-Леви), для синтеза горных пород – работы лабораторий Карнеги в Вашингтоне, у нас – в лаборатории Ф.Ю. Левинсон-Лессинга сперва в Политехническом институте в Петербурге, потом в Петрографическом институте Академии наук в Ленинграде, теперь в Москве.

Сейчас построение пространственных решеток силикатов и алюмосиликатов ставит перед синтезом новую задачу: он должен вдохнуть содержавшие в эти электростатические системы, их расшифровать.

Но он должен одновременно, идя независимым путем и пользуясь рентгенометрическим анализом для изучения своих продуктов, ставить своей задачей выявление химического строения, исходя из минералов, но захватывая проблему шире и глубже, основываясь на химии кислородных соединений алюминия и кремния, гораздо более сложной, чем сейчас это себе представляют.

**23.** Две общие химические проблемы стоят сейчас перед синтезом, овладевшим новой рентгенометрической методикой, в области алюмосиликатов и силикатов, и явно выступает вперед одна конкретная задача. Конкретная задача о *каолиновом ядре* сейчас стоит на первой очереди, так как здесь выяснилась важная невязка между пространственными атомными формулами кристаллохимиков и представлениями минералогов о химическом строении ряда важных минералов этой группы. Ввиду такого положения дел, которое мне представляется чрезвычайно выгодным как с методологической точки зрения – выявления пределов точности работы нового и старых методов, пределов их применения, так и по существу, так как исследование этого случая может привести к совсем новым явлениям, явлениям очень важным для понимания химии кремния и алюминия, – я остановлюсь на этом конкретном случае более подробно отдельно.

Общие химические проблемы, на решение которых должен быть сейчас направлен синтез силикатов и алюмосиликатов, – это вопрос о том, какими *химическими функциями* обладают эти минералы, во-первых, и, во-вторых, можем ли мы здесь встретиться с явлениями *изомерии*.

**24.** Вопрос о химических функциях этой группы минералов решался, и в значительной мере решается до сих пор, очень просто. Большинство мине-

ралогов различает среди них: 1)  $\text{SiO}_2$  – свободный ангидрид кремния в виде разных минералов подгруппы кварца, 2) гидраты кремнезема и 3) соли разных кремневых кислот, производных одного и того же кислотного ангидрида  $\text{SiO}_2$ .

Удивительным образом в сознании большинства минералогов и химиков осталось старое представление о химической структуре этих соединений, сложившееся более 100 лет тому назад со времени Берцелиуса (Стокгольм), когда он впервые указал, что  $\text{SiO}_2$  есть кислотный ангидрид, а силикаты (и алюмосиликаты) являются солями кремнезема.

Некоторая поправка была введена только лет через 40 после обобщений Берцелиуса, правильная для очень многих минералов этой группы, – Вюрцем в Париже, указавшим на необходимость принять существование *многих* кремневых кислот, отвечающих одному и тому же кислотному ангидриду и многим природным минералам. Формулы этих кислот устанавливались и вычислялись из толкования анализов минералов. Наличие для них многочисленных и разнообразных изоморфных смесей затрудняло эти вычисления и приводило (и сейчас приводит) к конъюнктурам, выдаваемым за научные факты.

Легко убедиться, как это в свое время, давно уже, сделал автор этого введения, что экспериментальная база этих представлений отсутствует и держится в химии и в минералогии лишь благодаря рутине и тому, что литература на русском языке недостаточно учитывается в мировом масштабе и что критическая проверка этих представлений не была сделана на языке, более доступном ученым Запада и Америки.

Существование кремневых кислот, наличие которых предполагается в господствующих теориях строения силикатов, экспериментально не доказано. Последняя попытка, над которой работал много лет крупный минералог Г. Чермак, мне кажется, не может считаться удавшейся, так как индивидуальность и однородность коллоидальных тел, им выделенных, не установлены с необходимой точностью.

К сожалению, и кристаллохимия пошла по этому пути и в огромном большинстве приняла за исходные формулы для построения пространственных решеток и для толкования рентгенограмм эти возбуждающие сомнения представления<sup>1</sup>.

Это связано с другой методологически слабой чертой современной кристаллохимии – с резким преобладанием в ней чисто физических и геометрических представлений и недостаточной оценкой их химического значения (химические функции тел оставляются в стороне).

**25.** Автор этой книги выступил еще молодым, начинающим ученым в своей диссертации «О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах» (1891 г.)<sup>2</sup> с резко иным пониманием этой важнейшей на Земле, а вероятно, и на других планетах, группы минералов, чем то, которое тогда являлось (да и до сих пор является) господствующим.

<sup>1</sup> Синтезы гидратов кремнезема, существование которых не возбуждает сейчас сомнений (Шварц и его помощники), не подтверждают господствующих представлений. Синтезы кремневых гидратов открывают путь к представлениям, развиваемым в этой книге.

<sup>2</sup> Напечатана в 1891 г. в «Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou» и отдельно.

Его идеи сложились во время экспериментальной работы в лаборатории проф. Фуке в Collège de France (1889–1890 гг.) и Г. Ле Шателье в Ecole des Mines в Париже. Обезвоженные глины (большею частью каолины) при полном удалении воды без перегрева выше точки эндотермического эффекта, открытого незадолго перед тем Ле Шателье, обладали свойством не кремневых солей, а кислотных *ангидридов*. Перейдя затем к экспериментальному изучению дистена, андалузита и силлиманита, считавшихся тогда кремнекислыми солями алюминия, автор и в них не нашел никаких свойств солей, но обнаружил ярко выраженные свойства кислотных *ангидридов*, близких к кварцу. В ряде сравнительных опытов (сплавление с содой и др.) с кварцем, дистеном, не перегретым остатком глин и т.п. автор пришел к заключению, что глинозем и кремнезем играют в алюмосиликатах одинаковую роль и что оба они являются *кислотными ангидридами*. В таком случае каолин и его аналоги являются *кремнеглиноземистыми кислотами*, а такие минералы, как полевые шпаты, лейциты, цеолиты и т.д., – *кремнеглиноземистыми солями*.

Выходило так, что часть самых обычных соединений, каковы каолин, полевые шпаты, цеолиты и т.д., не являются кремневыми солями.

Убедившись опытным путем в неправильности представления о всех силикатах и алюмосиликатах как о кремневых солях, я выделил алюмосиликаты и их аналоги как производные комплексных кремнеглиноземистых и аналогичных ангидридов.

Как раз в это время на комплексные соединения было обращено внимание. Американский химик Уолкот Гиббс (W. Gibbs) в многочисленных работах разного качества указывал на общность и широкую распространенность этого явления в неорганической химии, в конце концов приведшего к современной теории комплексов.

Уолкот Гиббс был не один. Независимо от него шведский химик и минералог Бломстранд развивал в области соединений титана, ниобия, тяжелых металлов аналогичные представления и пытался разобраться в химии групп минералов, еще более загадочных по своей химической структуре, чем алюмосиликаты. В значительной мере исходя из работ Бломстранда, создавалась современная теория комплекса Вернера в Швейцарии (Цюрих), оказавшая огромное влияние на неорганическую химию.

Кремнеалюминиевые соединения оставались при этом вне внимания. Но были исследователи, как швейцарцы Галлисар де Мариньяк в Женеве и его ученик Тредвель, а может быть, и другие, которые включали алюмосиликаты в группу комплексных кремнеалюминиевых тел, но печатно этого не высказывали, и об этом стало известно из некрологов и воспоминаний о них после их смерти. Для кремния Мариньяк (а позже У. Гиббс) нашел ряд комплексных солей (кремневольфрамовых, кремнемолибденовых и др.). Были известны и кремнефосфорнокислые соединения.

Придя опытным путем к той же новой концепции, я обратился тогда (1899 г.) к изучению с этой точки зрения химических свойств силикатов и алюмосиликатов по первоисточникам, к огромной, разбросанной литературе об их парагенезе, псевдоморфозах, синтезе и мог убедиться в полной химической раздельности силикатов и алюмосиликатов. Попутно для меня выяснилось, что некоторые из основных идей, которые мне казались новыми, имели долгую историю и новыми не являлись. Почти одновременно с Берцелиу-

сом финляндский ученый Бонсдорф (1828 г.) настаивал на том, что глинозем, подобно кремнезему, является кислотным ангидридом и может давать соли. Группа шпинелей (и магнитного железняка) явно им отвечала. Бонсдорф не развивал своих идей. Идеи эти были тогда основательно забыты.

Исторический очерк этих идей и представлений о строении силикатов и алюмосиликатов был напечатан мною в 1891 г. в первой главе моей диссертации и восстановил забытый ход наших знаний<sup>1</sup>.

Опираясь на весь известный тогда опытный материал, в котором среди других большое значение имела многолетняя работа проф. И.И. Лемберга в Дерпте (Юрьеве)<sup>2</sup>, я мог выделить определенные подгруппы алюмосиликатов, резко различной химической структуры: подгруппы каолиновых алюмосиликатов, хлоритов и хлоритоидов. В университетском преподавании я проводил и выработывал новое понимание химической природы этой группы минералов (с 1892 г.). В 1901 г. я, по инициативе П. Грота, напечатал в «*Zeitschrift für Krystallographie*» сжатое изложение моей классификации природных силикатов, в том числе и алюмосиликатов. Благодаря этому оно стало известно за пределами области знания русского языка и основы его перешли во все компендии и сводки больших трактатов химии и минералогии вне России.

**26.** Между этой классификацией и господствующей, по мере развития и углубления ее во время преподавания, выяснялись все бóльшие противоречия; правильность моих взглядов могла опираться, мне кажется бесспорно, на имеющийся конкретный научный материал, но могла быть доказана только новым систематическим исследованием – *постановкой синтеза алюмосиликатов* и точным изучением их физико-химических особенностей.

Передо мной ясно стала эта задача в начале моей преподавательской деятельности в Московском университете к концу XIX столетия. Если бы я захотел идти дальше по этому пути и окончательно решить противоречия между новым и старым представлениями, я должен был бы создать в Москве лабораторию для синтеза силикатов и алюмосиликатов по-новому, с новым идейным заданием – пойти по пути, который вытекал из сделанной мной теоретической переработки всего собранного раньше материала. Однако я по

---

<sup>1</sup> Эта первая глава была в 1910 г. целиком (с литературой) переведена на немецкий язык без моего ведома и перепечатана в книге: *Dr. Asch. Theorie d. Silikaten*. В конце этой главы указано, что она представляет перевод из моей книги. Немногое я мог бы прибавить теперь к этой главе: как, например, значение работ И.И. Лемберга и его школы, выяснившееся позже; неизвестные тогда взгляды Мариньяка и Тредвеля и т.п.

<sup>2</sup> Работы Лемберга, оказавшие на меня большое влияние и начатые им (1876 г.) много раньше, чем я приступил к изучению силикатов (1889 г.), были известны мне еще до Парижа в связи с вопросами выветривания, на которые обратил мое внимание В.В. Докучаев (1885 г.). В Париже и позже в Москве я их внимательно проштудировал. Одним из основных методологических недостатков этих работ было то, что полученные им продукты не были физически однородны, «чисты». Лемберг работал в бедной лабораторной обстановке при полном непонимании окружающих. С этой точки зрения ярко характерен посмертный отзыв о нем крупного ученого В. Оствальда в его воспоминаниях; не менее неверен, как мы теперь видим, да и тогда видели, отзыв Оствальда о другом его дерптском современнике – А. Шмидте. И. Шмидт, и Лемберг оставили в науке след того же порядка, что и сам Оствальд, чего он абсолютно не понимал, глядя на них сверху вниз. На работы Лемберга обратил внимание в 1923 г. Шнейдерхён, давший им критический обзор.

этому пути – после раздумывания и колебаний – не пошел, думая, что по нему пойдут другие. Может быть, я сделал тогда ошибку, чего и боялся тогда сознательно, но обстоятельства были сильнее меня и не могли быть мною тогда предвидены. Теперь, доживши до большой старости и сохранивши силу мысли и научной работы, я позволю себе здесь, неожиданно для себя, сводя вновь (остановленный трагическим уходом из Московского университета в 1911 г.) обзор наших знаний о природных силикатах и алюмосиликатах, вспомнить о пережитом и указать, почему я сознательно не пошел по ясному для меня и нужному пути, почему не создал экспериментальную школу синтетического химического исследования, – по новому пути – проблем, связанных с природными силикатами и алюмосиликатами. Не сделал того, что сделали – одновременно – в более трудной обстановке и небольшой лаборатории И.И. Лемберг в Дерпте и позже него Дэй в мощной геофизической лаборатории Карнеги в Вашингтоне, как раз в те годы, когда я работал в Московском университете.

27. Мне пришлось занять кафедру минералогии в Московском университете (1891 г.) в очень своеобразный момент в истории минералогии в России. Почти все кафедры минералогии университетов и высших технических и медицинских школ были заняты не минералогами, а геологами. Традиция минералогическая держалась в Горном институте в Петербурге, в Варшаве, где был недолго М.В. Ерофеев, а потом А. Лагорио<sup>1</sup>. В Московском университете до меня долго занимал кафедру М.А. Толстопятов (с 1868 г.), научно не работавший, палеонтолог по подготовке, первый после Г.Е. Щуровского<sup>2</sup> профессор минералогии<sup>3</sup>. Минералогии на уровне науки того времени в Московском университете, можно сказать, не было<sup>4</sup>. Я сам, ученик В.В. Докучаева и С.Ф. Глинки в Петербургском университете, получил научную подготовку по методам исследования только за границей в Мюнхене и Париже. В. В. Докучаев, один из крупнейших натуралистов, был геологом и в это время создавал в почвоведении новое течение мирового значения, в котором и я имел счастье участвовать.

Но его лекции минералогии не были банальными. Он резко выдвинул в них динамическую сторону минералогии, и этим его лекции отличались от преподавания минералогии у нас и за границей.

В этом отношении я явился в Москве его последователем, внеся с первых же шагов в преподавание кристаллографию как отдельную науку – физику твердого состояния материи – и минералогию как историю минералов зем-

---

<sup>1</sup> В Харькове А.С. Брио давно перестал лабораторно работать, хотя он (ученик В. фон Ланга в Вене) имел хорошую кристаллографическую подготовку.

<sup>2</sup> Г.Е. Щуровский был первым профессором Московского университета по естественной истории. Он читал вначале зоологию, ботанику, геологию и минералогию, М.А. Толстопятов был первым профессором минералогии в Московском университете.

<sup>3</sup> Обе диссертации М.А. Толстопятова, натуралиста с натурфилософским уклоном, посвящены были кристаллографии, но представляли сводку литературных данных и не являлись научным исследованием. Сводка сделана для того времени добросовестно и широко. Он был любителем минералов, оставил хорошую коллекцию, считался блестящим лектором. После его смерти изданы были его наблюдения над морфологией бериллов.

<sup>4</sup> Я застал в Москве только что оборудованную химическую лабораторию при Минералогическом кабинете, которую М.А. Толстопятов провел с борьбой в факультете по инициативе хранителя кабинета, его приятеля, Е.Д. Кислаковского.

ной коры, продолжая в ней течение, исходящее от Бюффона, а не от Линнея, которое в то время всюду господствовало.

Мне казалось, что в том состоянии минералогической работы, которое существовало в 1891 г. в России, я не мог опираться в своей университетской преподавательской и исследовательской работе на одну, хотя бы и важнейшую, проблему, касающуюся одной группы минералов, тоже хотя бы важнейшей. Мне казалось, что надо опираться на более широкую базу исследования; с другой стороны, надо было дать стремящейся к научной работе молодежи максимальную возможность проявлять научную инициативу.

**28.** Вопросы химического строения алюмосиликатов и силикатов рассматривались на этом широком фоне, но лаборатория для их синтеза, в целях проверки нового их понимания, не была создана, – для этого сил и времени не было.

Однако при ежегодной переработке университетского курса минералогии, в котором силикаты и алюмосиликаты, при динамическом понимании минералогии, вместе с природными водами занимали основное место, постепенно углублялась теория их строения и строения им аналогичных и близких групп минералов.

Я положил в основу широкое изучение минералогических процессов земной коры, обращал основное внимание на процесс, а не только на исследование продукта процесса (минерала), на динамическое изучение процессов, а не только на статическое изучение их продуктов, причем – после некоторых колебаний – остановился для своей исследовательской работы главным образом на минералогии, а не на кристаллографии<sup>1</sup>.

В научной среде молодежи, работавшей около меня, индивидуализация проблем исследования была максимальная. Но в основу работ, какова бы ни была тема, было положено *точное физико-химическое количественное исследование*, стоящее на уровне наших знаний.

Это совпало с временем удивительного перелома и подъема научного знания, которое произвело открытие в 1896 г. явлений радиоактивности, сразу остановивших мое внимание, меня захвативших.

Наряду с историей минералов, стал вопрос об атомах, быстро изменивший характер преподавания минералогии и приведший к выявлению геохимии.

Фактически в среде Минералогического кабинета Московского университета в 1896–1911 гг. и возрождавшегося Минералогического музея Петербургской Академии наук в 1906–1917 гг. шла большая творческая работа по трем направлениям, связанным с атомным аспектом мира. Здесь сложилось понимание геохимии как науки об истории химических элементов (атомов) нашей планеты, выявилась связь этих процессов с явлениями жизни (позже *биогеохимия*) и начался подход к изучению радиоактивных явлений в их проявлениях минералогически-геологических (теперь *радиогеология*).

Геохимические проблемы и проблемы радиоактивности захватывали более глубоко научный персонал Кабинета, чем силикаты и алюмосиликаты.

---

<sup>1</sup> Около трех лет я работал экспериментально в области полиморфизма. К сожалению, оставив эту работу, начатую в Париже, и перейдя к минералогическим проблемам, я ничего не напечатал из полученных результатов, кроме помещенных в моей речи о полиморфизме и в сводке Грота (Chemische Krystallographie) и Арцуни (Chemie der Krystalle), которым я сообщил данные в частных письмах.



Группа ассистенток и специалистов Московских Высших женских курсов с проф. В.В. Карандеевым.

Среди них ученицы В.И. Вернадского: В.А. Варсанюфьева (первая слева), А.Б. Миссуна (вторая слева, стоит), Е.Д. Ревуцкая (третья слева, сидит) и О.М. Лебедева, по мужу Щубникова (пятая слева, сидит). На снимке также: Е.Н. Ежова (четвертая слева, стоит) и О.И. Мирошкина. 1911 г.

Однако в работах А.Е. Ферсмана были подвергнуты критическому пересмотру подгруппа магнезиальных силикатов и подгруппа цеолитов согласно новому пониманию химического характера этих природных тел<sup>1</sup>, а С.П. Попов применял ту же путеводную нить для понимания феррифосфатов, причем  $Fe_2O_3$  являлась кислотным ангидридом.

Я непрерывно следил за научной работой в этой области и подготавливал монографию о природных силикатах и алюмосиликатах в той большой сводке – критической – наших знаний по минералогии вообще, а России в частности, которую я начал печатать в Академии наук в Петербурге в 1908 г. Я думал посвятить им отдельный том в «Опыте описательной минералогии». В связи с тем, что мне необходимо было заняться другими неотложными работами, я с 1917 по 1924 г. не мог продолжать этот «Опыт», который прекратился на недоконченном втором томе в 1922 г.<sup>2</sup> Семь лет невозвратимы в мои годы, и ясно, что эту работу надо мне оставить<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> В своей книге А.Е. Ферсман решил задачу, которую я пытался решить, создавая классификацию, но не справился. Данное им представление о минералах подгруппы палыгорскита в общем вошло в науку. Он конкретно указал здесь впервые на особый характер  $Al_2O_3$  в этих минералах.

<sup>2</sup> Вышли первый том, посвященный природным элементам, и второй с введением в бинарные сернистые минералы (и их аналоги) и главой о сероводороде [Избр. соч., т. II, 1955 и т. III, 1959, стр. 34].

<sup>3</sup> «Опыт описательной минералогии» имел задачей не только критическую переработку нашего знания о минералах, но дать вообще минералогии России. Выполнение этой последней



А.Е. Ферсман, студент 3-го курса, перешедший в Московский университет на кафедру В.И. Вернадского. 1903 г.

Не ожидая полной обработки, я собирался дать эту сводку, более сжатую, в издании моих московских лекций. В 1910 г., благодаря инициативе моего слушателя, теперь профессора А.В. Казакова я начал переиздавать свои лекции Московского университета в большом числе экземпляров, как книгу. Я пользовался для этого и записями А.В. Казакова, и моими собственными (для силикатов и алюмосиликатов почти сплошь), и прежними изданиями лекций. Второй том, посвященный всецело силикатам и алюмосиликатам, вышел в 1912 г., когда меня уже не было в Москве<sup>1</sup>. Конец лекций и новое окончательное их издание не осуществились по ряду причин и, в частности, в связи с необходимостью затратить время на организацию Минералогического, а потом Геологического музея в Академии наук в Петербурге, Радиевой экспедиции (1914 г.) и Комиссии по изучению естественных производительных сил России (1915 г.).

Эти лекции – единственная тогда попытка по-иному, чем обычно, охватить минералогию этой группы – остались почти неизвестными вне России<sup>2</sup>, но у нас они быстро разошлись и оказали прочное влияние.

**29.** Оно еще увеличилось долголетним моим преподаванием в Московском университете и преподаванием моих учеников, вошедших в круг этих идей и занявших кафедры минералогии в ряде высших школ.

Создалось своеобразное, почти территориальное разделение взглядов на химическое строение этой важнейшей группы минералов, фактически преобладающей земной материи, одно – в нашей стране и в связанных с русской культурной жизнью странах и другое – вне этого культурного круга.

---

задачи, по решению Всесоюзной конференции по минералогии 1927 г., продолжается сейчас – под редакцией А.Е. Ферсмана – Ломоносовским институтом Академии наук.

<sup>1</sup> Эти лекции минералогии явились продолжением ранее изданных, которые не были закончены. Из них печатное издание 1899 г. заключает части, в это издание не вошедшие.

<sup>2</sup> Они стали известны только благодаря отдельным экземплярам, посланным заграничным ученым, знающим русский язык. Я надеялся дать скоро новое издание, более полное. Я знаю только один отзыв, проф. Ф. Замбонини (1914 г.) в «Zeitschrift für Krystallographie».

Оно вышло за пределы минералогии. К.Д. Глинка уже в своей докторской диссертации с этой точки зрения охватил почвенные процессы такого перво-степенного значения, как явления выветривания и поглощения. Он через свое почвоведение внес эту точку зрения не только в русское почвоведение, но и в мировую научную мысль.

Оказало влияние это понимание химического строения и на петрографию в нашей стране, например в тех изменениях, какие внес проф. А.С. Гинзберг в петрографическую классификацию, созданную Ф.Ю. Левинсон-Лессингом.

Надо отметить еще одно течение, которое независимо в значительной мере внесло те же основные идеи понимания алюмосиликатов в русскую и польскую научную мысль. Это – влияние И.И. Лемберга и его ученика С. Тугутта, теперь профессора Варшавского университета.

Комплексная природа алюмосиликатов прочно вошла в польскую школу минералогов вне той ее формы, которая (каолиновое ядро) была защищаема мною. Здесь хронологически перепутались два независимых течения; однако я опирался в своих выводах на результаты Лемберга прежде, чем были сделаны им и С. Тугуттом выводы о комплексном характере алюмосиликатов, и мои представления были известны в польской среде через польских ученых, работавших в русской научной среде. Один из них, С.А. Вейберг (тогда в Варшаве, теперь во Львове), первый назвал  $H_2Al_2Si_2O_8$  каолиновой кислотой, а отвечающие ей минералы – каолинатами.

Благодаря моей старой статье в «Zeitschrift für Krystallographie» (1901 г.), эти представления проникли, как указано, во все большие компендии химии, а принятие основного представления о комплексном характере алюмосиликатов Г. Ле Шателье в его переведенной на ряд языков (в том числе и на русский) книге о силикатах ввело это представление в среду химиков. Мне кажется, русские химики с ним ознакомились через Ле Шателье.

**30.** Таким образом, в конце концов в нашей стране и среди некоторых отдельных ученых за ее пределами представление о химическом строении алюмосиликатов резко отличалось от господствующих взглядов.

Различия в общих чертах могут быть сведены, с точки зрения химических функций, к тому, что, по господствующему представлению, все силикаты являются кислотным ангидридом ( $SiO_2$ ), гидратами или солями различных кремневых солей, а по другому – что есть ряд кислотных ангидридов ( $SiO_2$ ,  $Al_2SiO_5$  и т.д.), ряд кремневых кислот (гидратов) и ряд сложных кремнеглиноземистых кислот (гидратов), ряд солей этих кислот<sup>1</sup>. Но на этом различие не кончается. Совершенно ясным становится, что представление о кислотных ангидридах, кислотных гидратах и солях не охватывает всего разнообразия наблюдаемых в природе случаев: есть ряд минералов более сложной химической функции, не попадающих в эти простые химические представления.

Без синтетической химической работы химическая функция этих тел не может быть выяснена. И *условно мною эти минералы были выделены как продукты присоединения* к ангидридам, к гидратам и к солям. Это – явно сложные по своим химическим функциям группы. Уже сейчас можно выделить особую группу оксисоединений.

Несомненным сейчас представляется, что эти минералы, к числу которых относятся такие обычные, как каолины, гранаты, нефелины, эпидоты и

---

<sup>1</sup> Очевидно и аналогичных соединений изоморфных рядов Si и Al.

т.д., распадутся при дальнейшем исследовании на химически очень различные тела. Их исследование представляет чрезвычайный интерес и должно, начавшись с синтеза природных продуктов, вестись с более широкой точки зрения химии кремния, алюминия и их аналогов. В химии кремния мы уже имеем конкретные данные, позволяющие утверждать наличие неизвестных среди природных силикатов химических функций (например кремневодороды, кремнеспирты, силаны и т.д.).

**31.** Для природных тел (среди которых кремневодороды вероятны) особое внимание с этой точки зрения должны обратить на себя силикаты и алюмосиликаты, содержащие галоиды и группировку воды –  $H_2O$  – кислорода и водорода, выделяющихся при распадении этих тел в форме молекул воды. Но ничто не указывает (и явно не отвечает реальности), чтобы эти группировки  $H_2O$  в таком виде заключались в минералах.

Для очень многих из алюмосиликатов и силикатов вопрос о химическом значении этих группировок водорода и кислорода, выделяющихся в виде молекул воды, играет первостепенную роль.

Нельзя забывать, что для ряда минералов этой группы, богатых такими группировками, условия, в которых они образуются, отвечают тем, при которых вода имеет свойства кислотного ангидрида, по-видимому более сильно, чем  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ .

В таком случае *вода может входить в комплексный кислый ангидрид*. К сожалению, это указание С. Аррениуса на изменение химической функции  $H_2O$  выше ее критической точки научно точно не разработано.

Все же и сейчас удобно и важно отметить разный характер *воды* (т.е. группировки атомов, выделяющихся при нагревании в виде  $H_2O$ ) и ввести понятие, которое я буду в дальнейшем употреблять, о существовании гидроксильных групп (НО), водород которых не может заменяться при химических реакциях металлом, а вся гидроксильная группа целиком заменяется при этом галоидами или атомом кислорода. Тела, в которых находятся такие группы, я буду называть *оксисоединениями*, таковы каолин (для оксигруппы) и хлориты.

Не исключена возможность вхождения в пространственные решетки силикатов и алюмосиликатов, не связанных в группировку (НО) атомов водорода и кислорода или одного водорода.

**32.** Еще одно явление, неизбежно вытекающее из признания химической сложности группы силикатов и алюмосиликатов и совершенно не изученное, есть существование в этой группе минералов *изомерии*.

Уже сейчас имеющиеся химические данные позволяют с большой точностью устанавливать для соединений Si и Al структурные формулы. Эти формулы химически могут быть проверены в своих следствиях и должны в основном отвечать правильно построенным кристаллохимическим пространственным решеткам. При самых первых попытках построения – на этих основах – структурных формул выяснилось для меня, что кремний должен обладать разными свойствами в продуктах присоединения и в ядре, например в гранатах атомы кремния, входящие в каолиновое ядро, должны отличаться от кремния, входящего в «приставку» А. Различный характер кремния может считаться установленным опытом, например в синтетических продуктах, полученных И.И. Лембергом, С. Тугуттом и др.

А.Е. Ферсман – для группы палыгорскита – указал, что для объяснения ее необходимо признать разные свойства атомов алюминия, в сравнении с теми, которые он имеет в каолиновых алюмосиликатах, – он входит в приставку А, а ядром является силикат. К тому же приведет, вероятно, изучение химии некоторых слюд.

Выделение резко различных больших подгрупп алюмосиликатов – каолиновых, хлоритовых, хлоритоидных, богатых алюминием, очевидно тоже указывает, что должны существовать химические различия между атомами кремния и алюминия, входящими, например, в каолиновые алюмосиликаты или в хлориты.

Уже отсюда следует, что в силикатах и в алюмосиликатах (и их аналогах) мы должны встретиться с явлением изомерии, т.е. с существованием одинаковых по стехиометрической формуле соединений, химически различных в зависимости от места, занимаемого каким-нибудь элементом в структурной формуле соединения.

Химическое значение имеет изомерия, очевидно, только в случаях, когда дело идет о химическом различии соединений одной и той же формулы в узких и определенных пределах тел одной и той же химической функции.

**33.** Такие случаи есть, но они пропускаются и не исследованы.

Я указал в 1910 г. на такое соотношение между алюмосиликатами каолинового строения, такими, как гранаты, и силикатами, как мелилиты и гелениты, в которых алюминий входит в приставку А, – случай, аналогичный палыгорскитам, богатым глиноземом, указанный А.Е. Ферсманом.

Сейчас мы имеем другой случай изомерии, который, вероятно, позволит точно установить наконец это явление в природных телах, – это подгруппа каолина, где для тел одной и той же формулы – оксигидратов  $H_2Al_2Si_2O_7(OH)_2$  – мы имеем три разных, близких по свойствам минерала: каолин, накрит и дикцит. Эти тела образуются при разных условиях, близки, но резко отличны по пространственной решетке и по оптическим свойствам. Их исследование – в этом аспекте – стоит на очереди дня.

Должно быть, это же явление мы имеем для андалузита, силлиманита и дистена.

**34.** Ясно, как уже указывалось, что основная работа, которая должна быть немедленно широко поставлена и которую наша страна не должна упустить, – это широкая постановка *синтеза* кислородных соединений кремния и алюминия.

Как указано, обстоятельства моей научной жизни сложились так, что я никогда не мог (как не раз хотел и ясно сознавал, что для полного решения данной проблемы – выяснения химического строения этой важнейшей группы минералов – должен был сделать) *организовать* систематическую экспериментальную работу в этой области знания. Ибо можно экспериментом решать задачи только тогда, когда научно ставится вопрос, на который опыт должен научно ответить. Я же пользовался в значительной части чужим экспериментом, массовым экспериментальным фактическим материалом, так же как и массовым наблюдательным материалом, выводя этим путем эмпирические обобщения.

Теперь, приближаясь к грани жизни, я вижу, что я лично могу только высказать глубокую уверенность в том, что решение проблемы химическо-

го строения силикатов и алюмосиликатов не может быть достигнуто одним анализом рентгенограмм, кристаллохимией силикатов и алюмосиликатов. Одновременно с этим должен быть широко поставлен синтез, направленный на выявление противоречий между кристаллохимическими представлениями и минерало-химическими обобщениями, с одной стороны, а главным образом – на выяснение и учет всех различных химических функций, которые в скрытой и явной форме находятся в телах этой группы минералов, и на точное установление тех различнейших кислородных соединений кремния и алюминия, немногие из которых нам сейчас известны в их природных представителях. Химия кремния и алюминия нам едва известна, и она таит в себе много важнейших, и теоретически, и жизненно, проявлений вещества.

Хотя природные кислородные соединения кремния и алюминия до сих пор резко господствуют среди всех кислородных соединений, они не могут представлять достаточно широкую базу для коренного перелома химии кремния и алюминия, для ее выявления, как выявилась химия углерода и азота на базе изучения природных органических соединений. Природные соединения кремния и алюминия в косном веществе земной коры едва ли многим превышают тысячу и не дойдут до двух тысяч; природные соединения углерода и азота, биохимически созданные, превышают сотни тысяч, должно быть миллионы атомных комбинаций. В то время как химические функции природных соединений алюминия и кремния исчисляются единицами, химические функции природных органических соединений чрезвычайно разнообразны и, должно быть, могут быть охвачены только числами следующей декады – сотнями.

Лишь благодаря тому, что научная мысль в создании химии углерода исходила из огромного, уже *готового* природного синтеза живого вещества, она смогла в немногие поколения исключительно глубоко выявить химические свойства атомов кислорода, водорода, углерода и азота, создав органическую химию.

Природные тела алюминия и кремния не могут дать такой широкой базы для их химии. Здесь сразу необходим новый синтез. Но для этого синтеза эти природные силикаты и алюмосиликаты могут явиться исходными точками большого значения.

Едва ли можно сомневаться, что синтез, термодинамическая и химическая обстановка которого во много раз может превысить природные земные условия, выявит негаданные свойства атомов кремния и алюминия. Мы не можем даже предугадать будущей химии этих двух элементов.

**35.** Обратимся теперь к той конкретной задаче, которая сейчас стоит перед нами и которая, может быть, позволит разобраться в существующих невязках между пространственными решетками кристаллохимии и химическими структурными формулами. Может быть, мы здесь получим возможность, пользуясь рентгенометрической методикой, перенести структурные химические формулы в пространство.

Задача эта – *проблема каолинового ядра*, существование которого в ряде случаев – важнейших, самых распространенных и самых характерных минералов – выявляется очень резко.

Каолиновое ядро выявляется в дифракционных X-спектрах в виде существования определенных группировок кислорода вокруг атомов алюминия

и кремния, одинаковых для всех этих минералов, которые составляют как бы *остов* каолинового алюмосиликата и одинаковы во всех них. Это сейчас наблюдается для *всех* кислотных ангидридов, гидратов и алюмокремневых солей каолинового строения. То же самое наблюдается для очень многих продуктов присоединения к ним (группы нефелина, скаполита и т.д.). Но все до сих пор изученные *оксиалюмокремневые соединения* каолинового строения (каолины, слюды) и некоторые из продуктов присоединения к солям каолинового строения этого распределения атомов не показывают в имеющихся кристаллохимических построениях. Между тем, все каолиновые алюмосиликаты относительно очень легко синтетически получают друг из друга (и особенно из каолина) и в природе дают при выветривании, метаморфизме, плавлении бесчисленные переходы одного в другой.

Если построения кристаллохимиков верны, то в такой обычной реакции, как каолинизация полевых шпатов или цеолитов, приходится допускать полное разрушение каолинового ядра, его разрушение и вновь его создание в бесчисленных синтезах каолиновых алюмосиликатов из каолина. Между тем, мы знаем, что каолиновое ядро (это известно для  $Al_2Si_2O_7$ ) *образуется с поглощением тепла* и исключительно при температурах выше  $180^\circ$  и при большом давлении<sup>1</sup>.

Трудно представить себе, чтобы было случайностью установление каолинового ядра обработкой рентгенограмм как раз во всех солях кислот каолинового строения, их ангидридах (кислотах) (значит и гидратах?) и значительной части продуктов присоединения к ним.

Трудно тем более, что для получения отвечающего каолиновому ядру строения пришлось исследователям, стоящим на почве господствующих взглядов, ввести резко противоречащие их представлениям новые допущения, коренным образом меняющие представление о силикатах и алюмосиликатах как солях одних и тех же кремневых кислот. Эти допущения следующие: 1) алюминий и кремний играют в этих телах (и во многих других) одинаковую роль, 2) существуют комплексы  $(AlO_4)$  и  $(SiO_4)$ , могущие замещать друг друга, и 3) они имеют характер комплексных ионов с отрицательным зарядом  $(AlO_4)^{-5}$  и  $(SiO_4)^{-4}$ .

Я не могу здесь вдаваться в изложение кристаллохимии пространственных решеток алюмосиликатов и силикатов. Мне необходимо только отметить основные идеи, в основу их положенные.

В. Брэгг-сын, первый разобравший рентгенограммы силикатов и алюмосиликатов, а за ним и последующие исследователи исходили из обычных формул минералогов и не обращали внимания на химические свойства тел, рентгенограммы которых они дешифровали. Эта сторона стояла вне поля их зрения. Они исходили из существования ионных решеток для этих минералов и необходимости их подчинения правильностям электростатических равновесных систем.

При подходе к обычным алюмосиликатам они встретились с трудностями, в которых могли разобраться, только сделав дополнительные допущения, не противоречащие электростатическим равновесиям. Выход был найден

---

<sup>1</sup> См. В. Вернадский. Очерки геохимии, 4-е изд., 1934 [Избр. соч. 1, 1954].

Махачки, который исходил из представлений об изоморфных замещениях комплексами атомов.

Проф. Махачки допустил (1928 г.), что в некоторых алюмосиликатах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  играют одинаковую химическую роль. Махачки указал на возможность выйти из затруднения, допустив существование в этих минералах комплексов  $(\text{AlO}_4)$  и  $(\text{SiO}_4)$ . Эти комплексы выражаются тетраэдрами, в центре которых находятся ионы Al или Si, а в углах – ионы кислорода. Оказывается, что такие тетраэдры захватывают в некоторых случаях все ионы кислорода каолиновых алюмосиликатов. Из рентгенограмм видно, что для этих минералов алюминий и кремний всегда окружены атомами кислорода, ближе них нет ни одного атома другого элемента. Получается своеобразный остов:



Принятие гипотезы Махачки дало превосходные результаты и позволило разобраться в целом ряде случаев, долго не поддававшихся пониманию. При этом и Al, и Si, и O в своих рядах давали ясные диффракционные спектры X-лучей, – никакой новой гипотезы не было нужно для их объяснения.

Допущенные Махачки комплексы, действительно, могли существовать и отвечали строению каолинового ядра, выведенному из химических соображений, стоявших вне поля зрения кристаллохимиков.

Каолиновое ядро в пространственной решетке выражается в таком случае в виде тетраэдров  $(\text{AlO}_4)$  и  $(\text{SiO}_4)$  указанного строения, захватывающих для солей и кислот каолинового строения все *кислоты* минерала, причем между Al и Si и кислородами не было никаких других атомов. Расстояния между ними зависят от сил, отвечающих атомам O, Al и Si в этих решетках, для всех каолиновых алюмосиликатов одинаковых. Для всех них образуется как бы охватывающая все пространство алюмосиликатная губка, состоящая из непрерывно правильно расположенных O–Si и O–Al тетраэдров, в промежутках между которыми расположены все другие химические элементы. Количество атомов  $\text{Al}:\text{Si} = 2:2 + n$ , где  $n$  – целое число<sup>1</sup>.

Чрезвычайно характерно и важно с точки зрения устойчивости структур алюмосиликатов, что кварц и многие силикаты, наиболее распространенные, дают ту же самую структуру из тетраэдров  $(\text{SiO}_4)$ .

Мне кажется (это не было осознано Махачки) вполне очевидным, что в этих структурах выражается одинаковый химический характер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в природных земных реакциях и что правильна мысль Бонсдорфа, высказанная больше ста лет тому назад, и те представления и идеи, которые охватили мою научную работу со времен моей молодости.

**36.** Для того чтобы более четко поставить и проблему и невязку, удобно несколько уточнить наше представление о силах химических, которые мы принимали при толковании химических реакций, явлений кристаллизации и электростатических равновесий, отвечающих пространственным атомным решеткам.

Неизбежно приходится исходить из представления, что все эти силы, сдерживающие атомы вместе, в одном химическом соединении, – силы электрические, кристаллические и химические, так названные на основании ме-

<sup>1</sup> Эмпирически не превышает 10.

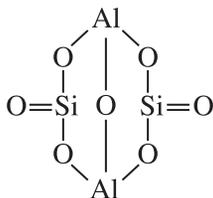
тодики исследований, – являются различным выражением одного и того же, что *они идентичны*.

Для построения пространственных решеток приходится допустить, помимо химических сил, связанных с валентностью, – три валентности для атома алюминия и четыре для атома кремния, – дополнительные валентности, которые входят в «координатное число» и могут быть, если это нужно, приравнены координатному числу (химическому) в теории комплексов Вернера. Для Al таким числом будет 4, 5 и 6, для Si – 4. Следовательно, для Si координатное число совпадает с числом валентности; для Al же мы имеем в алюмосиликатах *большее* число.

Исходя из химических соображений, до получения рентгенограмм и их толкований, я должен был допустить (1929 г.) для Al в каолиновом ядре лишнюю валентность, не входя в ее оценку, в смысле Вернера<sup>1</sup>.

37. На основании изучения парагенезиса и синтеза алюмосиликатов были выделены мною семейства минералов, генетически в природе и синтезе связанных между собою в особую подгруппу *каолиновых алюмосиликатов*. Для них было мною в 1898–1899 гг. установлено существование характерного комплекса  $Al_2Si_2O_7$  (каолинового ядра)<sup>2</sup>, остающегося неизменным при бесчисленных химических процессах, природных и лабораторных, частью идущих в твердой кристаллической среде. Этот комплекс (метанакрит) должен был иметь химический характер сложного ангидрида, т.е.  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  должны были иметь в нем одинаковые функции – кислотных ангидридов, и очевидно, в пространственной решетке они должны быть одинаково распределены по отношению к окружающим атомам: Al и Si должны были быть химически идентичными.

38. Для этого ядра я вначале предложил такую формулу:

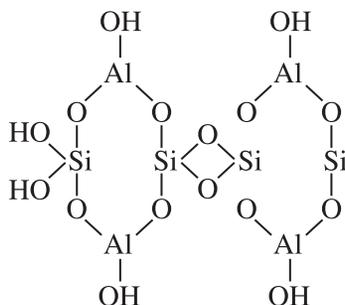


причем при образовании солей, например самой простой  $Na_2Al_2Si_2O_8$ , металлы (и водород кислот) соединены с атомами Al (через O), а не с атомами Si. В этой формуле не выражено 1) *сходство* Al и Si и 2) *резкое различие* в положении атомов Si и Al в ядре – Si расположен так, что ряд новых атомов Si (в форме  $SiO_2$ ) может прибавляться к ядру и давать в общем неизменное по основным свойствам ядро  $Al_2Si_2+nO_7+2n$ . Я предположил сейчас же, что прибавление лишних кремнеземов  $n SiO_2$  (до  $10SiO_2$ ?) идет к атомам Si, т.е. двойная связь  $O=Si$  разрывается, но я сделал ошибку, представив себе, что при-

<sup>1</sup> Эта валентность выявляется в рентгенограммах в виде координационного числа 4. Может быть, она вполне отвечает остальным трем валентностям Al.

<sup>2</sup> Я называл его раньше слюдяным ядром, думая, что оно во всех слюдах одинаково, что оказалось неверным. Раньше 1910 г. я заменил его в преподавании и в работе словом «каолиновый».

ставка А присоединяется не к атомам Al, но к атомам Si. Формула каолина в таком случае была бы<sup>1</sup>:



39. Углубленное опытное исследование каолина (1923–1930 гг.) над его водой, сделанное мною (хотя неоконченное) с В.К. Агафоновым в Париже и К.А. Ненадкевичем в Ленинграде, и дальнейшая переработка новых данных заставили меня в 1929 г. перейти к другому толкованию формулы каолинового ядра<sup>2</sup>.

Гипотеза, допускавшая, что приставка А (для каолина – H<sub>2</sub>O) должна быть связана с атомами кремния, а не алюминия, связалась с тем, что мы не знаем случаев, где бы в формуле



$q$  было бы больше 2. Когда строилась моя теория (1898 г.), я не принимал возможности допустить для Al валентность (в той или иной форме), большую 3. В 1928 г. я думал иначе.

Меня всегда смущало, что я допускал два рода соединения с атомами кремния: 1) групп SiO<sub>2</sub> и 2) приставок А, в которых могли быть и группы SiO<sub>2</sub>. Между тем, в первом случае идет присоединение к ядру, а во втором – приставка А в ядро явно не входит.

В то же время опытное исследование выделения воды из каолина показывает, что химически столь резко различные «воды», как кислотная гидроксильная группа, способная замещаться металлами и, по основному представлению, долженствовавшая соединяться с атомом Al<sup>3</sup>, и вода, отвечающая оксигруппам и возможному



К.А. Ненадкевич в лаборатории химии минералов Геологического музея им. Петра Великого в С.-Петербурге. 1912 г.

<sup>1</sup> Двойная формула была симметрична. Очевидно, возможна и несимметричная.

<sup>2</sup> Напечатано впервые в 1930 г.

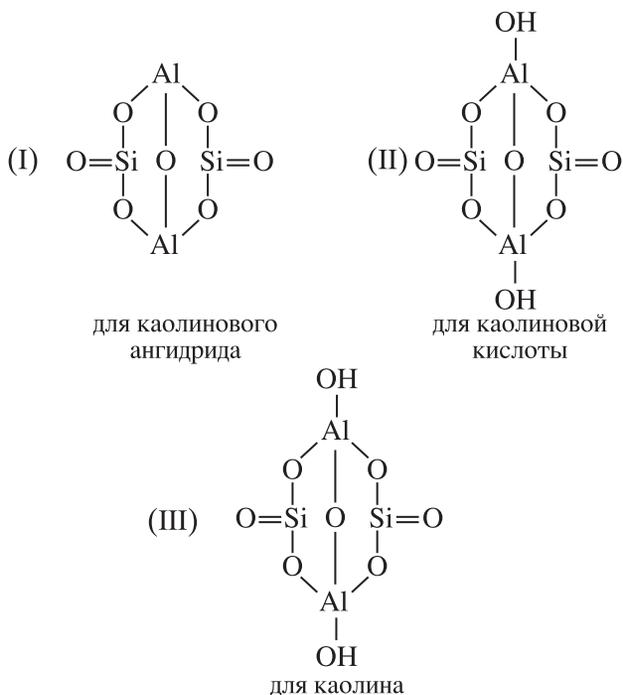
<sup>3</sup> Исходя из того, что все каолиновые кислоты содержат, судя по солям, не больше двух гидроксильных групп, водород которых замещается металлом (соответственно двум атомам в них алюминия), а количество атомов Si может в них дойти до 12.

водороду формулы (III), выделяются большей частью почти одновременно, как будто в структуре тела находились в одном месте.

Существование оксигруппы (ОН) и водорода (H) в формуле каолина могло, казалось, быть проверено опытом. Можно было ждать замещения их Вг. Наши с К.А. Ненадкевичем попытки не привели ни к каким определенным результатам<sup>1</sup>. Отсюда следует, что каолиновым ядром должно являться тело состава  $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$ , где  $n$  может быть равным 0.

Во-вторых, атомы Al должны обладать четвертой валентностью, и к ним присоединяются как комплексы А продуктов присоединения, так и гидроксильные группы, способные замещаться металлами.

Исходя из всех этих соображений, дальше вдаваться в рассмотрение которых я здесь не могу, я решился допустить четвертую валентность для Al в этой группе минералов, и формула ядра будет в таком случае:

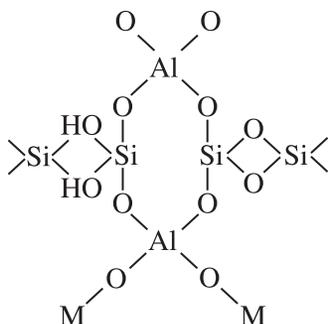


**40.** Исходя из того выражения, которое каолиновое ядро получает в пространственной решетке, следует, что можно выразить и на плоскости проекцию всех кислородов, связанных непосредственно с  $Al_2Si_2$  и с  $Al_2Si_{2+n}$ , т.е. с каолиновым ядром.

Я называю такое выражение ядра *насыщенным каолиновым ядром* (при  $n = 0$ ). Оно захватит 12 атомов кислорода.

<sup>1</sup> Опыты в этом направлении могут дать интересные результаты. Желательно их повторение.

Формула его будет:



Кислороды, связанные с Si, соединяются с  $\text{SiO}_2$ . Кислороды, связанные с Al, соединяются с металлами и гидроксилами, им отвечающими (т.е. H), и приставками A.

Это заключение может считаться теперь как будто отвечающим солям и гидратам каолиновых алюмосиликатов и некоторым (но очень важным) продуктам присоединения, которые изучаются в этой книге ниже.

**41.** Если принять каолиновое ядро так, как оно здесь выясняется, то та формула, которая была в 1929 г. мною гипотетически допущена для каолина [формула III, § 39], существовать не может, ибо, как видно из этой формулы, лишний водород группировки  $\text{H}_2\text{O}$ , отвечавший оксигруппе, предполагался непосредственно соединенным с атомом алюминия.

Между тем, в каолиновом ядре, как оно реально выявляется в указанных каолиновых алюмосиликатах, характерно присутствие двух групп ( $\text{AlO}_4$ ), здесь же находится только одна группа ( $\text{AlO}_4$ ).

При современном состоянии наших знаний в выяснении строения каолина, исходя из совокупности наших опытных знаний, надо принять, что группировка A (продуктов присоединения), в данном случае  $\text{H}_2\text{O}$ , присоединяется к атому алюминия через кислороды насыщенного каолинового ядра.

Вопрос может быть разрешен только новым синтезом каолинов и получением их рентгенограмм, вычисленных на основании представлений об алюмосиликатах как каолиновых соединениях.

**42.** Обращаясь к реальным, вычисленным кристаллохимиками, пространственным решеткам, можно сейчас констатировать невязки двоякого рода.

Во-первых, эти формулы для ряда каолиновых алюмосиликатов не дают характерных тетраэдричных структур  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  и  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , в том числе для таких важных минералов, как подгруппа каолина или подгруппа мусковита. Кремний и алюминий этих тел должны обладать особыми химическими свойствами, чего мы не видим.

И во-вторых, совершенно не сказывается в пространственных решетках этих минералов особый термический характер того каолинового ядра,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (эндотермический эффект), которое должно образоваться при их переходе или их образовании из полевых шпатов, например, для которых ка-

олиновое ядро указывается и кристаллохимиками<sup>1</sup>. Как может ядро такого характера в обычных реакциях биосферы быстро химически создаваться и распадаться?

43. Из всего изложенного ясно, что без новой рентгенометрической съемки и без нового, иначе поставленного вычисления из нее пространственных кристаллохимических решеток минералов, которые, по данным химической минералогии, должны принадлежать к группе каолиновых алюмосиликатов – каолина, мусковита, берилла, граната и т.д., – сейчас нельзя обойтись.

Необходимо увериться в правильности пространственных решеток, предлагаемых кристаллохимиками для этих тел. На основании соображений, изложенных выше, и того факта, что к верному толкованию каолиновых алюмосиликатов кристаллохимиками пришли, только допустив коренное изменение в химическом толковании исходных для них формул минералов, я думаю, что, прежде чем принимать вытекающее из этих формул резкое разделение каолиновых алюмосиликатов на две разных (или много разных) подгруппы, ни в каких их химических свойствах, ни в их природных процессах генезиса и изменения, ни в реакциях синтеза не выражающихся, – безопаснее проверить эти формулы.

Для этого надо *исходить* из представлений об алюмосиликатах, которые выведены из соображений их резкого химического отличия от силикатов, их комплексного характера.

До сих пор только Л. Струтинский исходил из такого рода формул, но работа его была прервана. Надо проверить этот путь толкования рентгенограмм.

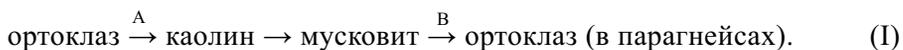
Пока этого нет, я не могу считать рентгенограммы, основанные на неверных формулах, более точными, чем химические представления о строении алюмосиликатов.

44. Но все-таки едва ли можно сомневаться в том, что наши знания химического характера для этой группы минералов еще очень далеки от того совершенства, которое позволяло бы отрицать возможность быстрого изменения и восстановления каолинового ядра во время обыденных химических реакций.

Полезно продумать, что за явление нам откроется, если окажутся верными пространственные химические формулы солей кислоты  $H_2Al_2Si_6O_{16}$  ортоклаза, например, ярко выражающего каолиновое ядро, и оксикаолиновой кислоты  $H_2Al_2Si_6H_2O$ , не дающей в рентгенограмме и следа его?

Ясно, что явление это, если оно есть, должно в истории планеты играть большую роль.

Одна из обычных земных реакций, идущая, по взглядам автора этого введения, без ломки каолинового ядра  $Al_2Si_2O_7$ , при выветривании и метаморфизме отвечает уравнению:



<sup>1</sup> Необходимо дополнить термохимическое изучение более богатых  $SiO_2$  ядер: будет ли термический эффект меняться с вхождением новых группировок  $SiO_2$ , т.е. будет ли эндотермический эффект для  $Al_2Si_4O_{11}$  и для  $Al_2Si_6O_{15}$  больше, чем для  $Al_2Si_2O_7$ ?

Не менее обычна в осадочных породах биосферы реакция<sup>1</sup>



Бесчисленны реакции (при обычном давлении и относительно низких температурах)<sup>2</sup>



При потере воды каолин дает<sup>3</sup>:



Для объяснения пространственных решеток кристаллохимиков мы должны допустить какую-то форму быстрого перемещения атомов, вроде *тавтомерии*, с большим то *выделением*, то *поглощением* тепла во всех этих случаях.

Ортоклаз, метанакрит, цеолиты содержат каолиновое ядро (по рентгенограммам)  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , не меняющееся во время реакции и выраженное тетраэдрическим остовом комплексов ( $\text{AlO}_4$ ) и ( $\text{SiO}_4$ ). При распадении этого остова должно *выделяться тепло*, при его созданий – *поглощаться* тепло.

Эффект весьма значительный.

Если допустить, что  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [тетраэдрическая структура  $2(\text{AlO}_4)$  и  $2(\text{SiO}_4)$ ] остается нерушимым во время реакций I–IV, – никакого термического эффекта в них происходить не должно, как это вытекает из толкования алюмосиликатов в этой книге.

Но если в каолините нет каолинового ядра, то надо допустить:

в реакции I	в точке	A – выделение тепла,
» » I	» »	B – такое же поглощение тепла,
» » II	» »	B – поглощение тепла,
» » III	» »	B – » »
» » IV	» »	B – » »

В другом месте (в истории каолинового ядра) я остановился на его значениях в термической истории Земли<sup>4</sup>. Я не буду здесь повторять соображения, там развитые. Но при допущении правильности кристаллохимических формул и полевых шпатов, и цеолитов, и метанакрита, и каолина термическое значение этого ядра еще более увеличивается. Однако термические реакции такого рода едва ли могли пройти бесследно. Их до сих пор не замечали.

Прежде чем идти дальше, надо проверить кристаллохимические пространственные решетки, указанные раньше, не заключающие каолинового ядра в его тетраэдрических проявлениях.

Эта проверка должна быть сделана одновременно с синтезом и точным исследованием химических свойств минералов подгруппы каолина и мусковита; одна должна быть сделана минералогами, исходящими из формул, связанных с признанием комплексного характера алюмосиликатов.

<sup>1</sup> См. В. Вернадский. Очерки геохимии [Избр. соч., I, 1954].

<sup>2</sup> Реакции и И.И. Лемберга и С. Тугутта.

<sup>3</sup> Реакции Ле Шателье.

<sup>4</sup> В. Вернадский. Очерки геохимии [Избр. соч., I, 1954].

## АЛЮМОСИЛИКАТЫ И СИЛИКАТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ. ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ГЕОХИМИИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

45. Алюмосиликаты и силикаты известны нам в земной коре главным образом в виде кристаллических минералов, в кристаллохимических структурах<sup>1</sup>.

Однако ясно уже сейчас, что это не реальное явление, связанное с геохимией кремния и алюминия в земной коре, а явление, отражающее состояние наших знаний, изученность минералогии этих тел.

Эта изученность крайне недостаточна в некоторых, как мы увидим ниже, основных явлениях. Мы можем и должны пока это учесть и не забывать, но внести нужную поправку количественно не можем.

В глубинах много ниже 10 км, может быть где-нибудь на глубине 30 км от уровня геоида, алюмосиликаты и силикаты, как указал одним из первых американский петрограф Д. Дали, должны быть в стекловатом состоянии.

В глубоких слоях земной коры, за пределами 3–4 км от уровня геоида, можно ожидать нахождения горячих кремневых и кремнеглиноземистых водных растворов, сжатых большими давлениями. Может быть, их продуктами являются минералы метаморфических областей земной коры. Состав этих растворов и число их видов неизвестны.

Есть другие формы их нахождения, которые тоже выражаются большими массами и которые генетически связаны с кристаллохимическими структурами. Они охватываются химическими формулами и не охватываются кристаллохимическими пространственными решетками в целом их виде. Это горячие расплавленные формы и магматические массы.

Есть в глубоких частях земной коры и их газообразные фазы.

46. Помимо твердых кристаллов, силикаты и алюмосиликаты встречаются в стекловатом и в аморфном состоянии.

В доступной нам части земной коры это довольно редкие тела, общая масса которых невелика (в планетном масштабе). Однако такие аморфные массы (например опалов или безводного кремнезема) могут являться важными полезными ископаемыми.

Гораздо более важными в геологическом масштабе, но почти совершенно не изученными являются *водные растворы силикатов и алюмосиликатов*. Все указывает на то, что в метаморфической области земной коры они играют господствующую роль. Но здесь наши знания сейчас ничтожны. Однако закрывать глаза на больше чем вероятное существование этих тел мы не можем. Без этого совершенно непонятно существование многих минералов этих геосфер, таких например, как хлориты.

В коре выветривания и в стратисфере (в биосфере в полном объеме) мы видим своеобразные водные *коллоидальные системы силикатов и алюмосиликатов* – золи и гели. Многие из них связаны с жизнью и являются господствующими продуктами процессов выветривания, всегда биогенных.

---

<sup>1</sup> Всего до 1932 г. известно до 900 (878) видов и разновидностей силикатов и алюмосиликатов (и их аналогов, содержащих в своем составе кремний).

И массы коллоидальных силикатов и алюмосиликатов велики, и разнообразие минералов их значительно. Пока оно не может быть точно установлено, так как минералогия этих участков планеты чрезвычайно мало изучена.

Эти многочисленные коллоидальные алюмосиликаты и силикаты, быстро изменяющиеся коллоидальные структуры биосферы, главным образом почв и подпочв, коры выветривания, очень мало исследованы, и масса их, очевидно, должна быть больше, чем мы это сейчас считаем. Однако область их возможного существования, даже допуская их нахождение в нижней (анаэробной) части биосферы, очень ограничена, так как вся земная кора незначительна по сравнению с глубокими концентрическими оболочками, глубинами планеты, где силикаты и алюмосиликаты должны господствовать.

47. Но кроме этих неизученных форм нахождения алюмосиликатов и силикатов, выяснение условий генезиса которых и учет значения которых в земной коре являются одной из основных современных задач минералогии силикатов и алюмосиликатов, есть еще одна, может быть, еще более важная, форма нахождения, существование которой должно учитываться.

Это расплавленные жидкие массы силикатов и алюмосиликатов, которые при застывании дают горные породы. В сложном строении расплавленных магм должно только гипотетически допускать существование нераспавшихся химических соединений – их жидкую фазу, например каолинового ядра  $Al_2Si_2O_7$  или  $Al_3Si_{2n}O_{7+2n}$ , но для некоторых горных пород существование химических не диссоциированных жидких силикатных и алюмосиликатных масс представляется несомненным. Их изучение позволит уяснить, что в действительности представляет собою то химическое строение, к которому приводит минералогическое исследование этой группы минералов, по существу и по массе определяющей основные свойства вещества земной коры. Этим строением выявляются свойства той среды, в которой разыгрывается полное трагизма и захватывающей мыслителя непрерывности в ходе геологического времени усиление влияния жизни (в частности человечества) на косную природу.

Среди этих расплавленных масс, застывших в горные породы, сразу бросаются в глаза, с точки зрения значения химического строения силикатов и алюмосиликатов, простые силикатовые и алюмосиликатовые породы, образовавшиеся, очевидно, из расплавленных жидких магм, состоящих целиком или в подавляющей части из одного и того же химического соединения. Эти расплавленные массы временами достигают огромных размеров. Так, на полуострове Лабрадор 17 больших массивов докембрийского анортозита, занимающих площадь в 130 000 км<sup>2</sup>, состоят на 80–90% из плагиоклазов. Едва ли может быть сомнение, что в той или иной стадии существовал плагиоклаз как таковой в расплавленном состоянии, т.е. существует *жидкая фаза полевых шпатов*.

Эти жидкие (полужидкие, вязкие) фазы должны постоянно находиться в земной коре в большем или меньшем количестве в виде очагов в более глубокой части земной коры, нежели та, которую мы изучаем в минералогии, – мощностью в 16–25 км.

Но и помимо этого несомненно, что если часть кристаллохимических структур свойственна исключительно твердой фазе вещества и химически разлагается – переходит в другие химические соединения (при нагревании

или плавлении), то есть такие тела, как ортосиликаты, метасиликаты, простые соли кремнеалюмоокислот, которые имеют жидкую фазу и определенную точку плавления. Очевидно, в расплавленном ортоклазе, лейците или энстатите мы имеем такие их жидкие фазы, химический состав (и химические свойства) которых отвечает той химической структуре, которая выведена из изучения их химической истории в земной коре, хотя пространственная решетка в них как таковая не существует.

Приходится допускать, что в жидкостях находятся плоскостные основы пространственных решеток, может быть аналогичные структуры из атомов (что известно, например, для силикатов)<sup>1</sup>.

**48.** Еще менее ясны наши знания *газовой фазы* силикатов и алюмосиликатов.

В химии этих тел она совсем не принимается во внимание, хотя указания на нее есть.

Но в минералогии указания на существование в газовой фазе этой группы минералов представляются несомненными, например для  $\text{SiO}_2$ . Образование силикатов и алюмосиликатов в реакциях между газовыми компонентами (например в литофизах и в некоторых метаморфических процессах) больше чем вероятно.

Область этих явлений и связанных с ними аэрозольных процессов не изучена и может быть здесь только отмечена.

**49.** Таким образом, в пределах части земной коры – литосферы – до глубины 25 км и несколько больше, алюмосиликаты и силикаты являются, несомненно, резко преобладающими, строящими земную кору минералами.

Мы видели, что то же явление (§ 10) приходится допустить на тысячи, до 1300 и даже 3000 км ниже уровня геоида, вглубь, в закоровую область планеты. В земной коре твердые кристаллические фазы, кристаллохимические структуры могут преобладать, как это мы видим в горных породах биосферы, только в верхней части земной коры, до 25 км и глубже. Их не может быть уже на глубине 60 км, так как здесь давление сглаживает различия между фазами вещества – жидкой, твердой, газообразной. Возможно, что здесь стекловатое состояние, как думает Дэли, будет наиболее близким представлением реальности.

Жидкие расплавленные фазы с несомненностью известны в верхних частях, и едва ли их количество увеличивается с глубиной, за пределами 25–30 км. По-видимому, интенсивность радиоактивного процесса начинает спадать много раньше этой глубины, и температура должна идти на понижение.

В подавляющей части этой твердой, горячей, книзу пластической, может быть «стекловатой», земной коры силикаты и алюмосиликаты преобладают. Свойства вещества этой части планеты, помимо кислорода, определяются, прежде всего, свойствами двух элементов – кремния (Si) и алюминия (Al). Эти элементы составляют в среднем больше трети массы земной коры, заключающей по весу 26,00% Si и 7,45% Al, всего 33,45%<sup>2</sup> этих двух элементов, состоящих из четырех или пяти разных форм атомов (изотопов).

<sup>1</sup> Исследованы Каутским.

<sup>2</sup> Приняты всюду числа А.Е. Ферсмана (1934) для выражения процентного весового и атомного состава земной коры (до глубины 16 км).

Эти 33,45% веса земной коры отвечают всего 20,90% числа всех ее атомов, немного больше одной пятой их части. Пока выявлено три разных изотопа для кремния (атомного веса 28, 29, 30) и один для Al (27?). Смеси их для кремния дают 28,06 – атомный вес кремния; атомный вес алюминия 26,97, может быть, указывает на существование еще неизвестного легкого изотопа. До сих пор дальше в группах минералов кремния и алюминия мы не идем и колебаний атомных весов этих элементов в природе (если оно есть) не замечаем. Явление с этой точки зрения для алюминия не изучено; первые искания Егера (1931 г.) дали для кремния отрицательный результат, но окончательно быть признаны не могут. Можно утверждать, что атомный вес (смесь изотопов) этих элементов не будет колебаться в зависимости от геологических – геохимических – процессов в первой, может быть второй, десятичной. Нужны дальнейшие исследования.

Числа 33,45% по весу и 20,90% по числу атомов дают лишь в первом приближении понятие о значении Al и Si в земной коре. В действительности это значение гораздо больше, ибо Al и Si при постройке каменистой основы нашей планеты закономерно и неизбежно захватывают химическими процессами огромные количества сторонних атомов в кристаллохимической и химической структуре силикатов и алюмосиликатов. Если мы учтем массы этих атомов, то мы увидим, что они больше чем вдвое превышают массу кремния и алюминия. Масса силикатов и алюмосиликатов очень близка к массе всей земной коры, близка к 8–9 десятым ее веса. Это дает меру значения этих двух элементов в строении нашей планеты. Минералогия этих двух простых тел определяет все главнейшие физические и химические свойства строящей земную кору материи.

**50.** Это сказывается чрезвычайно ярко уже в том, что кремний и алюминий не встречаются в ней в свободном состоянии и чрезвычайно редко наблюдаются вне связи с атомами кислорода.

В земной природе они почти нацело связаны с атомами кислорода. На один атом кремния всегда приходится два атома кислорода (в виде единого соединения  $\text{SiO}_2$  – *кремнезема*) и на один атом алюминия приходится  $1\frac{1}{2}$  атома кислорода (в виде единого соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – *глинозема*).

Вне кремнезема и глинозема находится в земной природе относительно ничтожное количество атомов этих элементов – в соединении с фтором, хлором, водородом, не содержащем кислорода<sup>1</sup>. Это газообразные соединения или быстро окисляющиеся, неустойчивые в биосфере. Кремневодородные соединения (нет кроме  $\text{SiH}_4$ ) не могут считаться доказанными<sup>2</sup>, но  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlF}_3$  в бедной кислородом среде – резкие кислотные ангидриды, дают соли и являются быстро исчезающими, но постоянно образующимися вулканическими минералами.

Их производные, содержащие Na, K, Ca, геологически более устойчивы и собираются в особых, исключительных условиях в относительно значительных количествах. Криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (8–12% Al) встречен такими массами

<sup>1</sup> Может быть, как редкий минерал встречается трикарбид кремния – *мариньякит*, но существование его не доказано.

<sup>2</sup> Но, по-видимому, есть в вулканических газах.

только в одном месте – в Ивигтуте (Западная Гренландия) и образовался при условиях, до сих пор точно не выясненных. Не выяснен и характер той магмы, с которой связан пегматит, в котором лежит линза *криолита*<sup>1</sup>. Здесь находятся немногие сотни тысяч тонн криолита, т.е. десятки тысяч тонн алюминия. Все другие минералы кремния и алюминия, не содержащие кислорода (их известно около 14–15), – тела чрезвычайно редкие, встреченные в небольших скоплениях. Едва ли все известные их находения, вместе взятые, дадут десяток-другой тонн вещества. В земной материи это ничтожные неустойчивые массы. И в них процент атомов кремния и алюминия не превышает немногих десятков. Очевидно, следовательно, что даже десятки тысяч или сотни тысяч тонн алюминия из криолита, учитывая и возможные, не открытые еще, его месторождения, исчезают и теряются среди тех огромных масс, которые образуют атомы алюминия с кислородом. Порядки  $10^4$  т (учитывая неизвестное, даже  $10^9$  т) алюминия и кремния, не связанных с кислородом, ничтожно малы по сравнению с тем количеством атомов этих элементов, которое связано с кислородом. 33,45% по весу кремния и алюминия в земной коре отвечают  $1,09 \cdot 10^{19}$  т ее вещества. В порядке нашей работы  $10^5$  или даже  $10^9$  т атомов в массе  $10^{19}$  т атомов исчезают. Это триллионные (или десяти-миллиардные) доли процента по весу.

Можно, таким образом, с уверенностью принимать, что в пределах точности нашей научной работы в земной коре все атомы алюминия и кремния соединены с кислородом. Кремний дает с несомненностью только один окисел –  $\text{SiO}_2$  – *кремнезем*, алюминий дает тоже только один окисел –  $\text{AlO}_3$  – *глинозем*. Оба элемента дают кремнеземистые и глиноземистые минералы как господствующие, в подавляющей степени, формы земного нахождения этих простых тел химии. Атомы кремния и алюминия в форме кремнезема и глинозема составляют уже не 33,45% по весу и 20,90% по числу атомов земной коры, а 69,63% по весу и 60,30% по числу атомов всей земной коры – много больше половины всех атомов земной коры.

**51.** Но на этом не заканчиваются те массы вещества, которые неизбежно в земной коре связываются с кремнеземом и глиноземом – с силикатами и алюмосиликатами. Чистые кремнезем и глинозем в свободном состоянии являются телами активными и чрезвычайно легко – в земных условиях – дают соединения с другими окислами.

Эта чрезвычайная химическая активность не учитывается в обычной химии кремния и алюминия и доказывается, прежде всего и главным образом, изучением их природных тел.

Минералог не может в этой области химии опираться с уверенностью на химию этих элементов, потому что их химия основана на более узком основании, чем химия их природных тел.

Этим вызывается и то, что мы вынуждены придавать и Si и Al один и тот же химический и кристаллохимический характер одинаковых химических функций в их кислородных соединениях на основании минералогического наблюдения. *Окислы обоих элементов отвечают в земной коре кислотным*

<sup>1</sup> А.Е. Ферсман (1932) относит его к гранитной магме и считает образование криолита и аналогов фтор алюминиевых тел приуроченным к определенной стадии гранитных пегматитовых жил – к их концу.

*ангидридам, их гидраты должны рассматриваться как кислоты, а их соединения с металлическими окислами – как соли.*

В химии это допускается всегда для кремнезема, но кислотой и ангидридом он считается слабым. Для глинозема же принимают амфотерный характер и допускают существование для него и солей и вхождение его в виде основания при соединении с более сильным ангидридом. Мне кажется, что господство этих представлений в химии быстро отходит, и течение, более отвечающее фактам природных процессов, явно начинает овладевать вниманием ученых. Происходит сближение с взглядом, развиваемым в этой книге.

52. Долгое господство этих смягченных воззрений Берцелиуса, мне кажется, связано с тем, что лежащие в основе неорганической химии представления о кислотах, солях, основаниях очень мало привлекли к себе теоретическую химическую мысль, с одной стороны, и, с другой, химия, алюминия и кремния, по сравнению с такими элементами, как С, Н, О, N, S и т.д., очень мало разработана, в ней мало фактов и мы не знаем, даже главнейших типов их соединений.

Теоретическая химическая мысль пошла по путям, которые мало отвечали тем соединениям, с которыми мы встречаемся в природной химии алюминия и кремния. Кислоты, кислые ангидриды, основания, соли остались нетронутыми в основных о них представлениях со времени Берцелиуса – сто лет назад.

В органической химии (главным образом в химии углерода), которая в основном питала все это время теоретическую химическую мысль, связанные с этой функцией химические явления играют сравнительно малую роль. Правда, химики же обычно подчеркивают (в отличие от того, что дает изучение природной химии этих элементов – их геохимии) аналогию углерода с кремнием. Но эту аналогию проводят большею частью для выявления различий, но не сходства.

Считают, что среди всех других химических элементов углерод обладает особой, исключительной химической активностью. В сущности, это утверждение не может быть ничем подтверждено, – это простое изложение, думаю, вероятно, преходящего состояния наших химических знаний. Факт исключительного богатства органических соединений несомненен. Но он может быть связан с другой причиной, чем отличие *углерода*, по существу, от других элементов. От другой причины может зависеть и малая химическая активность в смысле разнообразия химических функций кремния, при явном большом сходстве в некоторых отношениях его неокислородных соединений с углеродом.

Эта причина лежит в нашем незнании тех форм соединений кремния: и алюминия, в которых проявляется их химическая активность, которая окажется в конце концов, при достаточно глубоком изучении химических функций элементов, резко разной (как это ясно и из периодической системы элементов) для разных элементов, но, возможно, не меньшей, чем это известно для углерода или азота. Рост химии кобальта, железа и платиновых металлов после выявления существования комплексов является ярким примером такой возможности и его вероятности.

В значительной мере резкое различие в наших представлениях о химической активности – о ярком и интенсивном ее проявлении в химии углерода

и относительно слабом – в химии кремния и алюминия, связано, во-первых, с той средой, в которой идет обычная работа химических лабораторий, и, во-вторых, с тем, из какого материала исходят химики для выявления химии отдельных химических элементов.

Работа органической химии, ее создавшая, шла в биосфере, в обычной среде нашей жизни, в обычных лабораториях – в воздухе, богатом кислородом и водой. Соединения углерода чрезвычайно разнообразны и устойчивы в биосфере – миллионы разных их форм создаются природными процессами в организмах, термодинамическая среда которых близка к термодинамической среде биосферы. Мы находимся в поле биосферы в области необычайно разнообразного проявления химических функций соединений углерода. Исходными телами, исследования которых привели к созданию органической химии, явились прежде всего органические соединения, выработанные организмами, или продукты изменения этих соединений, отложившиеся в биосфере, иногда в ней не вполне устойчивые.

Химики имели в руках огромную область готовых соединений, которые – в их жизненной функции – подвергались многообразным изменениям и вскрывали многообразные химические проявления, далеко заходившие за пределы тех солевого типа соединений, которые мы встречаем и изучаем в химии кремния и алюминия.

Эти два условия, устойчивость разнообразных по химическим функциям соединений углерода в условиях термодинамического поля биосферы и наличие беспримечного числа первичных их форм в окружающей человека среде в телах организмов – в биосфере, позволили относительно легко и глубоко обнять химию углерода.

Этих условий нет в химии алюминия и кремния. В условиях биосферы могут легко быть устойчивыми только продукты изменения кислородных соединений алюминия и кремния. Таких соединений здесь относительно немного (особенно для кремния), и они все связаны с водой.

**53.** Как видно из ранее сказанного, в кислородной среде все соединения кремния и алюминия являются неустойчивыми и дают так или иначе производные единственных известных окислов кремния и алюминия –  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из этого следует, что в обычных условиях наших лабораторий, в богатой кислородом атмосфере, очень ограничена область тех соединений, которые могут существовать для этих элементов. Их химию вне кислородных соединений, можно изучить только в безвоздушном пространстве или в атмосфере инертного газа – аргона, неона, гелия. Такие установки требуют больших средств и большого труда; они дали уже для кремния (работы Штока и его школы) очень интересные соединения. Область отвечающих им соединений алюминия, и особенно соединений алюмокремниевых, которые могут быть очень своеобразны, благодаря значению в кристаллохимических структурах и в магматических природных массах комплекса атомов  $\text{Al}_2\text{Si}_2$  или  $\text{Al}_2\text{Si}_{2+n}$ , совсем не затронуто.

Вследствие такого положения дел химия кремния только что начинает выясняться, химия же алюминия, можно сказать, находится в зачатке.

Достаточно просмотреть последние большие и подробные сводки наших знаний о химии алюминия у Меллера, Гмелина, Краута, Паскаля, чтобы убе-

даться в случайности, неполноте, теоретической необработанности и отсутствии живой творческой исследовательской работы в этой области химии.

**54.** В то же самое время и природные соединения кремния и алюминия, из которых должна бы начаться химия этих элементов (подобно тому, как это было для природных соединений углерода, изучение которых и создало органическую химию), образуются не в термодинамических условиях биосферы, мы находим здесь только вторичные их тела.

Ибо это соединения, выделявшиеся при температурах от нескольких сот градусов до 1000–1300 °С при давлениях, достигавших 30 000 мегабар, в условиях, из которых только очень немногие могут быть синтетически получены. Они образуются в магмах и изучаются нами в установившихся, химически неподвижных остатках магм – массивных породах; они выделяются из пневматолитических масс в условиях, для которых наш синтез совсем, можно сказать, не существует. Мы знаем только твердые продукты этих реакций. Во всех этих твердых продуктах – в силикатах и в алюмосиликатах – мы с трудом можем разобраться, так как здесь пока синтез отходит на дальний план. Особенно соединения кремния я еще больше алюмокремниевые, заключающие летучие тела, как  $H_2O$  (а может быть  $H$ ), представляют много неясностей, для объяснения которых пока химия не дает достаточно данных.

В составе горных пород (массивных и метаморфических), нам доступных, мы на большую глубину, например в гранитах, можем ясно видеть проявление, прямое или косвенное, вещества биосферы. Они не дают нам понятия о глубинах Земли за пределами ее влияния.

Но даже и в этой области основным материалом для суждения являются продукты химических реакций, воспроизвести которые и химически объяснить мы большей частью не умеем.

Руководящими нитями пока являются их кристаллохимическая структура, парагенетические данные, изучение псевдоморфоз и, как второстепенная нить, данные химии кремния и алюминия.

Нет никакого сомнения, что это переходный период: синтетическая химия кремния и, еще важнее, алюминия должна быть создана, и она, вероятно, в значительной мере изменит представления, господствующие в этой области знаний.

**55.** Исходя из такого состояния химии алюминия и кремния, можно совершенно свободно и безопасно делать тот вывод, который лежит в основе рассмотрения минералогии силикатов и алюмосиликатов. Как  $SiO_2$  (окись кремния), так и  $AlO_3$  (окись алюминия) являются кислотными ангидридами – и не слабыми – в области земной химии, что бы ни говорили современные химики.

Для кремнезема это давным-давно общепризнано, и никто не будет говорить о его амфотерном характере. Для глинозема его кислотный ангидридный характер отдельными химиками вообще отрицается, большинство признает его амфотерный характер. В эмпирическом материале химии нет, однако, данных, которые позволили бы считать его всегда за основание, изучение же природных (разнообразных) соединений заставляет признать его кислотным ангидридом *во всех нам известных минералах. Этому не противоречит, поскольку она изучена, химия алюминия.* По-видимому, при высокой температуре (и обычном давлении?) в магмах глинозем вытесняет кремнезем

из его соединений: шпинели более устойчивы, чем силикаты<sup>1</sup>. Этот вопрос подлежит исследованию, и, мне кажется, это исследование очень важно для выявления законов петрогенеза. Амфотерный характер глинозема, в природных условиях, мне кажется, не проявляется. Изучение с этой стороны данных синтеза – химии алюминия – очередная задача дня.

56. В истории силикатов и алюмосиликатов огромную роль играют природные воды. Надо всегда учитывать, что чистая окись водорода имеет в природных условиях не всегда амфотерный характер.

В тех условиях, в которых образуются первичные силикаты и алюмосиликаты, вода является, может быть в большинстве случаев, кислым ангидридом. Поэтому в кристаллохимических структурах, какими являются заключающие «воду» (или водород) первичные силикаты и алюмосиликаты (хлориты, серпентины и т.д.), не может быть и речи о *кислых солях или гидратах*. Мы имеем здесь или гидроксильные группы другой химической функции, или, возможно, образования комплексных кислых *воднокремневых ангидридов*<sup>2</sup>. Допустимо – это надо иметь в виду – и присутствие в этих минералах отдельных водородов.

Допущение вхождения воды в комплекс кислого характера требует экспериментальной проверки. Оно основано на ангидридном характере водяных паров выше критической точки воды. Этот химический характер газообразной фазы воды, впервые подчеркнутый Аррениусом и хорошо совпадающий с эмпирическим материалом минералогии, требует тщательного экспериментального исследования. Но нельзя не считаться с ним сейчас же, так как иначе мы явно придем к противоречащим наблюдению представлениям.

Как это выразится в реальном распределении этой группы – (ионов) НО и Н, – мы не знаем. Но нельзя признать в силикатах и в алюмосиликатах первичного происхождения существования кислых солей и гидроксильных групп гидратного (солевого) характера.

Это подлежит прежде всего экспериментальному изучению<sup>3</sup>.

Надо отметить, что разный характер воды в силикатах и в алюмосиликатах связан с термодинамическими условиями генезиса этих минералов. В областях ниже критической точки воды вода обладает амфотерным характером, с нерезко выраженными химическими свойствами. Совсем другим, чем кислый ангидрид, является химически водяной пар примерно при температурах выше его критической точки.

В пространственных решетках метаморфических и магматических минералов это должно сказываться.

<sup>1</sup> С этой точки зрения чрезвычайно характерно, что в каолиновых ядрах  $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$  атомы металла (и кислотные гидроксильные остатки) связаны с атомами Al, а не с атомами Si.

<sup>2</sup> Приходится, вследствие малой теоретической разработки проблемы химических функций, употреблять слова (как «кислый ангидрид» – для воды-кислоты), совершенно варварские логически. Мы встречаемся с тем же самым и для галоидных тел, когда говорим, например, о  $SiF_4$  как о «кислом ангидриде» кислоты  $H_2SiF_6$ .

<sup>3</sup> Я считаю чрезвычайно важным новое открытие Ф.В. Сыромятникова и г-жи Кальер о втором эндотермическом комплексе, входящем в состав серпентина (комплекс, распадающийся выше  $500^\circ$  –  $H_2Mg_{12}Si_8O_{29}$ ). Очень возможно, что мы имеем здесь кислотный «ангидрид» –  $H_2Si_8O_{17}$ . Однако неясно, не является ли эндотермичным комплекс  $Mg_3Si_2O_7$ , а не  $H_2Mg_{12}Si_8O_{29}$ . Дальнейшее изучение структуры силикатов в связи с термохимическими их свойствами открывает новый путь.

Эта область явлений совсем не разработана, но без ее тщательного изучения нельзя разобраться в сложной природной химии силикатов и алюмосиликатов<sup>1</sup>.

Соотношение  $H_2O \rightleftharpoons$  алюмосиликаты является основным в этой группе минералов, в земной коре по крайней мере.

**57.** Главная масса вещества земной коры – силикаты и алюмосиликаты в частности – в своей химической основе характеризуется преобладанием явлений, связанных с солевой химической функцией. Кислый и основной характер ангидридов является основой наших суждений о химизме литосферы.

Мы пока должны рассматривать все эти явления как эмпирическую основу наших представлений, которой пока мало касалась углубляющая и уточняющая их научная мысль.

В химии в настоящее время наблюдается тенденция не углубляться в представления о химической функции. Кристаллохимики и некоторые органики пытаются обойтись без анализа химической функции соединения и считают возможным заменить ее представлением о характере электрического заряда атомов соединения, не делая выводов о характере химического проявления данного тела в окружающей среде. Такое упрощенное представление едва ли может считаться решением вопроса. Оно явно недостаточно в области проблем химической минералогии. Нельзя при обсуждении парагенезиса минералов, их выветривания и их метаморфизма ограничиться только представлением электростатических систем атомов.

Действующие силы химических земных процессов ими не охватываются.

Мне кажется, что и биохимические функции органических соединений выходят далеко за пределы свойств, объясняемых только электрическими зарядами атомов.

Вопрос о химических функциях стоит сейчас на очереди в науке и требует новой творческой работы.

**57А.** Для твердого вещества планеты чрезвычайно характерно (и связано с силикатами и алюмосиликатами) преобладание *кислой функции* над основной. Свободные кислотные ангидриды и свободные кислоты не насыщены основаниями; они часто находятся в свободном состоянии. Мы увидим, что для силикатов и алюмосиликатов это явление выражено очень резко. Основания в земной коре недостаточны для их насыщения.

Проявлением того же *кислого характера литосферы* является распространение в ней комплексных кислых ангидридов и свободных гидратов и оксигидратов (глины).

Ярко выраженное преобладание кислотных ангидридов и кислот в твердом веществе земной коры имеет полную аналогию в химическом характере ее газообразного вещества. Здесь также преобладают кислоты. Уже указано было на химический характер паров воды, которые обычно материально господствуют в газах (подземных атмосферах), выделяющихся из более глубоких частей земной коры. Они вытесняют кремний из его соединений

<sup>1</sup> Еще новая проблема возникла сейчас в этой области – проблема разных изотопов – проявлений *тяжелых молекул воды*  $H_2O^{16}$ ,  $H_2O^{17}$ ,  $H_2O^{18}$  и т.д.

(в магмах например), т.е. являются кислотными ангидридами<sup>1</sup>. Кислыми являются пары, генетически связанные с магматическими очагами; вулканические пары содержат свободные ангидриды в преобладающем количестве ( $H_2$ ,  $SO_3$ ,  $SO_4$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$  и т.д.)<sup>2</sup> даже в тех случаях, когда пары воды не могут (при более низкой температуре) рассматриваться как кислоты<sup>3</sup>.

В этом процессе выделения свободных кислотных ангидридов в газообразном состоянии силикаты и алюмосиликаты – в магматических очагах – играют первостепенную роль. Этот процесс является следствием обилия в них свободных кислотных ангидридов – простых и сложных. При достаточно высокой температуре эти ангидриды выделяют из их соединений в подземные атмосферы и в тропосферу летучие и газообразные кислотные ангидриды ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_4$  и т.д.) и, становясь на их место, дают силикаты и алюмосиликаты и их солевые аналоги.

Этот процесс идет непрерывно в глубинах земной коры, в метаморфических геосферах (выделение  $H_2S$ ,  $CO_2$  и др.), и идет спазматически во время вулканических извержений в биосфере. Он непрерывно идет вблизи магматических очагов, вызывая внутренний фумарольный процесс, как ярко понял это в первой половине XIX столетия Эли де Бомон (Париж), – один из основных процессов минералообразования, в частности процесс создания природных металлических соединений.

Эти планетного масштаба газогенные процессы являются в конце концов ярким выражением преобладания свободных кислот (как например каолин) и свободных кислотных ангидридов (как кварц, силлиманит, андалузит и т.п.) в группе алюмосиликатов и силикатов.

**58.** Для газов Земли преобладание свободных кислотных ангидридов является общим явлением. Почти все подземные атмосферы (кроме богатых  $NH_3$ ), по массе подавляющая часть земных газов, являются *химически кислотными*.

Такой же кислотной, химически активной, является и земная атмосфера (тропосфера). Здесь свободным кислотным ангидридом является главным образом углекислота –  $CO_2$  – продукт живого вещества и силикато-алюмосиликатовой группы минералов (§ 57).

Помимо  $CO_2$  в тропосфере, два других газа – окислы азота и  $SO_4$  в большей своей массе являющиеся созданием жизни, – непрерывно насыщают тот  $NH_3$ , который образуется или приносится в тропосферу.  $SO_4$  в своем генезисе связано алюмосиликатами и силикатами в их магматических проявлениях.

<sup>1</sup> Надо иметь в виду, что вполне доказанной перемена химической функции паров воды при температуре порядка  $500^\circ$  не может считаться. Во всяком случае это явление требует точного количественного изучения. Необходимо экспериментальное исследование, которое в нужном масштабе не сделано. Но допущение этого явления делает понятной огромную область явлений в химии планеты, по крайней мере ее водной части. Это, конечно, не заменяет эксперимента, но заставляет считать положительный ответ очень возможным – заставляет его предвидеть. Я уже много раз на это указывал.

<sup>2</sup> По-видимому, свободные галоидные и сернистые кислоты получаются в магме при разложении летучих их соединений (солей, как  $KaCl$ , или кислотных «ангидридов», как  $SiCl_4$ ). Активным агентом является  $H_2O$ .

<sup>3</sup> Совершенно особняком стоят *соффионы* – горячие водяные пары, содержащие  $NH_3$ , могущие дать щелочные воды. См. об этом В. Вернадский. История природных вод, 1933–1934.

**59.** На нашей планете есть только две области – обе в биосфере, где преобладание свободных кислот исчезает и получают или проявления свободных щелочей, или выступают на первое место такие химические функции земного вещества, которые никакого явного отношения к солевым реакциям не имеют. В обоих роль силикатов и алюмосиликатов (химия кремния и алюминия) отходит на дальний план. Это – всемирный океан и живое вещество, теснейшим образом друг с другом связанные.

Щелочная реакция морской воды не связана с основным характером молекул воды. Она связана с разложением гидролизом «слабых» кислот (угольной кислоты, борной). *Щелочная среда – слабая щелочная среда – есть среда жизни.* Мы имеем здесь проявление организованности планетной, одно из бесчисленных ее проявлений<sup>1</sup>.

Мы имеем здесь новое резкое проявление коренного химико-физического отличия живого вещества планеты от вещества косного – дисимметрии в верхней части планеты<sup>2</sup>.

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СИСТЕМАТИКИ СИЛИКАТОВ  
И АЛЮМОСИЛИКАТОВ.  
ПОДГРУППЫ СЕЛЕКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ,  
НЕ ЗАКЛЮЧАЮЩИЕ МЕТАЛЛОВ**

**60.** Опираясь на все изложенное, можно подвести итоги и свести основные положения, которыми мы будем руководствоваться при изложении минералогии силикатов и алюмосиликатов. Их немного. Эти положения, которые ниже следуют, сейчас не вытекают из данных химии, но основываются на очень прочном эмпирическом материале химической минералогии и на данных геохимии. Этот материал является сейчас более прочным, чем химия кремния и алюминия в современных представлениях химиков, так как совершенно ясны те области этих химических дисциплин, которые до сих пор в этих отделах химии не затронуты опытом. Конечно, окончательно решит опыт – будущая химия кремния и алюминия. Опытный синтез алюмосиликатов и силикатов, опытная проверка выведенных ниже положений является задачей дня. Но пока это не сделано, надо принимать их за исходные, так как в химической минералогии противоречия между химией кремния и алюминия многочисленны и важны, а поле минералогенеза – и химическое, и термодинамическое – во много раз больше и глубже, чем тот фактический опытный материал, на котором строят свои представления современные химии кремния и алюминия.

**61.** Следующие положения должны быть положены в основу химических представлений о группе природных силикатов и алюмосиликатов. Очевидно небольшой, относительно, синтетический материал химии может быть легко охвачен этими же представлениями. В действительности это так и есть.

Итак, мы должны признать, что:

I. В земной коре – и в биосфере в данном случае:

<sup>1</sup> Об организованности см. *В. Вернадский*. Проблемы биогеохимии, вып. 1, 2-е изд., Л., 1935.

<sup>2</sup> См. *В. Вернадский*. Биогеохимические очерки, М., 1922–1932 [1940]; *его же*. Очерки геохимии, 1934 [Избр. соч., I, 1954].

1) кремний и алюминий химически и кристаллохимически являются элементами чрезвычайно близкими;

2) кремнезем и глинозем в условиях земной коры являются ясными и резкими кислотными ангидридами.

II. В земной коре – за пределами биосферы, по-видимому, в области метаморфизма и глубже, – химический характер воды, охватывающей все химические процессы этих областей, резко отличен от того, какой она имеет в термодинамических полях биосферы и близкой к ней части земной коры. Перегретые ее пары и ее растворы в алюмо-силикатовой магме являются резко выраженными кислыми ангидридами, по-видимому, более сильными, чем кремнезем и глинозем.

Отсюда неизбежно следует, что:

III. Химическая связь атомов кремния и алюминия не может быть резко различной, как это обычно принимают в химии и даже допускают в кристаллохимии, несмотря на ясное в этом случае противоречие с фактами. Надо допустить для алюминия существование четвертой валентности или добавочной валентности Вернера. Для каолинового ядра такое допущение было сделано мною в 1929 г., исходя из химических соображений. Рентгенограммы для части каолиновых алюмосиликатов подтвердили это представление, но для других – нет. Как уже указывалось, требуются новые опытные исследования, прежде чем признать эти кристаллохимические построения правильными. Для алюминия допускаются координационные числа 4, 5 и 6, причем химическое различие атомов алюминия разной координации не установлено. Требуется широко поставленная химическая опытная работа для решения этой повязки. Но вес наблюдательного – минералогического – материала так велик (как можно, мне кажется, видеть из этой книги), что можно с большой долей уверенности утверждать, что если подтвердится правильность рентгенограмм (каолин, слюды), объяснение придется искать в каких-то новых, не принятых во внимание и минералогами и кристаллохимиками, химических явлениях.

IV. Характер воды в этой группе минералов определяется не только различным – основным и кислым – ее свойством в зависимости от температуры. Он определяется особым характером воды в биосфере, связанным с резким проявлением ее частичных сил. Это выражается, при проникновении водою всего вещества биосферы, в способности ее образовать коллоидальные структуры, химический характер которых очень своеобразен. Коллоидальные структуры являются характерным состоянием для кремневых и алюмокремневых минералов биосферы. Комплекс  $H_2O$  в них встречается в двух ликах: в виде оснований, входящих в состав мицелл коллоидальной структуры, и в виде сальвата, ее строящего. Гели и соли, силикатные и алюмосиликатные, встречаются в биосфере на каждом, шагу. Воды этих коллоидов являются всегда солевыми или «коллоидальными» растворами, в которых кремневые и алюмокремневые компоненты находятся в более или менее грубом дисперсном состоянии.

62. Из тождественности химического характера глинозема и кремнезема и из легкой способности их давать соединения следует, что, соединяясь вместе, кремнезем и глинозем будут давать не соли, а комплексные, сложные кремнеалюминиевые кислотные ангидриды.

Легко убедиться, что эти кремнеалюминиевые ангидриды дают с металлами соли – алюмосиликаты, аналогичные, с одной стороны, *силикатам* – солям кремнезема, а с другой – солям глинозема – *алюминатам*.

С водой они могут давать соединения разного характера: *кислоты кремнеглиноземистые, алюмосилициевые*, аналогично *кремневым кислотам и гидратам глинозема*, обычно в химии за кислоты не считааемым.

**63.** Кислоты дают соли, т.е. водород гидроксильной группы –НО– заменяется металлом, но известны случаи, где этого явления нет. Надо думать, что есть гидроксильные группы различной химической функции. Одна из них может считаться констатированной – *функция галоидная (окси)*. Есть случаи, когда гидроксильная группа НО (действие молекул воды) замещает галоиды (оксисоединения). Среди природных алюмосиликатов находятся очень мало изученные тела этого характера, синтетически настоящим образом не подвергнутые исследованию. Мы имеем здесь фторалюмосиликаты, хлоралюмосиликаты и оксиалюмосиликаты, которые должны отвечать галоид- и оксиангидридам, галоид- и оксикислотам и галоид- и оксиалюмокремневым солям. Вся эта область явлений затронута синтезом – и то недостаточно – только для силикатов.

Однако здесь известны оксисоединения, в которых гидроксильная группа (действие воды) замещает галоиды, например оксисилоксены  $[\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3]$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{HO})_6$  и т.д.]. Это слабые основания. Есть указания на получение мало устойчивых соединений, аналогичных альдегидам или органическим кислотам, где (ОН) комплексы должны обладать новыми химическими функциями, ближе не выясненными.

Тела этого рода для кремнезема (и глинозема?) мало изучены и неустойчивы. Для природных алюмосиликатов оксиалюмосиликаты резко отличны от гидратов. Даже среди алюмокремневых гидратов есть необходимость, по моему мнению, допускать существование оксисоединений (каолины). Сюда должна быть сейчас направлена систематическая интенсивная работа химического синтеза. Это одна из самых очередных задач дня.

**64.** Оставляя пока в стороне металлы, дающие соли и более сложные по химической функции тела, и металлические элементы, химически аналогичные (изоморфные) кремнию и алюминию, можно различить по химической функции следующие подгруппы природных силикатов, алюминатов и алюмосиликатов, играющие огромную роль в земной коре и составляющие значительную часть ее по массе. В некоторых оболочках земной коры они преобладают по весу, например в биосфере.

Это следующие продукты, расположенные по их химической функции:

- |  |   |
|--|---|
| I. Кислые ангидриды в свободном состоянии (кристаллохимические структуры)                  | 1. Подгруппа кварца $\text{SiO}_2$  |
|  | 2. Подгруппа корунда $\text{Al}_2\text{O}_3$  |
|  | 3. Подгруппа силлиманита и аналогов – $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ и т.д.  |
| II. Кислые галоидные и оксиангидриды в свободном состоянии (кристаллохимические структуры) | 4. Подгруппа топаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ и ауниита – тела, приблизительно близкие к $\text{Al}_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_8\text{Si}_2\text{O}_{15}$ |

- III. Гидраты в свободном состоянии (кристаллохимические и коллоидальные структуры)
5. Гидраты кремнезема – подгруппа опалов
  6. Коллоидальные гидраты кремнезема – подгруппа опалов
  7. Гидраты глинозема – подгруппа диаспора
  8. Коллоидальные гидраты глинозема – подгруппа бокситов
  9. Кремнеалюминиевые гидраты – подгруппа пирофиллита
  10. Коллоидальные гидраты, кремнеалюминаты – подгруппа аллофанов
- IV. Гидраты оксиалюмокремневые
11. Подгруппа каолина  $H_2Al_2Si_2O_7(OH)_2$

**65.** Широкое распространение этих подгрупп силикатов и алюмосиликатов выявляет, как указано, очень важную черту химии нашей планеты – избыток в ней свободных кислот и кислотных ангидридов.

До известной степени можно выразить это преобладание количественно. Ф. Кларк в первом приближении подсчитал, что самая распространенная подгруппа – подгруппа кварца – составляет 12% по весу для земной коры мощностью в 16 км. Для исчисления кварца он не принял во внимание осадочные породы – песчаники и часть кварцитов. Согласно современным взглядам на строение земной коры, необходимо допустить (в связи с непрерывным увеличением основных массивных пород за пределами гранитной геосферы под сушей и приконтинентальными морями и с ее отсутствием под океанами) быстрое и резкое уменьшение минералов подгруппы кварца за пределами гранитной оболочки – под океанами и глубже 15 км в среднем под сушей.

Количество минералов группы кварца должно быстро уменьшаться по мере углубления в земную кору. Для коры в 60 км едва ли составит оно 6%, вероятно даже меньше<sup>1</sup>.

Подгруппа *корунда* по весу не играет сколько-нибудь заметной роли. Подгруппа силлиманита, генетически связанная в главной своей части с минералами подгруппы каолина, скопляющаяся в определенных поясах метаморфизма (действием давления и относительно высокой температуры, но при дальнейшем их увеличении дающая частью – при изменении химической структуры – соединения с металлами), едва ли может отвечать многим десятым долям процента для земной коры в 25 км мощностью.

**66.** Гидраты (и оксигидраты) – минералы, к которым принадлежат глины, все сосредоточены в верхней части земной коры, в области биосферы в широком понимании этой оболочки, сейчас перед нами открывающемся<sup>2</sup>. По Ф. Кларку, для всей массы осадочных пород, куда входят глины, надо принять не более 5% всей земной коры в 16 км мощностью. Минералам глин Ф. Кларк не придавал при этом исчисления того значения, какое нам представляется неизбежным; внося необходимую поправку в это исчисление Кларка, в луч-

<sup>1</sup> По исчислениям Вашингтона (1925 г.), процент по весу кварца для всей Земли, вероятно, равен 0,05.

<sup>2</sup> См. В. Вернадский. «Изв. Акад. наук, серия геологическая», 1937, № 1, стр. 3–24.

шем случае около 3% осадочных пород из 5% Кларка будут отвечать подгруппам кварца и глини.

**67.** В конце концов можно думать, что не менее  $\frac{1}{6}$  части вещества земной коры в пределах кларков Ф. Кларка, т.е. 16 км мощностью или 15–16% по весу (учитывая гидраты окисей алюминия и железа, в условиях нашей планеты проявляющиеся как свободные кислоты), состоит из свободных кислотных ангидридов и отвечающих им свободных кислот.

15% по весу земной коры отвечают  $5,2 \cdot 10^{18}$  т – квинтиллионам тонн.

Для земной коры мощностью в 20–25 км процентная, но не реальная масса этих свободных кислотных ангидридов и кислот уменьшится, но еще будет чувствоваться – в порядке нескольких процентов. Их количество, должно быть, сильно спадет, если мы примем во внимание кору в 60–100 км мощностью, для которой, может быть, и самое представление о химическом состоянии необходимо должно быть изменено; во всяком случае исчезает для него деление на столь нам обычное твердое, жидкое, газообразное состояние химических тел. Там этих состояний уже нет.

Значительный избыток свободных кислотных ангидридов и свободных кислот в верхней части земной коры представляет сложное явление. Оно связано, с одной стороны, с преобладанием кремния и алюминия на нашей планете и их химическим характером. Но, с другой, – оно связано с преобладанием в верхней части планеты, в атмосфере в частности, *свободного кислорода*. Только в присутствии свободного кислорода (и воды несут его в растворе) химия кремния и алюминия принимает ту форму, какую мы наблюдаем в земной коре. Необходимо учитывать и не забывать, что свободный кислород в нашей тропосфере есть создание жизни, живого вещества в своей подавляющей части, и если бы процесс биохимического его фотосинтеза не существовал, он давно бы исчез в верхней части нашей планеты.

В конце концов преобладание на поверхности планеты свободных кислот и кислотных ангидридов кремневых и кремнеалюминиевых создается организованностью биосферы.

Мы пока дальше в анализе этого явления идти не можем: необходима долгая точная количественная работа собирания новых научных данных.

#### **ПОДГРУППЫ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ЗАКЛЮЧАЮЩИЕ МЕТАЛЛЫ**

**68.** Главная масса силикатов и алюмосиликатов – не меньше 90% по массе для всей земной коры до 60–100 км, а еще больше, если учесть более глубокие слои, – состоит из металлических производных тех кислотных ангидридов и кислот, о которых шла речь в предыдущих параграфах.

Если оставить в стороне расплавленные кремнеалюминиевые магмы, проникнутые сдавленными газами, главным образом парами воды и углекислотой, то вся остальная масса планеты состоит из сдавленной горячей сверху и холодной снизу (?) твердотекучей материи, химически отвечающей в главной части металлическим производным силикатов и алюмосиликатов, кристаллические разности которых мы наблюдаем ближе к уровню геоида в виде массивных горных пород. Как мы видели, таков состав планеты *до трех тысяч километров* вглубь от уровня геоида по крайней мере.

Среди массивных пород, в верхних по крайней мере частях земной коры, существуют иногда значительной величины магматические очаги, застывание которых дает массивные породы и проявлением которых на поверхности являются вулканические извержения.

Пояс этих очагов, нередко огромного с человеческой точки зрения объема и площади, но с точки зрения планетной занимающий, по-видимому, ограниченную по мощности и количеству очагов полосу, лежит близко к поверхности геоида и кончается где-то на глубине не больше десятка, едва ли нескольких десятков километров. Неясно, есть ли очаги магм, не имеющие в течение своего существования выхода на поверхность планеты, или магматический очаг образуется только тогда, когда его составные компоненты, газообразные в условиях нашей планеты, ее поверхностных частей, могут найти выход в подземные атмосферы и в тропосферу<sup>1</sup>.

Причина образования расплавленных масс связана с концентрацией и с миграцией радиоактивных элементов. Учитывая точно известное их количество и их быстрое уменьшение с глубиной, можно доказать, что оно достаточно для объяснения всех (пока известных) явлений высокой температуры нашей планеты (ее верхней части).

Самыми характерными чертами миграции и концентрации распадающихся (по непонятной до сих пор причине) атомных систем являются: 1) их неоднородное распределение в веществе планеты и 2) быстрое уменьшение в нем их содержания в пределах верхней части земной коры не глубже 16 км от уровня геоида.

Нет (пока) никаких оснований привлекать к объяснению этого явления геологическое время и связывать его с геогеническими представлениями. Возможно, что установившееся, такими чертами характеризуемое явление, ныне наблюдаемое, не менялось в течение геологического времени.

Как бы то ни было, сейчас, стоя на строго эмпирической почве, приходится думать, что пояс магматических очагов быстро уменьшается с глубиной и наиболее подвижной является область земной коры не глубже 10–16 км от поверхности суши и дна океана. В этой оболочке, близко к поверхности (?), лежит область наибольшей температуры. Твердопластические металлические производные силикатов и алюмосиликатов здесь господствуют, и температура их должна понижаться по мере углубления.

**69.** Известные нам и доступные на поверхности их соединения образуются при температурах, большей частью не превышающих 1000°, и при давлении, едва ли превышающем 10 000 мегабар на 1 см<sup>2</sup>. *Планета наша в космическом аспекте – холодная.*

Тепловая радиоактивная энергия планеты и химическая свободная энергия кислых ангидридов, частью остающаяся в потенциальном состоянии, всегда способная – при наличии нужных для этого химических соединений – к проявлению, создают солевую основную массу твердого вещества планеты.

---

<sup>1</sup> Возможно, что существуют такие застывающие в коре без выхода на поверхность очаги магмы, к которым принадлежат *лакколиты* и *батолиты* (?). Вопрос требует проверки и уточнения.

Немногие ангидриды господствуют, проявляются в многочисленных солевых производных:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$ , главным образом<sup>1</sup>. Другие отходят на второй план (см. хлориты). Из перечисленных алюмосиликатовые ангидриды в свободном виде (кроме  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , и то связанного с легко удаляемой водой – группа левеэррьерита) не встречаются, но встречаются иногда массами (глины) в виде свободных кислот и оксикислот.

В металлических производных этих ангидридов мы имеем дело частью с ярко выраженными *солями*, где металлы целиком или частично заменяют свободные водороды кислот и дают тела химически нейтральной функции, или в виде кислых (и окси) солей (ослабленное проявление кислотных свойств). Это явление, особенно ясное среди силикатов, иногда собирающихся в больших количествах, еще усиливает преобладающий кислый характер создающихся в земной коре тел.

Среди солей кремневых и алюмокремневых наблюдаются все случаи: двойные соли (например подгруппа диопсида и т.д.), средние соли, кислые соли.

Надо, впрочем, отметить, что неясно до сих пор существование этих последних, так как возможен (мне кажется, вероятен) здесь случай оксисоли, так как замещение металлом лишнего водорода не доказано опытом. Существование кислых кремневых и алюмокремневых солей требует опытной проверки.

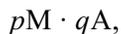
**70.** Среди металлических силикатов и алюмосиликатов должны быть отделены от средних, двойных (и кислых?) *солей* тела более сложных функций, среди которых мы можем сейчас выделить два их типа, каждый из которых, вероятно, очень сложен и находится еще в стадии выяснения. Это:

- 1) продукты присоединения к металлическим солям и
- 2) оксисоединения.

И тот и другой тип металлических соединений играет большую роль в истории минералов этой группы и составляет заметную массу земной коры.

Возможно, что существует структурное различие между ними и что оно связано с тем, что в продуктах присоединения солевое металлическое ядро не изменено, а в оксисоединениях изменено само ядро минералов.

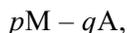
Формально в обоих случаях большая часть их массы отвечает составу металлических силикатов и алюмосиликатов – солям, и может быть выражена для продукта присоединения формулой:



где  $M$  – металлическая соль силиката («ядро») или алюмосиликата, а  $A$  – посторонний комплекс атомов.

Два явления, связанные с продуктами присоединения к солям, должны быть сейчас же отмечены.

Во-первых, существует эмпирическое правило, которое позволяет разбираться, по-видимому, во всех случаях. Общая формула этих тел может, быть написана следующим образом:



где  $p$  – целое число 1, 2, 3..., а  $q$  равно 1 или 2.

<sup>1</sup> Возможно, что есть и другие формы ангидридов кремневых, отличающиеся от  $\text{SiO}_2$ . Интересные опыты г-жи Кальер и Ф.В. Сыромятникова (1934 г.) указывают на существование ангидрида  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (может быть,  $\text{Si}_8\text{H}_2\text{O}_{19}$ ?), не известного в виде солей.

Мы имеем как бы конденсацию солей – ядерное строение продукта. Например:



В этом комплексе свойства алюмокремневой соли преобладают – ясны, а свойства А, даже если она имеет, как в этом примере, формулу NaCl, *не проявляются*. Хлористого натрия, как NaCl, здесь нет; есть группировка Na – Cl, разложенная на атомы.

Чрезвычайно характерно, что в этом комплексе А могут (как и в данном примере) находиться любые химические элементы не металлического характера, как Cl, H, C, S, Se, Te и т.д., и тела такого строения играют большую роль в геохимии некоторых из этих элементов, являясь для них характерными *первичными* минералами, связанными с магматическими и метаморфическими процессами. Это, например, характерно для C, Cl, S.

**71.** Все кислые ангидриды и отвечающие им кислоты легко дают в природе и в лаборатории металлические соли. Эти металлические соли могут получаться и для кислых оксиангидридов и оксигидратов (группы зуннита и каолина в свободном состоянии).

Я относил раньше к продуктам присоединения и те, заключающие галоиды и группы (НО), соединения, какие я теперь предлагаю называть *оксисоединениями*. Характерно для этих соединений то, что водород их гидроксильной по формуле группы – НО – неспособен замещаться металлом. Приходится допустить, что он соединен, однако так же, как и гидроксильная солевая группа, с атомом Al через связанный с ним кислород.

Оксисоединения металлических солей этой группы минералов могут давать продукты присоединения, что одно заставляет отделять эти группы от других продуктов присоединения.

Хотя тела этой группы (например, мусковиты, хлориты и т.д.) чрезвычайно распространены, химически они очень мало изучены.

Мне кажется, они не будут изучены, пока не будет построена рабочая схема, гипотеза об их строении, которая вызовет возражения и проверку и позволит или принять ее, если она выдержит испытание, или заменить ее более верным представлением.

Система металлических производных силикатов, ниже приводимая, и имеет эту задачу.

По-видимому, металлические оксисоли очень обычны в виде небольших изоморфных подмесей, главным образом в металлических алюмосиликатах. Оксигруппы (ОН) и F<sub>2</sub> играют в них господствующую роль.

**72.** Принимая во внимание, что металлические силикаты и алюмосиликаты и по массе охваченного ими вещества планеты, и по количеству известных для них минеральных видов, по количеству отвечающих им кислых ангидридов и кислот и по разнообразию образуемых ими изоморфных смесей являются резко господствующими в этой группе минералов, – я в приводимой ниже системе подгрупп несколько уточню, выделю и главнейшие минеральные подгруппы.

### *Подгруппы металлических силикатов и алюмосиликатов*

1. Средние и двойные соли кремнезема и глинозема:
  - 1) ортосиликаты – подгруппа оливина
  - 2) метасиликаты – подгруппа авгитов и роговых обманок
  - 3) алюминаты – подгруппа шпинелей
  - 4) силикаты других кремневых кислот (редкие минералы, несколько небольших подгрупп)
2. Кислые соли силикатов, возможно, частью сложные оксисоединения:
  - 1) кислые соли ортокремневые (?) – подгруппа диоптаза
  - 2) подгруппа талька и серпентина<sup>1</sup>
3. Средние и двойные алюмокремневые соли:
  - 1) подгруппа алюмосиликатов каолинового строения: соли кислот:  $H_2Al_2Si_2O_8$ ;  $H_2Al_2Si_4O_{12}$ ;  $H_2Al_2Si_6O_{16}$  и более богатые  $SiO_2$  (до  $12SiO_2$ ?), более редкие подгруппы
  - 2) подгруппа алюмосиликатов каолинового строения с цеолитовой водой – подгруппа цеолитов
  - 3) подгруппа хлоритоидов (есть оксисоединения)
  - 4) подгруппа богатых алюминием алюмосиликатов (редкие тела)
4. Соли оксиалюмокремневых ангидридов:
  - 1) подгруппа оксиалюмокремневых кислот каолинового строения (подгруппа мусковита)
  - 2) подгруппа хлоритов
5. Продукты присоединения:
  - 1) к силикатам
  - 2) к алюмосиликатам каолинового строения (ряд важных подгрупп: нефелина, скаполита и т.д.; эпидотов, гранатов и т.д.)
  - 3) к оксиалюмокремневым солям – подгруппа черных слюд.

В ряде случаев место минерала в систематике может вызывать сомнение.

Можно спорить о существовании кислых солей, двойных солей алюмосиликатов с силикатами и т.д.

Но по задачам, которые я ставлю этому обзору, важно дать известное о главных минералах для выяснения природной химии этих элементов в земной коре, хотя бы ясного и окончательного ответа о структуре этих минералов мы еще не имели.

Минерал провизорно должен быть помещен в подгруппу, хотя, может быть, и ошибочно, если дальнейшая проверка это укажет. Без этого нельзя разобраться в его месте в системе.

**73.** Обратимся теперь к тем металлам, которые входят в состав металлических силикатов и алюмосиликатов.

По распространенности металлов в земной коре следующие пять металлов занимают первое место: Fe, Ca, Na, Mg, K.

Их общее содержание по весу в земной коре (до 20 км) равняется 14,55%. Все остальные металлы, дающие основания в земной коре, не дают и 0,4% по весу ее вещества. Самый распространенный из них – марганец ( $10^{-1}$ % земной коры).

---

<sup>1</sup> Оксисоединения, по всему нам о них известному.

Особняком среди этих пяти тел стоит железо, так как для него значительная часть его атомов наблюдается вне связи с кислородом, а другая, являясь аналогом глинозема, занимает особое положение в кремнеземно-глиноземных кристаллохимических структурах (в ядре).

Так же как для  $Al_2O_3$ , и для  $Fe_2O_3$  наблюдается резкое различие представлений о его химической функции. Химики – и следом за ними очень многие минералоги – обычно рассматривают окись железа за *основание*. Однако этому, мне кажется, резко противоречит весь комплекс наших знаний о химии природных тел. Я не могу здесь это доказывать, но это станет ясным (для данной группы минералов) из всего дальнейшего изложения. Вполне возможно и чрезвычайно удобно для понимания всех земных процессов принимать и для  $Fe_2O_3$ , как и для  $Al_2O_3$ , функции кислотных ангидридов во всех случаях в минералогии. Химия железа этому не противоречит. И хотя химия железа несравнимо более изучена, чем химия алюминия, критический пересмотр имеющихся данных позволяет – без противоречия фактам – допустить в природных реакциях характер кислых ангидридов для бинарных соединений железа –  $Fe_2O_3$  и т.д. – во всех случаях.

В таком случае такие минералы, как *квасцы*, заключающие трехвалентное железо, будут феррисульфатами и отвечают солям комплексных железосерных кислот; мы наблюдаем феррифосфаты и т.п.

Подобно  $Al_2O_3$ , и  $Fe_2O_3$  дает соли – ферриты (шпинели) и комплексные соли, аналогичные алюмосиликатам, – феррисиликаты. Эти соединения захватывают главную по весу массу атомов железа в области, где силикаты и алюмосиликаты господствуют.

Эти формы нахождения железа можно пока оставить в стороне – я вернусь к ним позже, но для учета всего железа, связанного с рассматриваемой группой минералов – силикатов и алюмосиликатов, удобно сейчас же учесть все железо, связанное с силикатами и алюмосиликатами, и атомы Fe, дающие шпинели и феррисиликаты, и атомы Fe, дающие основание FeO, поскольку оно входит в состав солей кремнезема, глинозема, окиси железа, алюмокремневых, феррикремневых.

В общем пять больших отделов данной группы минералов захватывают примерно одинаковые массы атомов железа (мы можем гипотетически это предположить, не опасаясь большой ошибки в расчетах): силикаты закиси железа, алюмосиликаты закиси железа, феррисиликаты, магнетиты и шпинели. Эти минералы всецело входят в группу силикатов, алюмосиликатов и их аналогов.

Меньшую долю атомов железа, но все же значительную, берут минералы железа, не заключающие кислорода: сернистые, мышьяковистые, самородное железо и его сплавы, хлористые, азотистые тела и т.п. Можно думать, что они и кислородные соединения железа без кремния и алюминия, т.е. природные карбонаты, сульфаты, фосфаты железа и т.п., вместе взятые, заключают не больше  $\frac{1}{3}$  атомов железа.

Мы можем, не боясь преувеличения, принять, что  $\frac{2}{3}$  атомов находятся в минералах группы силикатов и алюмосиликатов и их аналогах – в силикатах, титанатах, шпинелях, феррисиликатах, алюмосиликатах.

Для Ca, Na, Mg, K доля соединений, не заключающих Si и Al, наибольшая для Ca и Mg, вероятно, лежит где-нибудь между половиной и третью. Беря,

следовательно, для подсчета 0,666 железа и 0,417 остальных распространенных металлов, мы скорее немного преуменьшим, а не преувеличим количество металлических атомов Ca, Na, K, Mg, Fe связанных химически в виде окислов в кристаллических структурах – в алюмосиликатах и силикатах.

Этим путем не менее 11,59% веса земной коры в виде металлических окислов войдет в состав алюмосиликатов и силикатов.

Надо прибавить сюда и элементы воды, входящие в значительном количестве в состав алюмосиликатов и силикатов в химической связи в кристаллических решетках и коллоидах. Среднее содержание  $H_2O$  в горных массивных породах равняется приблизительно одному проценту; эта вода почти нацело связана с алюмосиликатами и силикатами (и их аналогами); вода в той или иной форме находится в значительной части алюмосиликатов и силикатов, нередко превышая десятки процентов их веса. Не будет при этих условиях далеким от истины, если считать, что около 1% веса земной коры захвачено в силикаты и алюмосиликаты в виде элементов воды.

Мы получим таким образом, что к 69,63% веса земной коры, отвечающего глинозему и кремнезему, надо добавить еще 11,59–12,59% окислов металлов и водорода. Не менее 85% веса земной коры, т.е. почти  $\frac{4}{5}$  массы земной коры, до глубины 20–25 км состоит из минералов этой группы; по мере углубления весовое значение их увеличивается, пока не начинает чувствоваться влияние ядра. Уменьшение значения рассматриваемой подгруппы минералов в строении планеты может становиться заметным после 2900–3000 км, там, где помещают начало металлического ядра.

Хотя все эти подсчеты сейчас не точны, но путь подсчетов при увеличении их точности – единственный путь проникновения в земные глубины.

Учитывая наши представления об этих глубинах, мы можем ожидать преобладания, за исключением силикатов и алюмосиликатов (и их аналогов), только минералов группы *самородного железа*. Для нее остается всего 14%. Вашингтон (1925 г.) считал, что треть (33,3%) по весу Земли состоит из металлического железа.

#### **ИЗОМОРФНЫЕ РЯДЫ ЭЛЕМЕНТОВ, СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ИЗОМОРФНЫЕ СМЕСИ И ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

**74.** 86% массы планеты в пространстве до 3000 км от уровня геоида вниз не дает все еще полного впечатления о материальном, реальном значении этой группы минералов в ее химическо-физической структуре. Значение это еще больше и захватывает еще не учтенные нами химические элементы, но-вые массы вещества.

Учтенные до сих пор элементы – девять (O, Si, Al, Fe, Mg, K, Na, Ca, H) – составляют для веса земной *коры* 98,13%, а все те, которые до сих пор оставались без внимания, отвечают 1,87%. Следовательно, количественно относительно мало изменится результат, если некоторые из последних окажутся тесно связанными с данной группой минералов. Конечно, исходить из исчислений химического количественного состава тонкого верхнего слоя планеты на ее глубину в 3000 км рискованно. Но, основываясь на геофизических данных и на изучении метеоритов (в том числе и тектитов), можно

ждать сейчас увеличения с глубиной количества железа, магния и никеля, но не остальных элементов.

Как бы то ни было, ясно, что не с количественной, а с качественной точки зрения для углубления нашего понимания значение этих минералов в химии земных элементов, выяснение связи с ними не девяти, а гораздо большего числа химических элементов – большей их части – имеет большое значение.

Эта связь открывается тремя большими химическими и земными явлениями:

1) Существованием в этой группе минералов резко выраженных неопределенных соединений, твердых растворов – *изоморфных смесей*. Как уже указано, в действительности определенные соединения, о которых до сих пор шла речь, являются почти всегда растворителями, в которых растворены многочисленные другие соединения, связанные с историей других химических элементов, чем указанные.

2) Существованием для элементов, принадлежащих к изоморфным рядам кремния и алюминия, соединений, химически очень близких к силикатам и алюмосиликатам – аналогичных по химической формуле и структуре, способных в закономерных условиях растворяться в них (в изоморфных смесях – твердых растворах) и в чистом виде давать близкие по строению пространственные решетки.

3) Существованием химических элементов, входящих в продуктах присоединения к кремневым, к алюминиевым и к алюмокремневым металлическим минералам в приставку А. Комплексы входящих в нее химических элементов, сколько можно судить сейчас, не связаны с изоморфными рядами. Важно, не откладывая, выяснить, насколько это наблюдение точно.

75. Несмотря на то, что явления изоморфизма, в область которых входят все эти явления, уже более ста лет занимают научную мысль, вызвали огромную научную работу и сейчас стоят в центре внимания новой кристаллохимии, а раньше и в химической минералогии, и в химической кристаллографии<sup>1</sup> занимали виднейшее место и вызвали создание многочисленных теорий, – наши знания в этой области кажутся мне так мало прочными, что я не решусь сейчас на них основываться в этом общем обзоре<sup>2</sup>.

Эта область явлений так называемого изоморфизма и предполагаемых, но, может быть, несуществующих явлений изоморфного замещения уже привела к началу XX века к ряду гипотетических, сложных и противоречивых представлений, которые были более сложны, чем явления, для объяснения которых они создавались.

Мне кажется, два обстоятельства вызывают осторожное к ним сейчас отношение.

Во-первых, то, что изоморфизм – *сходство* кристаллического строения для аналогичных по химическому строению и формуле соединений определенных рядов элементов (изоморфные ряды элементов охватывают только часть их) – не поддавался и не поддается точному количественному опреде-

<sup>1</sup> См. старые сводки – важную книгу *A. Arzruni. Chemie d. Krystalle*, Br., 1893; *A. Tutton. Treatise on crystallography*, Lond., 1922.

<sup>2</sup> См. *А. Ферсман. Геохимия*, I, 2-е изд., 1934.

лению. «Сходство» колеблется в довольно широких пределах, зависящих от внешних условий и химического характера среды.

И во-вторых, широкое использование в современной кристаллохимии изоморфного замещения атомов друг другом или даже групп атомов друг другом не есть новый прием. Это один из путей, существовавших в химической кристаллографии, который в долголетней своей истории не привел ни к чему существенному – привел к произвольным, фантастическим представлениям.

Можно смотреть на изоморфизм и охваченные им явления с двух точек зрения или это проявление прежде всего *химических соединений атомов*, будут ли эти соединения являться нам в виде молекул или кристаллов, или же это *проявление атомов*, независимо располагающихся в пространственных решетках.

Я считаю возможным придерживаться, используя эмпирический материал, первой точки зрения – буду сводить толкование и изоморфных смесей и изоморфных замещений, исходя из производящих их *химических соединений атомов*.

Минералы не являются определенными химическими соединениями, но являются нестехиометрической *смесью определенных химических соединений*. Эти определенные соединения должны быть точно установлены из анализов, как реально существующие однородные химические соединения. Сейчас в целом ряде случаев допускаются явления замещения, не позволяющие получить простую химическую формулу. Вследствие этого, наряду с недостаточным критическим отношением к принимаемым для толкования рентгенограмм химическим формулам минералов, принимаются во внимание такие формулы, которые по своей сложности указывают, вероятно, на неоднородность вещества, взятого для анализа, иногда явно неверные.

Это надо иметь в виду при оценке невязок между химическим и кристаллохимическим представлениями о минералах данной группы.

**76.** Я буду стоять на эмпирической почве и сведу эмпирические обобщения к необходимому для охвата явлений минимальному их числу.

Основным характерным явлением должно считаться образование *изоморфных смесей*, неопределенных *химических соединений*, векториальные однородные системы которых могут быть выражены законностями, аналогичными жидким растворам.

Можно выразить изоморфную смесь (подобно раствору) химической формулой из растворителя (А) и компонентов раствора (В, В<sup>1</sup>, В<sup>2</sup> и т.д.), причем и растворитель А и компоненты выражаются *определенными химическими соединениями*.

В сложной среде химических природных реакций выделяются в их результате однородные в предельных случаях кристаллы – *изоморфные смеси*. Они выпадают из водных растворов, из расплавленных масс, из магматических расплавов, в метаморфических процессах.

Между растворителем А и компонентами изоморфной смеси есть определенные соотношения. Из них наиболее важным является тот факт, что, химические элементы, принадлежащие к одним и тем же изоморфным рядам, когда они дают аналогичные по химической формуле соединения, способны растворяться в силикатах или алюмосиликатах (растворителях А), т.е. в MgSiO<sub>3</sub> (например энстатит), способны растворяться в MnSiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, FeSiO<sub>3</sub> и т.д.

Однако такая простота твердого раствора, очень часто встречаемая, не является даже господствующей.

Могут входить в состав изоморфной смеси тела, резко по формуле различные; так, например, для плагиоклазов, при растворителе, например,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (альбит), могут растворяться  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  и т.д.

Зная физические свойства химически чистых компонентов, мы можем вычислить физические свойства их изоморфной смеси. Здесь мы вновь сталкиваемся с необходимостью широкой постановки химического синтеза этих тел, знания физических свойств химически чистых тел, их точного количественного учета.

77. Исходя из этих соображений, можно поставить как основное положение систематики минералов, что: 1) группа алюмосиликатов и силикатов будет охватывать аналогичные по химической формуле соединения всех изоморфных рядов кремния и алюминия, и 2) во всех изоморфных смесях этой группы минералов можно ждать компонентов всех элементов, принадлежащих к этим изоморфным рядам<sup>1</sup>.

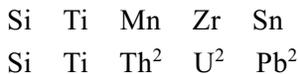
Изоморфные ряды кремния и алюминия, очевидно, могут охватывать, только элементы, могущие давать соединения одной с ними валентности, и степень сходства химической структуры соединений и обычность их изоморфных смесей для разных химических элементов одного и того же изоморфного ряда очень различны. Весьма вероятно, что степень близости химической структуры этих минералов может быть учтена из близости ионных радиусов пространственных решеток и что пропорционально этой близости является обычность компонентов их соединений в природных силикатах и алюмосиликатах.

Характерно, что в разных термодинамических полях земной коры близость химического строения и характер химических свойств, аналогичных силикатам и алюмосиликатам минералов, могут сильно меняться.

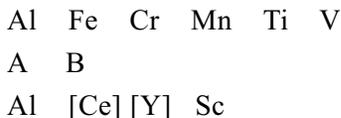
Удобно поэтому различать несколько изоморфных рядов (одной валентности) и для кремния, и для алюминия.

78. Мы имеем в природе следующие изоморфные ряды:

Для кремния:



Для алюминия:



Важно отметить, что для некоторых элементов значительная часть их атомов находится в соединениях, отвечающих этим изоморфным рядам, а для некоторых даже почти все атомы (аналогично Si и Al) принадлежат к этой

<sup>1</sup> Очевидно, это является простой перефразировкой понятия изоморфных рядов кремния и алюминия.

<sup>2</sup> Я оставлю в стороне соединения U, Th и Pb (четырёхвалентные), так как я считаю их химическую близость к  $\text{SiO}_2$  недоказанной. Необходим синтез.

группе минералов. Это будут Ti, Mn, Zr, Cr. Увеличит это массу данных минералов едва на 0,7% по весу.

79. Исходя из этих данных, мы имеем для этих элементов подгруппы минералов:

1. Ангидриды: а) простые – подгруппа рутила  $TiO_2$ 
  - » касситерита  $SnO_2$
  - » бадделеита  $ZrO_2$
  - » гематита и корунда  $Al_2O_3-Fe_2O_3$
  - » полианита  $MnO_2$б) сложные – подгруппа циркона и торита  $ZrSiO_4$ 
  - » эйхвальдита
2. Гидраты: а) простые – подгруппа лейкоксена  $TiO_2 \cdot qH_2O$ 
  - » гаусманита
  - » сассолинаб) сложные – подгруппа ксантитана (титаноалюминиевые)
3. Соли простых кислот: подгруппа титановокислых солей
  - » марганцовокислых солей
4. Соли комплексных кислот: подгруппа сфена (кремнетитановокислые)
  - » кремнецирконовых солей
  - » кремнебораты
  - » кремнебороалюмосиликаты
  - » кремнеалумоцери- и итросиликаты

Уже из этого списка ясно, что небольшая относительно, по сравнению с производными глинозема и кремнезема, масса вещества, вводимая аналогами кремния и алюминия, вызывает несоответственно большое качественное изменение: количество новых минералов увеличивается в десятки раз больше, чем увеличивается масса вещества.

## ПРОСТЫЕ АНГИДРИДЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

### ПРИРОДНЫЙ ГЛИНОЗЕМ – $Al_2O_3$

80.  $Al_2O_3$  полиморфна и известна в трех, а может быть, даже в четырех или пяти различных полиморфных модификациях. Известны следующие модификации:

$\alpha-Al_2O_3$  представляет наиболее обычную и устойчивую модификацию, встречается в природе (корунд и его разновидности) и образуется в очень широком температурном интервале, а именно между 500 и 1500°; кристаллизуется в тригональной системе.

$\beta-Al_2O_3$  представляет собою модификацию, устойчивую при очень высоких температурах. Она образуется обычно в форме треугольных кристаллических пластинок при медленном охлаждении расплавленного  $\alpha-Al_2O_3$ , причем для ее образования необходимо присутствие небольших количеств (до 5%) других металлических окислов, например, MgO и  $Na_2O$ . Превращение  $\alpha-Al_2O_3$  в  $\beta-Al_2O_3$  происходит при температуре от 1500 до 1800°. Кристаллизуется  $\beta-Al_2O_3$  в гексагональной системе.

Таблица 1

Полиморфная модификация	Кристаллическая система	Уд. вес	Тв.	Показатель преломления	Сила двуупреломления
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тригональная	4	9	$N_o - 1,768$ $N_e - 1,760$	0,008
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	3,31	не большая	$N_o - 1,678$ $N_e - 1,635$	0,043
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	3,47	–	1,69	–

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  получается при прокаливании гидрата окиси алюминия при  $t^\circ$  ниже  $950^\circ$ . При более высоких температурах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  неустойчива и переходит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кристаллизуется в кубической системе.

Некоторыми авторами указываются еще две модификации –  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые были ими искусственно получены; первая кристаллизуется в гексагональной или тригональной системе, вторая – в кубической системе. Обе эти модификации неустойчивы и мало изучены.

Все эти модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отличаются по своим физическим свойствам и имеют различную кристаллическую структуру, что подтверждено рентгенометрическим анализом. В таблице 1 дается сводка некоторых их свойств.

**81. Корунд** по своему химическому составу очень однороден и большей частью представляет почти чистую окись алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако, корунд отличается резко выраженной способностью растворять целый ряд веществ, причем получаются слабо окрашенные растворы. Корунд, не содержащий в растворе никаких веществ, бесцветен; однако такие случаи в природе очень редки и корунд обычно окрашен в различные цвета. Наиболее обычной для корунда является синяя окраска, реже красная; очень редко встречаются корунды желтого, зеленого и фиолетового цветов. Синий, желтый и зеленый цвет корундов зависит главным образом от наличия в них Fe и Ti; красный цвет – от наличия примеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Корунд встречается иногда прозрачным; такие прозрачные окрашенные разности являются драгоценными камнями и получили, в зависимости от своей окраски, особые названия: *рубин* – красный, *сапфир* – синий, *восточный топаз* – желтый, *восточный аметист* – фиолетовый, *восточный изумруд* – зеленый.

Корунд кристаллизуется в классе дитригонального скаленоэдра и довольно часто встречается в виде хорошо образованных кристаллов. Обычно на них преобладающе развиты гексагональные бипирамиды 2-го рода, почему кристаллы получают типичный боченкообразный облик (рис. 1); часто значительным развитием пользуется базопинакоид, иногда встречается основной ромбоэдр.

Спайность у корунда отсутствует, и он имеет раковистый, как у кварца, излом. Характерно наличие отдельности по базопинакоиду, которая вызывается полисинтетическим двойниковым сложением по (0001). Кроме того обычно двойниковое сложение, чаще всего полисинтетическое, по

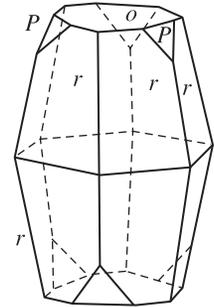


Рис. 1.

( $10\bar{1}1$ ), дающее на плоскости (0001) три системы штрихов, параллельных ребрам (0001) : ( $10\bar{1}1$ ).

Необходимо подчеркнуть очень большую твердость корунда – в шкале твердости Мооса он занимает девятое место. Это обстоятельство придает и непрозрачным разностям большое промышленное значение – они являются ценным абразивным материалом.

**82. Нахождение в природе. Изменение.** Корунд представляет собою минерал, всегда образующийся при условиях, отличных от тех, которые господствуют на земной поверхности. Он встречается в:

- 1) особых магматических породах,
- 2) пегматитовых жилах,
- 3) контактовых месторождениях,
- 4) кристаллически-слоистых горных породах.

*В магматических породах* корунд выделяется из магматического расплава, обогащенного  $Al_2O_3$  и бедного  $SiO_2$  (например в кыштымитах – в Кыштымском округе на Урале).

*В пегматитовых жилах* корунд редок и в пегматитовых жилах чистой линии (по Ферсману) не встречается; образование его связано со специфическими условиями десицификации и обогащения глиноземом пегматитового расплава (Ильменские горы на Урале).

*В контактовых месторождениях* образование корундов связано, по-видимому, с гидротермальными процессами, под влиянием которых происходит разрушение алюмосиликатов, вынос из них  $Al_2O_3$  и отложение его в форме корунда (Семиз-бугу в Казахстане).

Весьма обычно нахождение корунда в *кристаллически-слоистых горных породах*. Скопление мелкозернистого корунда в смеси с другими минералами (магнетит, гематит, кварц, хлоритоид и др.) называется *наждаком* (о-в Наксос).

Лучшие кристаллы корунда встречаются в некоторых кристаллических известняках и доломитах, таковы, например, контактовые месторождения в Бирме и на Цейлоне, откуда добываются лучшие сапфиры и рубины.

Вследствие своей твердости и малой способности подвергаться процессам выветривания, корунд довольно часто собирается в россыпях; в некоторых из них, например в Сиаме, добываются прекрасные рубины и сапфиры.

Образовавшись при тех или иных условиях, корунд на земной поверхности устойчив, но все же изменяется и переходит в гидраты, а также алюмосиликаты – преимущественно в хрупкие слюды и реже в алюмосиликаты каолинового ряда. Кристаллы корунда (сапфиры и рубины) Бирмы обыкновенно бывают покрыты тонкой корой новообразований. Наждак на земной поверхности переходит в гидраты окиси Fe и Al. Все эти процессы изменения корунда идут очень медленно.

Существует целый ряд способов получения искусственного корунда. В настоящее время во многих странах существует значительная промышленность для получения искусственного корунда, причем изготавливаются как прозрачные разности (рубин и сапфир), так и непрозрачные, в значительном количестве употребляемые в абразивной промышленности.

## ПРИРОДНАЯ $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**83.** В природных условиях свободная окись железа встречается очень часто в виде минерала, носящего название *гематита* (синонимы – *железный блеск*, *красный железняк*).

**Химический состав.** Химический состав железного блеска далеко не всегда отвечает формуле  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При анализах в нем очень часто обнаруживается наличие  $\text{TiO}_2$  (до 9,18%),  $\text{FeO}$  (до 8,60%) и иногда  $\text{MgO}$ . В большинстве случаев это объясняется тем, что в железном блеске находится в твердом растворе  $\text{FeTiO}_3$  (иногда часть  $\text{FeTiO}_3$  замещена  $\text{MgTiO}_3$ ). Кроме этих подмесей в состав железного блеска входят еще иногда небольшие примеси гидратов окиси железа (при его происхождении из лимонитов),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (при его образовании из магнетита) и т.п., которые, по-видимому, находятся в форме механической подмеси.

**Физические свойства.** Гематит кристаллизуется в тригональной системе, в классе дитригонального скаленоэдра. Других полиморфных разновидностей для природной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  неизвестно. Однако встречаются кристаллы окиси железа, которые по внешнему виду относятся к кубической системе и имеют главным образом форму октаэдра (111). Такие образования носят название *мартита* и некоторыми авторами принимались за полиморфную разность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; но большинство считает их не за полиморфную разность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а за псевдоморфозу красного железняка по магнитному железняку. При нагревании гематита до  $678^\circ$  он быстро переходит в другую полиморфную модификацию, но модификация эта достаточно не изучена.

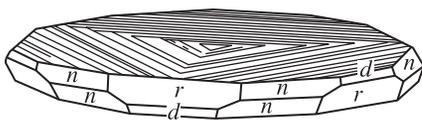


Рис. 2.

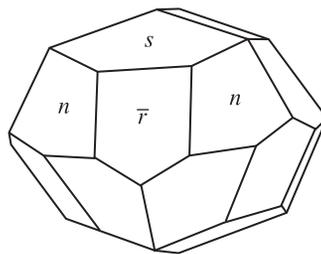


Рис. 3.

Гематит довольно часто встречается в хорошо образованных кристаллах, богатых формами (для него известно 59 простых форм). Облик кристаллов гематита разнообразен и резко меняется в зависимости от условий их образования и состава. Иногда, вследствие преобладающего развития (0001), кристаллы имеют вид пластинок (рис. 2); такого типа кристаллы образуются при вулканических извержениях путем взаимодействия паров  $\text{FeCl}_3$  с парами воды, а также при значительной подмеси  $\text{FeTiO}_3$ . Ромбоэдрического типа кристаллы (рис. 3) получаются при выделении гематита из растворов в жильных и тому подобных месторождениях, – в этом случае преобладают тупые ромбоэдры. Наконец, при медленных процессах разложения, в частности, при образовании гематита из лимонита, он выделяется в виде длинных вытянутых призматических кристаллов, обыкновенно сростков массы неделимых.

Для кристаллов гематита довольно обычно полисинтетическое двойникование по ромбоэдру ( $10\bar{1}1$ ), почему на больших пластинчатых кристаллах на плоскости (0001) появляется тончайшая двойниковая штриховка по трем направлениям под углом в  $60^\circ$ .

Не менее часто гематит встречается в *сплошных массах*. Строение этих скоплений (нередко огромных) железного блеска весьма своеобразно. Мы имеем здесь в некоторых случаях *пластинчатые массы*, состоящие из сростков отдельных неделимых, у которых сильно развиты грани (0001) или в которых отдельные зерна сплющены по оси симметрии 3-го порядка. Такое строение железного блеска в жилах и кристаллических сланцах, и из таких неделимых состоят массы, называемые *железною слюдкою*. *Железными розами* называют скопления таблицеобразных кристаллов железного блеска, сростшихся почти параллельно пинакоиду и в совокупности напоминающих венчик махрового цветка; иногда такие образования содержат большое количество (до 15%)  $\text{FeTiO}_3$  и тогда носят название *базаномелана*. Совершенно иной характер представляют *шестоватые* и *лучисто-конкреционные скопления* гематита с неделимыми, сильно вытянутыми по оси симметрии 3-го порядка. Особую форму составляют *оолитовые разности* гематита, в которых намечаются отдельные бобовины, горошины, сцементированные также железным блеском; эти оолиты представляют нередко тесную смесь железного блеска и опала (*красная стеклянная голова*). Весьма часто гематит образует псевдоморфозы по другим соединениям, принимая форму последних. Нередко он дает *порошковатые землистые массы*, в которых кристаллическое строение неразлично даже вооруженным глазом. Наконец, гематит *бывает рассеян* в виде тончайшей примеси в разных породах.

Физические свойства железного блеска очень характерны. Он имеет: блеск металлический, цвет железно-черный, в землистых разностях красный; черта вишнево-красная до красновато-бурой (в разностях, богатых Ti, очень темная); обычно не прозрачен, но в шлифах и в очень тонких пластинках ( $< 0,1$  мм) просвечивает красным цветом; иногда слабо магнитен; тв. 5–6; уд. в. 4,9–5,3.

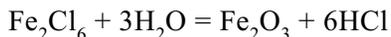
**84. Нахождение в природе. Изменение.** Условия образования железного блеска весьма разнообразны. Можно различать следующие способы его образования:

- 1) выделение в магмах и при вулканических процессах;
- 2) выделение в кристаллически-слоистых горных породах;
- 3) выделение из водных растворов;
- 4) образование под влиянием процессов выветривания.

1. Гематит при *магматических процессах* выделяется довольно часто, однако крупных месторождений его при этом не образуется. Он является нередко составной частью горных пород, производных кислой магмы, причем генезис его здесь неясен, ибо при обычных условиях гематит в магмах не должен был бы образовываться, а должен был бы выделяться магнетит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). По-видимому, он заменяет в магмах магнетит. Обыкновенно он выпадает здесь в виде микроскопических пластинок, давая включения в алюмосиликатах массивных пород. В некоторых жильных породах количество его довольно значительно.

Иногда железный блеск встречается в *миаролитических породах*, где он образуется, по-видимому, пневматолитическим путем. Гораздо реже эти явления

выражены при вулканических извержениях. Здесь нередко стенки вулканов, например Везувия и др., сплошь покрыты кристаллами железного блеска, образовавшимися в результате взаимодействия летучего  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  и паров воды:



На поверхности застывших лав такие выделения гематита обычны.

2. Наиболее распространенный тип месторождений железного блеска представляют его выделения в *метаморфических породах*. Большею частью он встречается в этих месторождениях в форме железной слюдки и сплошных масс. Среди этих пород иногда встречаются сплошные пласты, состоящие из гематита и кварца (*железно-слюдковый сланец*), иногда с магнетитом (такая порода носит название *итабирита*) и пр. Такого типа месторождения очень развиты в некоторых местностях Норвегии, Канады, Бразилии; в СССР они известны в районе Кривого Рога.

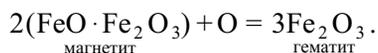
Генезис гематита в метаморфических породах различен, но огромная его часть произошла, по-видимому, здесь в результате метаморфизации гидратов окиси железа, главным образом лимонита. Возможно, что этим путем образуются самые значительные его скопления. Лимонит представляет собою очень распространенную и устойчивую на земной поверхности форму соединений Fe, в которую на земной поверхности переходят все другие его соединения. Но, как только он начинает подвергаться давлению (например при образовании из осадочных пород кристаллических сланцев и т.п.), происходит его разложение, и из него выделяется вода. Такой процесс происходит всюду, где давление вышележащих слоев над лимонитом достигает известного предела. Известно большое число месторождений красного железняка, образовавшихся в результате такого процесса. Так, в клинтонгском ярусе силурийской системы С. Америки на огромном пространстве (от штатов Огио и Висконсина до южных штатов Тенесси и Алабама) развиты красные железняки, большею частью в форме оолитовой красной железной руды, достигающие местами до 9 м мощности. По-видимому, они образовались из бурого железняка, нередко, в свою очередь, заместившего первоначальный известняк (хотя возможно, что  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  здесь непосредственно заместила метасоматическим путем  $\text{CaCO}_3$ , аналогично нижеуказанным случаям выделения гематита из водных растворов). Аналогичные образования гематита известны в Англии (например в Ланкашире), где они находятся в гнездах и произошли из сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ), а также на Урале среди пластов девонской системы.

3. Образование гематита из *водных растворов*, как горячих, так и холодных, весьма обычно, и известен ряд месторождений, где выделение гематита таким путем является несомненным. Гидротермальные процессы вызывают накопление гематита в жилах и в месторождениях контактового типа, причем в последних железный блеск скопляется иногда в настолько значительных количествах, что они приобретают промышленное значение. Примером этого может служить месторождение железного блеска на о-ве Эльба; необходимо отметить, что месторождение это известно находением в нем прекрасных образцов кристаллического гематита. Известны случаи отложения гематита из горячих источников.

Из железосодержащих растворов при обыкновенных температуре и давлении выпадает не  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а гидрат окиси железа. Однако опыты показыва-

ют, что из крепких растворов хлористых солей и сульфатов может выпадать  $Fe_2O_3$ . В природе выделение гематита из холодных растворов несомненно имеет место – он выделяется иногда непосредственно среди морских осадков; некоторые оолитовые и конкреционные руды Германии имеют, по-видимому, такое происхождение. Кроме того, как указывалось выше, в некоторых случаях весьма вероятно образование красного железняка из холодных растворов путем метасоматического замещения им известняков.

4. При некоторых, ближе не выясненных условиях гематит является *продуктом выветривания* – окисления солей закиси железа Главным образом он получается при этом из магнетита:



Этот процесс наблюдается, например, в поверхностных частях скоплений магнетита в Кируне в Шведской Лапландии, где совсем не образуется лимонита. На горе Высокой на Урале и в целом ряде других месторождений тот же процесс идет на поверхности под влиянием атмосферы, причем образуется главным образом *мартит*. К сожалению, ближе динамика процесса нам не ясна, так как недостаточно выяснены природные процессы окисления.

На земной поверхности в коре выветривания при обычных условиях гематит неустойчив и переходит в гидраты окиси железа – *гетит* и *лимонит*.

Гематит представляет собою одну из важнейших железных руд (содержит 70% Fe); мировые запасы его определяются многими тысячами миллионов тонн.

### ПРИРОДНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ – $SiO_2$

85. Свободный кремневый ангидрид –  $SiO_2$  – представляет соединение чрезвычайно распространенное в земной коре.  $SiO_2$  составляет по весу больше 25% всей массы верхней части земной коры. В массивных и кристаллически-слоистых горных породах, по исчислению Кларка, содержится около

Таблица 2

Подгруппа	Минералогическая разность	Кристаллическая система	Уд. вес	Тв.	Показатель преломления	Сила дву-преломлен.
1. Кварца	$\beta$ -кварц $\alpha$ -кварц	Тригональная Гексагональная	2,65 2,518	7	<i>Ne</i> 1,553 <i>No</i> 1,544	0,009
2. Тридимита	$\gamma$ -тридимит  $\beta$ -тридимит	Ромбическая  Гексагональная	2,28  2,30	6,5–7	<i>Ng</i> 1,473 <i>Np</i> 1,469	0,004
3. Кристобалита	$\alpha$ -тридимит $\beta$ -кристобалит $\alpha$ -кристобалит	” Квадратная Кубическая	2,26 2,27 2,215	6–7	<i>No</i> 1,487 <i>Ne</i> 1,484	0,003
4. Стекла	Лешательерит	Аморфная	2,19	5,5–7	1,458	



Рис. 4. Идеальная  $p$ - $t$  диаграмма для системы  $\text{SiO}_2$ , по Феннеру.

12% свободного  $\text{SiO}_2$ . Едва ли будет ошибочным считать, что в земной коре его не менее 15–20%. Таким образом значение его огромно.

Для  $\text{SiO}_2$  весьма характерна резко выраженная способность его давать многочисленные полиморфные различия. В настоящее время известно 8 полиморфных модификаций, являющихся в виде отдельных минералов, которые можно расположить в несколько подгрупп (см. табл. 2).

Кроме того необходимо указать на существование жидкой и, возможно, газообразной фазы  $\text{SiO}_2$ .

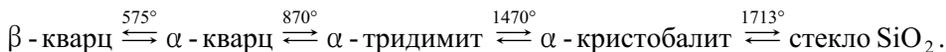
Каждая полиморфная разновидность устойчива в соответствующих условиях давления и температуры. Условия устойчивости и взаимных переходов полиморфных разновидностей кристаллического кремнезема при атмосферном давлении изображены на диаграмме (рис. 4) (по Феннеру 1914 г.), где по оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат – давление пара  $\text{SiO}_2$ <sup>1</sup>.

Группа кварца устойчива при давлении в биосфере в пределах температур от 0 до 870°. Низкотемпературный  $\beta$ -кварц устойчив до 575°, при каковой  $t^\circ$  он быстро переходит в высокотемпературный  $\alpha$ -кварц<sup>2</sup>, причем превращение это сопровождается небольшим поглощением тепла (0,4–0,8 кал/г) и все свойства  $\beta$ -кварца изменяются скачком. При повышении  $t^\circ$  до 870°  $\alpha$ -кварц переходит в  $\alpha$ -тридимит, который устойчив до  $t^\circ$  в 1470°. Однако, в то время как превращения  $\text{SiO}_2$  в пределах одной группы совершаются весьма быст-

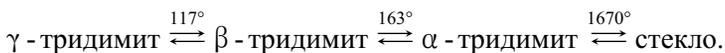
<sup>1</sup> На диаграмме сплошными линиями обозначены участки кривых, отвечающие стабильным при данной  $t^\circ$  модификациям, пунктиром – метастабильным модификациям.

<sup>2</sup> В обозначении низкотемпературного и высокотемпературного кварцев с помощью букв греческого алфавита не существует единообразия. Некоторые авторы низкотемпературный кварц называют  $\beta$ -кварцем, высокотемпературный кварц  $\alpha$ -кварцем; другие авторы дают этим разновидностям обратные наименования. Поэтому, во избежание путаницы, быть может, было бы лучше, не употребляя букв греческого алфавита, просто называть эти модификации  $\text{SiO}_2$  низкотемпературным кварцем и высокотемпературным кварцем, что и делает в своем труде Сосман (1927); такая же путаница существует и в группах тридимита и кристобалита.

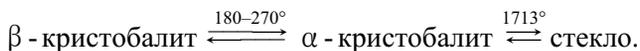
ро, переход  $\text{SiO}_2$  из одной группы в другую требует для своего полного завершения значительного времени. Таким образом  $\alpha$ -кварц может некоторое время находиться в перегретом метастабильном состоянии. При превращении  $\alpha$ -кварца в  $\alpha$ -тридимит происходит значительное увеличение его объема и соответственно падает его удельный вес. При повышении  $t^\circ$  до  $1470^\circ$   $\alpha$ -тридимит превращается в  $\alpha$ -кристобалит, который плавится при  $1713^\circ$ . Все эти превращения могут быть выражены следующей схемой:



Тридимит является устойчивой разностью  $\text{SiO}_2$  в пределах температур от  $870$  до  $1470^\circ$  и при понижении  $t^\circ$  ниже  $870^\circ$  переходит в  $\alpha$ -кварц. Однако, как указано было выше, переход  $\text{SiO}_2$  из одной группы в другую совершается не сразу; поэтому тридимит может существовать как метастабильная форма долгое время и при температурах ниже  $870^\circ$ . При понижении  $t^\circ$  до  $163^\circ$  высокотемпературный  $\alpha$ -тридимит превращается в  $\beta$ -тридимит, который при  $117^\circ$  переходит в низкотемпературный  $\gamma$ -тридимит. Последний может существовать в пределах температур от  $0$  до  $117^\circ$ , являясь в этих условиях метастабильной формой  $\text{SiO}_2$  и в конечном итоге превращаясь в  $\beta$ -кварц. Превращения тридимита могут быть выражены следующей схемой:



Так же и  $\alpha$ -кристобалит, охлаждаясь до  $t^\circ$  ниже  $1470^\circ$ , может не перейти в  $\alpha$ -тридимит и остаться существовать в переохлажденном состоянии в виде метастабильной формы  $\text{SiO}_2$ ; при  $200\text{--}270^\circ$   $\alpha$ -кристобалит переходит в  $\beta$ -кристобалит, который может существовать в пределах температуры от  $0$  до  $180\text{--}270^\circ$ , являясь, однако, и в этом интервале метастабильной формой  $\text{SiO}_2$  и постепенно превращаясь в кварц. Превращения кристобалита могут быть выражены следующей схемой:



Таким образом низкотемпературные модификации тридимита и кристобалита являются неустойчивыми и постепенно переходят в кварц. Поэтому в земной коре главная масса свободного  $\text{SiO}_2$  встречается в виде кварца.

**86. Кварц.** Химический состав кварца обыкновенно выражается формулой  $\text{SiO}_2$ ; однако он почти всегда в небольшом количестве включает растворенные посторонние вещества, иногда сообщающие ему ту или иную окраску. Весьма обычны механические смеси кварца с другими минералами; мы встречаемся здесь с многочисленными «включениями» посторонних веществ в кварце, иногда рассеянных в нем в таком огромном количестве, что вещество кварца отходит на второй план. Нередко кристаллы кварца содержат включения жидкостей ( $\text{H}_2\text{O}$ , жидкой  $\text{CO}_2$  и пр.) и газов ( $\text{CO}_2$ , воздуха и др.), вследствие чего становятся мутными и непрозрачными.

В зависимости от окраски и характера включений различают многочисленные разновидности кварца:

*Обыкновенный кварц.* Непрозрачен или просвечивает, часто мутный. Цвет белый или окрашен в разнообразные цвета, в зависимости от природы красящего вещества.

*Горный хрусталь.* Водянопрозрачный и бесцветный; при действии лучей радия, рентгеновских и катодных принимает буроватую окраску, исчезающую при нагревании.

*Аметист.* Прозрачен и окрашен в фиолетовый цвет. При нагревании обесцвечивается или желтеет. При действии на обесцвеченный аметист лучей радия и рентгеновских окраска восстанавливается. Причина окраски точно не установлена; существуют предположения, что она вызывается растворением соединений Mn и Ti.

*Дымчатый кварц (раухтопаз).* Прозрачен и окрашен в серый или бурый (до черного) цвет. При прокаливании обесцвечивается. При действии на прокаленный дымчатый кварц лучей радия и рентгеновских окраска восстанавливается. Причина окраски точно не установлена; существуют предположения, что она вызывается растворением органических веществ или соединений Ti.

*Морион.* Почти черный непрозрачный дымчатый кварц.

*Железистый кварц.* Красный и желтый (до бурого). Окрашен  $Fe_2O_3$  и водными окислами Fe.

*Розовый кварц.* Окрашен в розовый цвет. При нагревании и при действии света обесцвечивается. Причина окраски точно не установлена; существуют предположения, что она вызывается растворением соединений Mn.

*Молочный кварц.* Непрозрачный, молочно-белый. Нередко содержит большое количество микроскопических включений, жидкостей и газов.

*Авантюрин.* Кварц с включением чешуек слюды, гетита или гематита.

*Празем.* Кварц с включениями иголок зеленого актинолита или чешуек хлорита, которые придают ему зеленую окраску.

*Кошачий глаз.* Кварц с включением волокон асбеста.

Кроме перечисленных, существует еще целый ряд названий, которыми обозначают особые разновидности кварца.

**87. Физические свойства.** Низкотемпературный  $\beta$ -кварц кристаллизуется в тригональной системе, в классе тригонального трапецоэдра ( $L^33L^2$ ). Он очень часто встречается в виде хорошо образованных отдельных кристаллов, достигающих иногда весьма значительных размеров (в отдельных случаях вес их выражается в сотнях килограммов).

Обычно кристаллы кварца образуют неправильные сростки, щетки и друзы.

Для кристаллов кварца известно очень большое число форм (до 123). Однако в большинстве случаев число форм, образующих кристаллы кварца, невелико и среди них преобладают  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$  и  $(01\bar{1}1)$ . Обычно господствует призма  $(10\bar{1}0)$ , плоскости которой исштрихованы параллельно ребру между нею и ромбоэдром. Грани ромбоэдров  $(10\bar{1}1)$  и  $(01\bar{1}1)$  чаще развиты неодинаково, но нередко они выявляют одинаковое развитие и в совокупности образуют как бы гексагональную бипирамиду; однако и в последнем случае грани двух ромбоэдров несколько отличаются друг от друга – грани положительного ромбоэдра более блестящи, чем грани отрицательного ромбоэдра, фигуры травления на них неодинаковы.

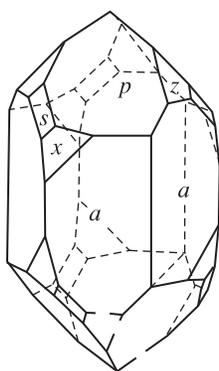


Рис. 5.

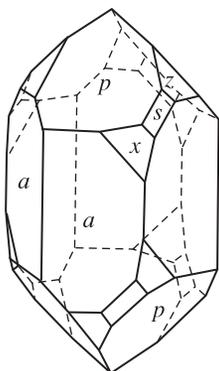


Рис. 6.

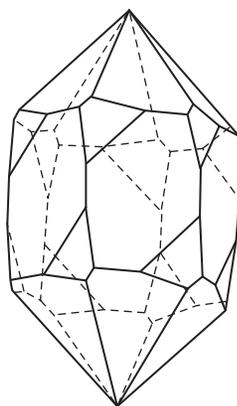


Рис. 7.

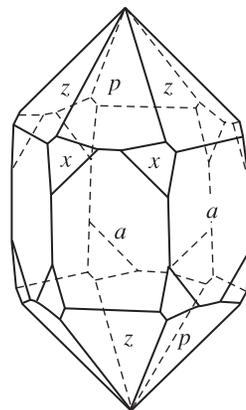


Рис. 8.

Реже появляются на кристаллах кварца грани тригональной бипирамиды (1121) и грани тригонального трапецоэдра. В этом случае обнаруживается присущий классу тригонального трапецоэдра энантиоморфизм, и уже по внешнему виду можно различать два типа кристаллов, *две структурные разновидности кварца* – *правый и левый кварц* (на рис. 5 приведен типичный левый кварц, на рис. 6 – типичный правый кварц). Все числовые величины для обеих разновидностей одинаковы, но некоторые их свойства, в которых можно *различить направление*, – различны. Так, эти различия *вращают в разные стороны* (на один и тот же угол) плоскость поляризации света, дают при вытравлении *фигуры разного знака и энантиоморфные*; в комбинациях при кристаллизации также выделяют формы одинакового индекса, но энантиоморфные, и т.п.<sup>1</sup>).

Значительно чаще, чем простые кристаллы, в кварце наблюдаются двойники, причем двойникование происходит по нескольким законам. Наиболее обычны так называемые «дофинеиские двойники» и «бразильские двойники» кварца. В дофинеиских двойниках (рис. 7) сростаются два правых или два левых кристалла, причем один кристалл повернут относительно другого на угол в  $60^\circ$  около вертикальной оси; оба индивидуума прорастают друг друга так, что установить между ними границу, поверхность которой может быть очень сложной, невозможно без специального исследования. В бразильских двойниках (рис. 8), представляющих собою так называемые «дополнительные двойники», сростаются правый и левый кристаллы, причем двойниковой плоскостью симметрии является плоскость, параллельная вертикальной оси и перпендикулярная к грани призмы. В случае отсутствия на двойниках кварца граней тригонального трапецоэдра или двойникового шва, отличить их от одиночных кристаллов по внешним признакам невозможно, и это удается лишь с помощью специального исследования.

Однако наибольшее количество кварца встречается в сплошных массах (кварцит, жильный кварц), имеющих ясную зернистую структуру (аналогич-

<sup>1</sup> Очень характерно, что число правых и левых кристаллов почти одинаково в одном и том же месторождении (отношение равно 1). Это же явление выявляется и в существовании двойниковых сростков правых и левых кристаллов кварца.

но структуре мрамора); отдельные зерна представляют независимые центры роста. Под микроскопом в сплошной однородной на вид массе кварца можно различить отдельные зерна, различным образом ориентированные.

Кварц иногда принимает строение радиально-лучистых шаровых конкреций, обычно микроскопически мелких, хотя попадаются и довольно большие. Такие конкреции особенно часты в кварцах осадочного происхождения, образовавшихся из кварцина, халцедона и т.п.

Высокотемпературный  $\alpha$ -кварц кристаллизуется в гексагональной системе в классе гексагонального трапецоэдра ( $L^66L^2$ ). Как указано было выше, он устойчив и может образоваться в пределах температур от  $575^\circ$  до  $870^\circ$ ; при  $t^\circ$  ниже  $575^\circ$  он неустойчив и переходит в  $\beta$ -кварц. Поэтому в земной коре мы имеем дело всегда с  $\beta$ -кварцем, причем могут иметь место два случая. Если образование кварца произошло при  $t^\circ$  ниже  $575^\circ$ , то выделился непосредственно  $\beta$ -кварц. Если образование кварца произошло при  $t^\circ$  выше  $575^\circ$ , то первоначально выделился  $\alpha$ -кварц, который в дальнейшем, при понижении  $t^\circ$  до  $575^\circ$ , превратился в  $\beta$ -кварц, который образовал как бы псевдоморфозу по  $\alpha$ -кварцу. В виду того, что кристаллографически обе модификации кварца чрезвычайно близки, установить, какова была первоначальная модификация кварца, в большинстве случаев бывает чрезвычайно затруднительно и это можно сделать лишь по некоторым косвенным признакам. Признаки эти следующие:

1. Присутствие на кристалле граней тригонального трапецоэдра и заметное различие в характере граней положительного и отрицательного ромбоэдров – указывают на низкотемпературную модификацию кварца. Бипирамидальный габитус и отсутствие или слабое развитие призмы могут служить некоторым указанием на высокотемпературную первоначально модификацию.

2. Характер двойникования, распознаваемого с помощью фигур травления на плоскости, соответствующей базопинакоиду. Простые и правильные двойники характеризуют  $\beta$ -кварц; у превращенного кварца двойникование неправильное, в виде мелких пятен, не обнаруживающих связи с формой кристалла.

3. Образование бразильских двойников, где срastaются правый и левый кварц, более обычно и более правильно у низкотемпературной модификации.

4. При переходе  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кварц происходит уменьшение объема, что может оказаться причиной раздробления.

Возможность установить, при какой температуре, ниже или выше  $575^\circ$ , образовался кварц, дает основание называть кварц *геологическим термометром*. Это обстоятельство имеет очень важное значение, так как возможность устанавливать температуру образования кварца позволяет решать вопрос о генезисе как самого кварца, так и других минералов, парагенетически с ним связанных.

**88. Нахождение в природе. Изменение.** В природе кварц – один из самых распространенных минералов. Как на земной поверхности, так и в глубине мы наблюдаем гораздо больше процессов, ведущих к его образованию, чем к его исчезновению, переходу в другие типы соединений. Среди условий его генезиса можно различить следующие:

- 1) выпадение в массивных горных породах;
- 2) выделение в кристаллически-слоистых горных породах;
- 3) процессы выветривания горных пород, содержащих в той или иной форме  $\text{SiO}_2$ ;
- 4) из горячих и холодных водных растворов;
- 5) из кремнеземистых соединений организмов;
- 6) переход на земной поверхности тридимитов, кристобалитов, опалов и халцедонов в кварц.

1. Кварц является *важной составной частью многих плутонических и вулканических горных пород* (главным образом *кислых*). Так, граниты содержат в своем составе кварц в количестве не менее 15–20%. Количество кварца, сконцентрированного в гранитах, очень велико, так как граниты чрезвычайно распространены в земной коре. Кроме гранита, кварц встречается в целом ряде других пород – в кварцевых сиенитах, кварцевых диоритах, кварцевых порфирах, липаритах, кварцевых кератофирах, кварцевых порфиритах и др. Во всех этих породах кварц выделился из силикатного расплава, вероятно, при  $t^\circ$  ниже  $1000^\circ$ .

Обычно кварц выкристаллизовывается здесь в виде зерен, не имеющих правильных контуров, иногда же в виде хорошо образованных кристаллов, причем вкрапленники кварца имеют вид гексагональных бипирамид (т.е.  $\alpha$ -кварц). Значительное количество кварца выделяется также из остаточного расплава в *гранитных пегматитах*, где он образует иногда крупные скопления.

2. Кварц входит также в состав *кристаллически-слоистых горных пород* (гнейсов, кристаллических сланцев), причем, по исчислению Кларка, он составляет около 22,3% по весу этих пород. Как известно, эти породы образовались из осадочных и массивных горных пород под влиянием высоких температур и давлений. В свите этих пород встречаются слои, почти сплошь состоящие из кварца, так называемые *кварциты*.

3. При выветривании массивных и кристаллически-слоистых горных пород в их разрушенных частях кварц все более и более увеличивается в процентном составе, так как на земной поверхности он химически почти не изменяется. Породы эти мало-помалу обогащаются кварцем, тогда как другие их составные части уносятся, – частью в виде растворимых соединений, частью в виде тонкой механической примеси, – текучими водами. В результате этих процессов образуются *пески* и *различные песчаные отложения*, занимающие часто огромные пространства. При цементировании этих песчаных пород каким-нибудь веществом (кварцем же,  $\text{CaCO}_3$  и т.д.) образуются *песчаники*. Эти песчаники составляют 11% по весу осадочных пород (по Миду) и в среднем состоят на 66,8% из кварца (по Кларку).

4. В большом количестве кварц выделяется *из водных растворов*, как горячих, так и холодных. Нет источника, нет воды, протекающей по земной поверхности, которая не заключала бы в растворе небольших количеств  $\text{SiO}_2$ . Эта кремнекислота водных растворов осаждается в огромных количествах частью в виде разных силикатов, частью в виде свободного  $\text{SiO}_2$ . Здесь мы можем различить несколько типов выделения кварца.

а) Кварц выделяется из *горячих водных растворов*, связанных главным образом с *интрузиями кислой магмы*. Такой кварц встречается, прежде всего,

в жильных месторождениях, где он нередко является преобладающим минералом, главным образом заполняя трещину и слагая тело жилы. Здесь кварц обычно белого цвета, зернистый или плотный; иногда в пустотах выделяются сростки или щетки кристаллов кварца. Нередко этот кварц сопровождается рядом разнообразных жильных минералов, среди которых должны быть указаны рудные минералы, представляющие собой сернистые и мышьяковистые соединения тяжелых металлов, а также самородное Au (так называемые *рудные жилы*). Из горячих водных растворов кварц выделяется также в *пегматитовых жилах*, где он иногда образует в пустотах кристаллы горного хрусталя, аметиста и дымчатого кварца, причем кристаллы последнего достигают нередко весьма значительных размеров.

Наконец, из горячих водных растворов кварц выделяется в последние стадии гидротермального процесса в *контактных месторождениях и в штокверках*.

Помимо этих, в земной коре можно наблюдать целый ряд случаев образования кварца в гидротермальную фазу и в других типах месторождений.

б) Кварц является нередко *цементом*, связывающим продукты разрушения массивных и кристаллически-слоистых горных пород. При разрушении пород, содержащих кварц, нередко наблюдается, что оставшиеся зерна кварца сразу на месте цементируются кварцем же, и таким путем получают как бы псевдоморфозы кварца по данной породе. Так, очень часто окремняются изверженные породы (например андезиты) и туффы, вследствие большого количества  $\text{SiO}_2$  в проникающих их водах. Тот же процесс идет и для пород осадочных; нередко он совершается гораздо позже отложения породы, причем образуются *кремнистые песчаники*. Сюда же относятся плотные породы, так называемые *яшмы*, заключающие 93–98%  $\text{SiO}_2$ . Кварц выделяется в них в виде цемента, иногда состоит из необычайно тонких зерен, слабо действующих на поляризованный свет, вследствие малой своей величины.

с) Наблюдаются и другие типы выделения кварца из водных растворов. Так, обычно образование его путем *метасоматических процессов*. Известны многочисленные случаи, когда на протяжении многих километров известняки и доломиты перешли в кварц с сохранением своей структуры, т.е. образовались псевдоморфозы кварца по этим породам. При этом, очевидно, процесс шел так, что из раствора выделялся  $\text{SiO}_2$ , а в раствор переходили  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Нередки псевдоморфозы кварца по самым разнообразным соединениям, образованные этим путем (по дереву, остаткам организмов, кальциту, гипсу, флюориту и т.д.). С другой стороны, в песчаниках нередко кварц выделяется из водных растворов вокруг песчинок кварца, которые достигают до целых кристаллов.

5. В больших количествах кварц образуется в природе из *кремнеземистых соединений организмов*. Так, из кремнеземистых остатков радиолярий, губок, диатомовых водорослей с течением времени образуются огромные толщи кварца, проходящего сначала стадии халцедона или опала<sup>1</sup>. В пластах каменного угля скопляются этим путем значительные количества кварца из Si, входившего в состав организмов.

<sup>1</sup> Пласты яшм, кремнистых известняков и т.п., происшедших из радиоляриевых остатков (девонской системы), достигают в Новом Южном Уэльсе до 300–600 м мощности и развиты на пространстве до 400 км<sup>2</sup>.

6. Несколько отдельно должны быть поставлены случаи *выделения кварца из опалов* и других полиморфных разновидностей кремнезема. Для них кварц является устойчивой конечной формой  $\text{SiO}_2$  на земной поверхности, и они всегда в него переходят. Процесс этот продолжается веками. Очень любопытен с этой стороны состав песчаников: в геологически молодых еще встречается опал и халцедон – в цементе или в зернах; в более древних они всецело уже перешли в кварц.

Есть и другие способы образования кварца. Так, в некоторых случаях он выделяется *возгонкой* (пневматолитовые жилы). Иногда он происходит в результате разложения летучих соединений кремния –  $\text{SiF}_4$  или  $\text{SiCl}_4$  под влиянием  $\text{H}_2\text{O}$  (например в штокверках).

В почвах стран с умеренным климатом идут сложные процессы распадаения силикатов и алюмосиликатов, под влиянием организмов, с образованием кварца.

Этих данных достаточно, чтобы видеть распространенность тех процессов, при которых происходит образование кварца и в земной коре и на поверхности. Следует отметить, что на дне океанов в осадках его почти нет.

*Низкотемпературный  $\beta$ -кварц при обычных условиях  $t^\circ$  и  $p$  является наиболее устойчивым, и в эту форму с течением геологического времени переходят все разновидности  $\text{SiO}_2$ .*

Кварц является весьма устойчивым минералом, поэтому процессы его изменения очень слабо выражены. Растворимость  $\text{SiO}_2$  в чистой воде весьма незначительна (1 : 10 000); наличие в воде углекислых щелочей несколько повышает ее. Кварц почти нерастворим в воде, но все же в очень малой степени поддается действию циркулирующей в земной коре воды. В особо исключительных условиях он переходит в некоторые силикаты магния, алюмосиликаты калия (слюды) и феррисиликаты. Известны случаи псевдоморфоз по кварцу некоторых минералов (талька, гематита, оловянного камня и др.).

**89. Халцедон.** Существовало мнение, что халцедон представляет собою особую полиморфную модификацию свободного  $\text{SiO}_2$ . Однако в настоящее время большинство сходится на том, что халцедон не представляет собою особой полиморфной модификации, а является микроволокнистой кристаллической разновидностью кварца. Такой взгляд на халцедон подтверждается рентгенометрическим его изучением – рентгенограммы, полученные для халцедона, обнаружили полную идентичность с рентгенограммами, полученными для кварца.

По внешнему виду халцедон представляет собою обычно *плотные и натечные массы* с неровным занозистым изломом; поверхность его обычно является ровной и гладкой или гроздевидной, почковидной и сталактитовой и имеет характер натеков (*стеклянной головы*). При микроскопическом изучении устанавливается, что обычно он имеет радиально-волоконистую, волокнисто-скорлуповатую или параллельно-волоконистую структуру; изредка наблюдается чешуйчатая структура.

При изучении халцедонов под микроскопом нередко обнаруживается непостоянство их оптических свойств: иногда они оказываются двусосными; волокна их имеют то положительное, то отрицательное удлинение; иногда обнаруживается косое погасание; непостоянен их оптический характер; колеблются также показатели преломления и сила двойного лучепреломления.

Это обстоятельство дает основание предполагать, что в некоторых случаях волокна халцедона сложены не кварцем, а тридимитом. На основании оптических свойств выделяют несколько разновидностей халцедона: *халцедон* – оптический характер+, удлинение–; *кварцин* – оптический характер и удлинение–; *псевдохалцедон* – оптический характер и удлинение–, несколько меньше двойное лучепреломление; *лютецит* обнаруживает косое погасание (оптическая ось – под углом к длине волокна); *люссетит* имеет более низкий показатель преломления и удельный вес.

*Химический состав халцедона* соответствует формуле  $\text{SiO}_2$ . Однако халцедон всегда содержит посторонние примеси, и содержание  $\text{SiO}_2$  в нем колеблется в пределах 94–99%. В нем всегда содержится  $\text{H}_2\text{O}$ , количество которой иногда доходит до 4%. Вода эта, по-видимому, не связана химически с  $\text{SiO}_2$ , а находится в пустотах между волокнами халцедона или связана с другими механическими примесями (опал, гидраты окислов Fe и др.).

В связи с наличием в халцедоне различных примесей, сообщающих ему ту или иную окраску, и его текстурой различают несколько разновидностей, которым дают особые названия; *собственно халцедон* – молочно-серый, восково-желтый; *хризопраз* – зеленый (окрашен солями Ni); *карнеол* или *сердолик* – красный или оранжевый; *агат* – слоистые или ленточные формы халцедона; *кремень* – серый до черного, часто содержит много посторонних включений, и некоторые другие.

*Образование халцедона* происходит исключительно вблизи земной поверхности при относительно невысокой  $t^\circ$  из опалов, кремнеземистых соединений организмов и из водных растворов (горячих и холодных). Характерен для верхних частей жил; встречается в миндалинах основных эффузивных пород (по преимуществу агат); иногда является цементом песчаников.

На земной поверхности является телом неустойчивым и медленно, но неуклонно, переходит в кварц.

**90. Тридимит.** Как указано было выше, при температуре ниже  $117^\circ$  может существовать  $\gamma$ -тридимит как метастабильная форма  $\text{SiO}_2$ . Он кристаллизуется в ромбической системе; кристаллы его имеют вид тонких шестигранных пластинок, представляющих собой псевдогексагональные тройники ромбических табличек. По-видимому, мы имеем здесь псевдоморфозу по гексагональной более высокотемпературной модификации тридимита. Такие шестигранные пластинки часто дают сложные двойниковые сростки. Тридимит образуется в некоторых, богатых  $\text{SiO}_2$ , эффузивных породах (липаритах, трахитах, андезитах) и в лавах современных вулканов, а также в местах контактов изверженных пород с породами, богатыми  $\text{SiO}_2$ . Обыкновенно встречается в микроскопически мелких кристаллах (иногда в огромном количестве); в порах пород выкристаллизовывается в видных простым глазом неделимых. В породах Этно частью выпадает из расплавленной магмы, частью выделяется в порах и пустотах пневматолитическим путем. Наблюдался в составе некоторых метеоритов, где описан под именем *асмонита*.

Искусственно тридимит получается в шамотных и динасовых кирпичках, где он образуется из кварца при длительном действии высокой температуры.

**91. Кристобалит** в природе встречается очень редко в вулканических породах, застывших на земной поверхности в результате быстрого охлаждения, иногда совместно с тридимитом. Обнаружен также в метеоритах.

92. *Лешательерит* представляет собою природное стекло состава  $\text{SiO}_2$ . Образуется при сплавлении кварцевого песка от удара молнии, причем получаются тонкие трубки (фульгуриты). Известны случаи образования при вулканических извержениях.

### ПРИРОДНАЯ $\text{TiO}_2$

93. Аналог  $\text{SiO}_2$  – двуокись титана  $\text{TiO}_2$  – является чрезвычайно важным соединением для истории титана в земной коре. В природе, как известно, Ti среди химических элементов по распространенности занимает десятое место (0,4% по весу). Главная его масса находится при этом в виде изоморфной подмеси к алюмо-ферросиликатам и простым силикатам<sup>1</sup>. Заметное его количество находится также в виде солей метатитановой кислоты.

Подобно природному кремнезему, природная  $\text{TiO}_2$  известна также в виде нескольких полиморфных разновидностей, из которых в природе встречаются разновидности, указанные в таблице 3.

94. *Рутил* является устойчивой разновидностью, как при низких, так и при высоких температурах, и в него в биосфере, в конечном счете, переходят другие разновидности  $\text{TiO}_2$ .

Анализы рутилов показывают, что они никогда по своему химическому составу не отвечают точно формуле  $\text{TiO}_2$  и что в них всегда присутствуют примеси других элементов. Наиболее постоянной примесью является Fe, как в окисной, так и в закисной форме, причем последняя всегда значительно преобладает и в отдельных случаях содержание ее доходит до 35%; содержание FeO объясняется тем, что рутилы представляют собой твердый раствор  $\text{FeTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Иногда присутствуют в малых количествах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ , которые, быть может, изоморфно замещают  $\text{TiO}_2$ . Наконец, в некоторых случаях в рутилах обнаруживается наличие  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  доходит в отдельных случаях до 20%; такие богатые  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  разновидности носят название *ильменорутила* (их уд. вес близок к 5).

Рутил весьма обычен в кристаллах, имеющих вид коротких или длинных столбиков; нередки игольчатых формы; часто коленчатые двойники по (101)

Таблица 3

Минеральный вид	Кристаллическая система	Отношение осей	Уд. вес	Тв.	Показатели преломления	Сила дву-преломления
Рутил	Квадратная	1:0,6441	4,2–4,3	6–6,5	$\left\{ \begin{array}{l} Ne \ 2,889–2,903 \\ No \ 2,603–2,616 \end{array} \right.$	0,286–0,287
Анализ	Квадратная	1:1,7771	3,82–3,95	5,5–6	$\left\{ \begin{array}{l} No \ 2,534–2,564 \\ Ne \ 2,489–2,497 \end{array} \right.$	0,038–0,043
Брукит	Ромбическая	0,8416:1: 0,9444	3,87–4,08	5,5–6	$\left\{ \begin{array}{l} Ng \ 2,705–2,741 \\ Nm \ 2,585–2,588 \\ Np \ 2,583–2,584 \end{array} \right.$	0,121–0,158

<sup>1</sup>  $\text{TiO}_2$  является аналогом  $\text{SiO}_2$  и изоморфно замещает его в соединениях. В чистом виде они резко различны.

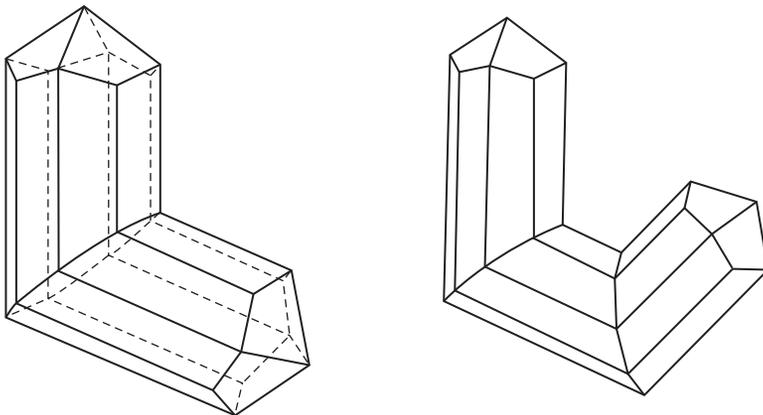


Рис. 9.

(рис. 9). Блеск – алмазный до металловидного; спойность – совершенная по (110). Цвет большей частью от красного до черного; на окраску влияет наличие Fe – чем больше Fe, тем темнее окраска; черные разности называются *нигрином* (их уд. вес доходит до 5).

Рутил образуется в природе в весьма разнообразных условиях и является очень распространенным минералом. Известны случаи образования его путем *кристаллизации из магмы* – он встречается в некоторых изверженных породах (диоритах, сиенитах, диабазах); однако таким путем рутил образуется сравнительно редко, так как кристаллизация его из расплава, по-видимому, возможна только при быстром охлаждении, и обычно  $TiO_2$  входит в состав силикатов и алюмосиликатов. Наиболее часто образование рутила в *зоне метаморфизма*, где  $TiO_2$  под влиянием высокого давления выделяется из силикатов и кристаллизуется самостоятельно; рутил встречается в гнейсах, слюдяных сланцах, амфиболитах и т.п. Известны также выделения рутила *при процессах пневматолитических и гидротермальных* – он встречается в жилах, контактах и пегматитовых жилах. Наконец, рутил образуется в *зоне выветривания* за счет титаносиликатов, титанатов и других модификаций  $TiO_2$ ; по последним иногда наблюдаются его параморфозы.

Подобно  $SiO_2$ , количество  $TiO_2$  на земной поверхности увеличивается; рассеянный в форме изоморфной подмеси к силикатам, при разрушении их на земной поверхности, титан концентрируется в наиболее устойчивой для него форме соединений, главным образом в форме рутила.

**95. Анатаз** – сравнительно редкий минерал; встречается в виде отдельных кристаллов, имеющих бипирамидальный габитус, реже таблицеобразный. Как и рутил, он всегда содержит некоторое количество Fe.

Анатаз находится иногда в пустотах изверженных и чаще метаморфических пород и представляет собою продукт изменения титаносодержащих минералов. Встречается также в пегматитовых жилах и сухих трещинах. Иногда образует псевдоморфозы по сфену и ильмениту.

**96. Брукит** – также сравнительно редкий минерал; встречается в виде отдельных пластинчатых кристаллов, в которых преобладающе развиты грани (100). Всегда содержит некоторое количество Fe. Встречается в тех же условиях, что и анатаз.

## ПРИРОДНАЯ $ZrO_2$

97. Аналог  $SiO_2$  – двуокись циркония  $ZrO_2$  известна в природном состоянии, но встречается сравнительно редко. Существуют две разновидности природной  $ZrO_2$  – одна кристаллическая (бадделейт), другая – скрыто-кристаллическая (циркон-фавас).

*Бадделейт (бразилиит)* по своему составу довольно точно отвечает формуле  $ZrO_2$ , однако всегда содержит некоторое количество (около 1%) примесей, в состав которых входят  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  и др. Кристаллизуется в моноклинной системе и иногда дает хорошо образованные тонкопластинчатые кристаллы. Уд. вес. 5,5–6; тв. 6–7; блеск жирный, стеклянный до металлического; цвет желтый, бурый, черный; черта белая, иногда буроватая. Лучепреломление очень сильное ( $N_g - 2,20$ ;  $N_m - 2,19$ ;  $N_p - 2,13$ ;  $N_g - N_p = 0,07$ ); отчетливый плеохроизм – зеленовато-желтый до бурого.

*Циркон-фавас (цирконовая стеклянная голова)* не вполне отвечает формуле  $ZrO_2$ , и химические анализы показывают значительные колебания в составе – количество  $ZrO_2$  варьирует от 80,5 до 96,8%; в числе примесей обнаружены:  $SiO_2$  (до 15%),  $TiO_2$  (до 0,96%),  $Al_2O_3$  (до 4%),  $Fe_2O_3$  (до 9%) и др.

Циркон-фавас встречается в плотных массах, в желваках и волокнистых агрегатах. Уд. вес 4,8–5,5; тв. 7.

Бадделейт встречен в Бразилии среди нефелиновых сиенитов и представляет собой (по Гуссаку) продукт разрушения циркона ( $ZrSiO_4$ ). Циркон-фавас находится в россыпях в Бразилии, откуда добывается для нужд промышленности (заменяя собою циркон).

## ПРИРОДНАЯ $MnO_2$

98. Марганец составляет несколько больше 0,1% по весу земной коры и, входя в состав определенных соединений, образует минералы, находится в состоянии рассеяния, а также входит во все живые организмы и природные воды. В глубоких земных оболочках минералы, богатые Mn, редки. Большая часть марганца массивных пород связана с кремнием и встречается в метасиликатах, изоморфно замещая в них другие двухвалентные металлы; трехвалентный марганец ( $Mn_2O_3$ ), по-видимому, редок, но иногда, вероятно, встречается (например в некоторых гранатах); двуокись марганца ( $MnO_2$ ) в них никогда не встречается. Таким образом самая стойкая и характерная форма нахождения Mn в ювенильных минералах – это изоморфная примесь его соединений в двухвалентном состоянии.

Вадозные минералы марганца представляют совершенно иную картину. Соединения, богатые Mn, не только существуют, но они представляют самые стойкие формы его нахождения в биосфере. Нам известно много таких минералов, но особенно распространенным и самым стойким является двуокись марганца  $MnO_2$ . Она выделяется в двух формах – полианит  $MnO_2$  и пиролюзит  $MnO_2 \cdot aq$ .

99. *Полианит* – согласно химическим анализам, чрезвычайно близко отвечает формуле  $MnO_2$ ; обычно он содержит небольшое количество (до 0,35%)  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ .

Кристаллизуется в квадратной системе и дает мелкие столбчатые кристаллы; нередко, в результате параллельного срастания очень мелких инди-

видумов, дает образования ромбического облика. Обычно встречается в зернистых, шестоватых, волокнистых и плотных агрегатах. Уд. вес 4,8–5; тв. 6–7; сп. по (110) совершенная; блеск металлический; цвет стально-серый до черного; черта черная.

Чаще природная двуокись марганца встречается в виде пиролюзита.

**100. Пиролюзит** по своему составу близко отвечает формуле  $MnO_2$ , однако он всегда содержит некоторое количество  $H_2O$  (до 5%), а также разнообразные примеси, содержащие  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  и др. Пиролюзит не дает ясных кристаллических образований и встречается в землистых, сплошных и натечных массах, причем последние имеют иногда лучисто-шестоватое или волокнистое сложение; иногда образует псевдоморфозы по манганиту. Уд. вес 4,7–4,9; тв. для рыхлого 1–3 (мягок и марает руки), для плотных разностей до 5,5; блеск полуметаллический или матовый; цвет стально-серый до черного; черта черная.

**101. Нахождение и образование в природе. Изменение.** Как указано было выше, в первичной форме Mn выделяется в виде изоморфной подмеси к силикатам и алюмосиликатам (соединения  $MnO$  и  $Mn_2O_3$ ), а также в виде подмеси к некоторым сернистым соединениям, блеклым рудам и пр. При разрушении этих соединений Mn, в них заключающийся, выделяется в форме солей  $MnO_2$  и, в конце концов, в форме  $MnO_2$  (полная аналогия с  $SiO_2$ ), так как  $MnO_2$  является тем соединением марганца, в которое переходят в биосфере (вне гидросферы) все другие марганцевистые соединения.

Первичными продуктами скопления Mn на земной поверхности в среде, богатой  $H_2O$  и живыми организмами, являются образования, состоящие из гидратных соединений Mn и солей марганцеватистой кислоты, носящие название вадов и псиломеланов (см. ниже). Последние в условиях суши (вне водной среды) постепенно переходят в пиролюзит, который является наиболее устойчивым при умеренной влажности. В силу этого во всех залежах марганцевых руд, которые состоят из разнообразных марганцевых минералов, пиролюзит занимает верхние горизонты, нередко встречаясь в огромных количествах (Илефельд на Гарце, Чиатуры на Кавказе и др.).

Пиролюзит устойчив в биосфере вне водной среды, но, попадая в более глубокие части литосферы, он изменяется и дает ряд солей  $MnO$ ; попадая в условия водной среды, он переходит обратно в вады.

## ПРОСТЫЕ ГИДРАТЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

### ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ $Al_2O_3$

**102.** Свободные гидраты глинозема образуются главным образом в биосфере и скопляются здесь иногда в довольно значительных количествах. Среди них устойчивы и известны: моногидрат  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  и тригидрат  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ; двугидрат мало устойчив – при некоторых условиях его можно получить искусственно, но он быстро теряет одну частицу воды и переходит в моногидрат. Природные гидраты  $Al_2O_3$  известны в кристаллическом состоянии и дают индивидуализированные тела, характеризующиеся определенным

Таблица 4

Название	Химический состав	Кристаллическая система	Уд. вес	Тв.	Показатель преломления	Сила дву-преломлен.
Диаспор	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ромбическая	3,3–3,5	6–7	$N_g$ 1,750 $N_m$ 1,722 $N_p$ 1,702 $N_g$ 1,560	0,048
Бёмит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ромбическая	–	–	$N_p$ 1,535 $N_g$ 1,74	0,025
Кайзерит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Моноклинная	3–3,85	5–6	$N_p$ 1,68 $N_g$ 1,589	0,060
Гидрагиллит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Моноклинная	2,3–2,4	2,5–3	$N_p$ 1,567	0,022

химическим составом и кристаллической структурой (диаспор, бёмит, кайзерит и гидрагиллит).

Однако чаще в природе встречаются коллоидные гидраты  $Al_2O_3$ , которые обычно входят в состав своеобразных тонкообломочных пород, носящих общее название бокситов.

**103.** В таблице 4 приводятся химический состав и физические свойства кристаллических разновидностей гидратов  $Al_2O_3$ .

*Диаспор* является наиболее обычным природным моногидратом глинозема. Химический состав диаспора иногда почти точно отвечает его теоретической формуле  $Al_2O_2(OH)_2$ , однако в большинстве случаев в нем обнаруживается наличие  $Fe_2O_3$  (до 6,6%), которая изоморфно замещает  $Al_2O_3$ ; известен случай нахождения в диаспоре значительного количества  $Mn_2O_3$  (4,32% – *мангандиаспор*). При изучении условий дегидратации диаспора установлено, что он теряет воду при  $510^\circ$ ; на кривой нагревания при этой температуре получается остановка, характеризующая эндотермическую реакцию.

Диаспор нередко является в форме ясно образованных кристаллов, имеющих вид широких столбиков или таблиц, что зависит от преобладающего развития граней второго пинакоида (010); чаще он образует сплошные массы пластинчатого или тонкоскорлуповатого сложения. Спайность совершенная по (010); цвет разнообразен, чаще от белого до желтовато-бурого (от  $Fe_2O_3$ ); блеск стеклянный, на спайных плоскостях – перламутровый; окрашенные разновидности обнаруживают ясный плеохроизм.

Диаспор образуется в результате распада других соединений, содержащих Al, причем процесс этот протекает при низких, сравнительно, температурах. Он входит в состав бокситов (см. ниже). Корунд в последние фазы гидротермального процесса (и, может быть, под влиянием процессов выветривания) довольно медленно переходит в диаспор; с течением времени этим путем образуются иногда довольно значительные количества диаспора (например окр. Мраморского завода на Урале, дер. Косой Брод).

*Бёмит.* В 1925 г. Бэм обнаружил в бокситах минерал, аналогичный по химическому составу диаспору, но отличный от последнего по кристаллической структуре. Бёмит кристаллизуется также в ромбической системе, но имеет иные кристаллические формы и оптические свойства. Рентгенограмма бёмита отличается от рентгенограммы диаспора [аналогична разновидности гетита – лепидокрокиту –  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ ].

*Кайзерит* кристаллизуется в моноклинной системе и представляет собою полиморфную разность  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Вальтер, 1922 г.). Он является продуктом изменения корунда (Уругвай). По-видимому, идентичное образование описано Петрушкевичем (1926 г.) под именем *танатарита*; встречен в жилах среди хромистого железняка в Казахстане.

*Гидраргиллит (гиббсит)* представляет собою тригидрат глинозема и отвечает формуле  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ . Химические анализы гидраргиллита очень часто обнаруживают почти полное совпадение с его теоретической формулой, однако иногда в нем находится некоторое количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 2%). При прокаливании гидраргиллит теряет воду в два этапа – первые две частицы выделяются при 202–296° и третья частица, как и в диаспоре, при 510°; поэтому на кривой нагревания гидраргиллита получаются две остановки – первая, так называемая «*гицраргиллитовая*», три 202–296°, и вторая, так называемая «*диаспоровая*», при 510°.

Гидраргиллит кристаллизуется в моноклинной системе и дает мелкие шестигранные таблички, на которых развиты формы (001), (110) и (010). Гидраргиллит встречается также в шаровидных формах, имеющих лучисто-листоватое сложение, в зернисто-чешуйчатых агрегатах, а также в сталактитовых и натечных образованиях. Спайность по (001) весьма совершенная; часто бесцветен, но иногда слабо окрашен в зеленоватый, голубоватый, красноватый цвет; блеск стеклянный, на гранях (001) – перламутровый; оптические свойства неустойчивы – и ориентировка эллипсоида и оптические константы резко меняются с изменением температуры.

Гидраргиллит образуется в природе в условиях, близких к тем, при каких образуется диаспор, и вместе с последним находится в бокситах. Месторождения, в которых гидраргиллит встречается в более или менее крупных кристаллических выделениях, немногочисленны; он известен в контактовых месторождениях Назямских и Шишинских гор на Урале и в Ильменских горах; его образование приурочено, видимо, к последним, более холодным фазам гидротермального процесса.

**104.** Как было указано выше, гидраты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  встречаются в природе чаще не в виде индивидуализированных окристаллизованных минералов, описанных выше, а в виде коллоидных образований («*алюмогели*»), входящих в состав своеобразных пород, по внешнему виду похожих часто на обыкновенную глину. Можно наметить несколько типов таких пород, различных как по своему характеру, так, отчасти, и по способу образования.

*Боксит.* Долгое время существовало мнение, что боксит представляет собою определенный минерал, отвечающий составу дугидрата глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Однако в настоящее время, после тщательного изучения бокситов из разных месторождений, является установленным и общепринятым, что боксит представляет собою горную породу своеобразную по структуре и непостоянную по составу. Химические анализы бокситов показывают,

что они состоят главным образом из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , к которым всегда присоединяются  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  (содержание последнего колеблется в широких пределах); в меньшем количестве присутствуют  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ , а также в ничтожном количестве  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ниже приводятся колебания главных составных частей бокситов из известных месторождений.

$\text{Al}_2\text{O}_3$	67,3	–41,1%
$\text{SiO}_2$	26,7	–0,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	27,13	–0,3
$\text{TiO}_2$	8,5	–0,5
$\text{H}_2\text{O}$	30,5	–8,3

Структура бокситов весьма своеобразна – они представляют собою очень тонкодисперсные породы, отдельные частицы главной массы которых не превышают *размеров физических коллоидов*. Такая структура бокситов весьма затрудняла их минералогическое исследование, и только применение методов термического анализа, коллоидной химии и рентгенометрии позволило понять их природу. Типичные бокситы представляют собою физическую смесь коллоидных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  с абсорбированной в различных количествах водой; алюминий и железо находятся здесь в виде коллоидальных гидроокисей, причем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  встречается в виде как моногидрата, так и тригидрата; кремний, вероятно, находится как в форме кварца и свободного силикогеля, так и в форме комплексного алюмокремневого гидрата общей формулы  $p\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Среди основной массы такого состава и характера в бокситах находится в большем или меньшем количестве более крупные окристаллизованные выделения различных минералов, среди которых обычно наблюдаются кварц, каолин, гидраргиллит, бёмит, диаспор, гетит, рутил и анатаз; эти минералы являются или остаточными от материнской породы, из которой образовался боксит, или более поздними включениями, или новообразованиями в самом боксите. Количество этих минералов варьирует в очень широких пределах, и некоторые «бокситы» представляют собою, по существу, типичные каолиновые глины, лишь несколько обогащенные коллоидным гидратом глинозема.

Боксит представляет собою плотные или пористые глиноподобные массы красного, фиолетового или, редко, белого цвета.

*Латерит*. Этим именем называют поверхностные образования, имеющие широкое распространение в тропических странах всех частей света и по своему химическому составу и характеру близкие к бокситам. Латериты, как и бокситы, в главной своей массе представляют физическую смесь коллоидных гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , причем соотношение между этими «латеритными составляющими» (Фермор) колеблется в весьма широких пределах; необходимо отметить, что в латеритах обычно преобладает тригидратная форма  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того в латеритах находится в различных количествах Mn, Si, Ti и ряд других, более редких элементов. Переотложенные и уплотненные латериты представляют собою типичные бокситы.

*Terra rossa (красная земля)* представляет собою образование, приуроченное к карстовым областям. На поверхности или в карстовых полостях скопляется иногда тонкодисперсная масса, – по своему составу и характеру близкая

к бокситам и латеритам. Terra rossa также содержит свободные гидраты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но в ней обычно весьма значительно содержание  $\text{SiO}_2$ .

**105. Образование и нахождение в природе.** Способы образования и накопления свободных гидратов глинозема в бокситах, латеритах и terra rossa могут быть весьма разнообразны, и имеется целый ряд теорий по этому поводу. Единообразия в мнениях по этому вопросу не существует, и во многих случаях для объяснения происхождения одного и того же месторождения различными исследователями предлагаются различные, часто взаимноисключающие теории. Во всяком случае, огромное большинство процессов, в результате которых происходит образование свободных гидратов глинозема, приурочено к верхней зоне земной коры и, быть может, главным образом к земной поверхности.

Можно наметить следующие типы образования свободных гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в земной коре:

- 1) выделение из термальных растворов;
- 2) разложение алюмосиликатов растворами, содержащими  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ;
- 3) поверхностное выветривание пород, содержащих алюмосиликаты;
- 4) разложение алюмосиликатов под влиянием жизнедеятельности организмов.

1. *Термальные воды* могут содержать в растворе соли алюминия (хлористые, сернокислые), из которых при взаимодействии с известняками выделяются гидраты  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Этим путем, несомненно, может происходить образование гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (например гидрагиллита в контактовых месторождениях), но вряд ли вероятны крупные скопления их в виде боксита (хотя некоторые авторы прежде именно так и объясняли образование бокситов некоторых месторождений Франции).

2. *Серная кислота*, действуя на некоторые алюмосиликаты, а также на каолин (минерал состава  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), почти всегда находящийся в глинах, частично разлагает их с образованием сернокислого алюминия. Наличие серной кислоты в растворах, циркулирующих в верхних слоях земной коры, весьма обычно, так как она постоянно образуется при разрушении пирита в зоне выветривания. Такие сернокислые растворы, протекая через глинистые слои, частично разлагают находящийся в них каолин и выносят сернокислый алюминий, который при встрече со щелочными растворами или известняками выделяет свободный гидрат  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем образующийся при этом гипс выносится водами. Этим путем может происходить накопление свободных гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и образование пород типа боксита.

Примером такого образования боксита может служить Журавлинское месторождение на Урале, где обнаружено совместное нахождение каолина, боксита и алуниита  $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ . Совершенно аналогично может действовать азотная кислота, находящаяся при некоторых условиях в растворах, циркулирующих вблизи земной поверхности.

Некоторые исследователи пытаются объяснить образование таким сернокислым способом многих крупных месторождений боксита (например в Тихвинском районе Ленинградской обл.), но большинство отрицает это и полагает, что крупные скопления боксита образуются главным образом в результате поверхностного выветривания пород, содержащих алюмосиликаты.

3. *Поверхностное выветривание* пород, содержащих алюмосиликаты, в влажном теплом климате тропических и субтропических стран ведет к образованию латерита – почвы, богатой Al и Fe и бедной Si. Выветривание алюмосиликатов в умеренных климатических зонах ведет к образованию комплексных алюмокремневых гидратов (каолина, аллофана и пр.); при распаде их в кислой среде происходит вынос полуторных окислов и накопление  $\text{SiO}_2$ , что мы и видим при образовании подзолистых почв более холодных климатических зон. В жарких странах *при латеритном выветривании*, которое протекает в *щелочной среде*, идет обратный процесс – накапливаются гидраты полуторных окислов и выносятся  $\text{SiO}_2$ . Процесс латеритизации имеет широкое региональное распространение, и этим путем на земной поверхности скопляется огромное количество свободных гидратов глинозема. Подобные скопления могут быть встречены на месте их образования – так называемые *первичные месторождения* боксита (Арканзас США, Индия, Африка, Британская Гвиана). В результате воздействия различных геологических агентов (ветер, вода, ледники) эти скопления могут быть разрушены, перенесены и переотложены, причем образуются так называемые *вторичные месторождения* бокситов (в Тихвинском районе Ленинградской обл., в южной Франции).

4. *Роль микроорганизмов* в процессах разрушения алюмосиликатов и образования свободных гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мало изучена, но является совершенно несомненной. Распад каолинового ядра на его составные части –  $\text{SiO}_2$  (или его гидраты) и гидраты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – вряд ли является простым химическим процессом, протекающим под влиянием агентов атмосферы, и является скорее процессом биохимическим, идущим под влиянием жизнедеятельности организмов. Кроме того, в связи с жизнедеятельностью организмов, в некоторых озерах в жарком климате может происходить отложение гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в форме «бобовой руды», аналогично отложению гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Гидраты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  *устойчивы только на земной поверхности*. Попадая в более глубокие слои литосферы, они приобретают сильно выраженные кислотные функции и дают ряд солей или, соединяясь с  $\text{SiO}_2$ , переходят в алюмосиликаты.

Боксит является в настоящее время весьма важной рудой на алюминий. В СССР, кроме Тихвинского района, боксит обнаружен в ряде районов восточного склона Урала, в Казахстане, Туркестанском хребте, в Салаирском и Ангарском районах.

### ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3$

106. Гидраты окиси железа широко распространены в поверхностных оболочках земной коры и местами скопляются в значительных количествах. Общее содержание воды в природных гидратах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оказывается очень непостоянным и колеблется в широких пределах – от 4% до 26%. Поэтому, прежде считали, что в природных условиях существует целый ряд гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , отличающихся друг от друга по содержанию конституционной воды, которые принимали за самостоятельные минеральные виды и которым присваивали особые названия. Принимая, что гидраты эти являются производными не  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)^2$  или даже  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)^3$ , т.е., что окись железа является

телом полимерным, считали существующими следующие самостоятельные минералы:

<i>Турьит</i>	– $\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{OH})_2$	5,33%	$\text{H}_2\text{O}$
<i>Гётит</i>	– $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$	10,13%	»
<i>Гидрогётит</i>	– $\text{Fe}_6\text{O}_5(\text{OH})_8$	13,04%	»
<i>Лимонит</i>	– $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$	14,4%	»
<i>Ксантосидерит</i>	– $\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{OH})_8$	18,4%	»
<i>Лимнит</i>	– $\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}$	25,2%	»

Однако детальное изучение природных гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , произведенное с помощью термического (кривые нагревания и кривые обезвоживания) и рентгенометрического анализа, не подтвердило этого и показало, что в природе устойчив и существует лишь один гидрат  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащий *одну частицу конституционной воды*, т.е. моногидрат состава  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , дающий на кривых обезвоживания и нагревания резкую остановку около  $250^\circ$ . Такой гидрат имеет довольно постоянный химический состав, обладает определенной кристаллической структурой и встречается иногда в ясно выраженных кристаллах (гётит, лепидокрокит).

Все остальные вышеперечисленные гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  *не являются соединениями определенного состава*, и характер воды, находящейся в них, не одинаков. Кроме воды конституционной, они содержат воду растворенную и гигроскопическую; являясь во многих случаях коллоидами, они способны абсорбировать как значительное количество воды, так и целый ряд других веществ. Поэтому вся группа этих тел, являющихся веществами переменного состава, не может быть подразделена на отдельные минералы и описывается под общим названием *бурого железняка*.

**107. Гётит** (*игольчатая железная руда*). Как указано выше, гётит представляет собою моногидрат  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и отвечает формуле  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Химические анализы его иногда довольно близко совпадают с теоретическим составом; однако нередко в нем обнаруживается наличие  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (до 4%), которая, видимо, изоморфно замещает  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также некоторых примесей, содержащих  $\text{SiO}_2$  (до 3%).

Гётит кристаллизуется в ромбической системе и нередко дает мелкие кристаллы, имеющие вид столбиков, тонких игл или волосков, а также таблиц или пластинок [при преобладающем развитии (010)]; встречается также в шестоватых, волокнистых и чешуйчатых агрегатах, иногда образует натечные формы, реже зернистые и плотные массы. Рентгенометрически в нем установлена структура, аналогичная структуре diaspora. Уд. вес 3,8–4,2; тв. 5–5,5; спайность по (010) совершенная; блеск алмазный до металлического; цвет желтовато-красновато-черновато-бурый; черта желто-бурая.

Гётит образуется главным образом из горячих и холодных водных растворов. Встречается в пустотах эффузивных пород, в аметистовых жеодах, в кварцевых и баритовых жилах; нередок в виде включений в других минералах (карналлит, кварц и др.). Входит в состав бурых железняков.

*Лепидокрокит* (*рубиновая слюдка*) представляет собою полиморфную разность моногидрата  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллизуется, как и гётит, в ромбической системе, но отличается от последнего по формам и оптическим свойствам; дает рентгенограмму, отличную от гётита, но аналогичную бёмиту.

**108. Бурый железняк (лимонит).** Бурые железняки никогда не являются окристаллизованными и *под этим именем объединяются все скрытокристаллические и коллоидальные природные гидраты  $Fe_2O_3$* . Состав их чрезвычайно изменчив как по содержанию в них воды, так и по содержанию других соединений.

Количество воды в бурых железняках варьирует в широких пределах, и термическое исследование показало, что в них может содержаться вода двух типов. Часть воды выделяется при определенной температуре, и на кривых нагревания и обезвоживания около  $250^\circ$  получается остановка; эта вода несомненно является *водой конституционной* – она входит в состав соединения в определенных кратных отношениях с  $Fe_2O_3$ , образуя моногидрат  $Fe_2O_2(OH)_2$ , и, при распаде его, выделяется с эндотермическим эффектом. Другая часть воды выделяется, не давая остановок на кривых нагревания и обезвоживания, и количество ее варьирует от образца к образцу; такая вода должна считаться, поэтому, водой не конституционной, а растворенной. В зависимости от содержания воды в бурых железняках, их иногда разделяют следующим образом: в случае малого содержания воды (менее 10%) считают, что имеется твердый раствор вода-гематит, и такое образование называют *гидрогематитом*; в случае значительного содержания воды (более 10%) считают, что имеется твердый раствор водагетит, и такое образование называют *гидрогетитом*. Рентгенометрические исследования бурых железняков подтверждают такое представление – гидрогематиты дают рентгенограмму гематита, а гидрогетиты – рентгенограмму гетита. Обычно бурые железняки представляют собою смесь всех этих продуктов и содержат гидрогематит, гетит и гидрогетит; *находясь иногда в коллоидном состоянии*, они содержат также абсорбированную воду.

Бурые железняки обычно содержат значительное количество разнообразных подмесей, среди которых можно указать:

1. Подмеси гидратов  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ . По-видимому, мы имеем здесь тонкие механические смеси, хотя весьма вероятно предположение, что часть  $Al_2O_3$  и  $Mn_2O_3$  изоморфно замещают  $Fe_2O_3$ .

2. Подмеси некоторых феррисиликатов (по-видимому, нонтронита, шамозита и др.), органических соединений Fe (гуминовокислые соединения), фосфорнокислых соединений Fe и др.

3. Кроме того в бурых железняках мы постоянно встречаемся с тонкими механическими подмесями самых разнообразных веществ, в среде которых выделяются гидраты  $Fe_2O_3$ , – с глинами, песками, углекислыми солями и пр. Количество последних иногда может быть весьма значительно, и мы имеем все переходы от бурых железняков к образованиям этого типа.

Бурые железняки, никогда не встречаются в кристаллах, а образуют сплошные и землистые массы, желваки и конкреции, натечные гроздевидные и сталактитовые формы, стеклянные головы. Уд. вес колеблется от 3,3 до 4; тв. весьма различна (от 1 до 5,5); цвет коричнево-черно-красновато- и желто-бурый до охряно-желтого; черта желто-бурая или красно-бурая (у гидрогематитов). В зависимости от формы выделения и отчасти от химического состава и способа образования, среди бурых железняков выделяют многочисленные разновидности, которым дают особые наименования.

**109. Нахождение и образование в природе. Изменение.** Гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  свойственны исключительно поверхностным оболочкам земной коры, где они встречаются нередко в огромных количествах в виде бурого железняка (лимонита). Лимонит, хотя и кажется очень распространенным, в действительности, в общей массе земной коры не составляет и 0,002%. Его совсем нет в массивных горные породах, он не част в метаморфических породах и встречается лишь в верхних частях сланцев и песчаников.

Бурые железняки образуются в верхних частях земной коры разными способами, среди которых можно наметить следующие типы:

1) распадение на земной поверхности всех соединений, содержащих железо;

2) образование на земной поверхности гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в связи с жизнедеятельностью организмов;

3) непосредственное выделение гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из водных растворов горячих и холодных.

1. Гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представляют собою ту форму, в которую на земной поверхности *под влиянием выветривания* переходит железо, содержащееся во всех других соединениях. Среди соединений Fe, продуктом распада которых на земной поверхности является лимонит, можно отметить следующие:

а) *Силикаты Fe*. К этому типу месторождений лимонита относятся некоторые залежи его в Германии (Фогельсберг и др.), образовавшиеся вследствие разрушения базальтов и базальтических туфов. Сюда же должно быть отнесено отложение так называемых латеритов, поверхностных образований (частью почв), происшедших путем разрушения гнейсов, гранитов и т.п. пород в областях тропической и субтропической. Обыкновенно в латеритах мы имеем тесную связь гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом поверхностном разрушении гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  собираются нередко в форме конкреций, иногда слоями в нижних горизонтах латеритов. Часть их постоянно отлагается в озерах и у морских берегов – озера Суматры, берега Гвинейского залива и пр. Особенно распространены лимониты, генезис которых связан с продуктами разрушения феррисиликатов, образующихся в осадочных породах. Таковы лимониты, происшедшие путем разложения шамозита (Эльзас) или главконита (восточный Техас, средняя полоса Европейской части СССР, Урал и др.).

б) *Сернистые соединения железа, главным образом  $\text{FeS}_2$* . При окислении железосодержащих сульфидов и особенно серного колчедана образуются гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; нередко при этом получают псевдоморфозы бурого железняка по пириту. В небольших количествах эти образования встречаются всюду, но иногда, например в поверхностных зонах сульфидных месторождений, образуются довольно значительные скопления бурого железняка (так называемая *железная шляпа*).

с) *Известняки, содержащие  $\text{FeCO}_3$* . Процесс, происходящий при этом, заключается в том, что  $\text{FeCO}_3$ , окисляясь в присутствии воды, разлагается и выделяет гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а известняк, в котором сосредоточены были отложения  $\text{FeCO}_3$ , растворяется и уносится водами. Из огромных толщ известняков этим путем образуются остаточные гнезда нерастворимых соединений, главным образом лимонита. Подобное происхождение приписывают многим

рудам Европейской части СССР (Горьковский край, Воронежская обл., Донецкий бассейн и т.д.).

d) *Магнитный железняк* ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и *гематит* в верхних частях своих месторождений дают местами значительные скопления лимонита. Подобное изменение магнитного железняка, по-видимому, тесно связано с климатическими условиями, так как, например, переход магнитного железняка в лимонит в странах полярных не наблюдается.

2. Образование природных гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в связи с жизнедеятельностью микроорганизмов в настоящее время является совершенно несомненным. Экспериментально установлено, что существует группа бактерий (так называемых *железобактерий*), которые могут жить только в среде, содержащей растворы солей железа; разлагая эти соли в связи со своими жизненными процессами, они выделяют свободные гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в формах, весьма сходных с природными образованиями. Наличие таких бактерий установлено почти во всех водах, содержащих в растворе соли Fe.

В природе эти процессы идут всюду, где в растворах скопляются продукты разрушения железных соединений (в результате выветривания окружающих пород) и веществ органического происхождения. В результате местами при этом скопляются значительные количества гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; так, на дне озер и болот, питающихся водами, богатыми солями железа, постоянно идет отложение значительных масс такой железной руды. Среди них различают: *дерновые руды* (вся болотная область средней Европы, средние и северные районы Европейской части СССР), *озерные руды* (Карелия, Финляндия, Швеция), *бобовые руды* (состоят из отдельных конкреций, похожих на бобы). Эти бобовые руды часто выпадают при особых условиях в мелководных морских бассейнах и представляют тип *морских бурых железняков*. В некоторые геологические эпохи, например в миоцене и олигоцене, происходило мощное образование таких морских руд (Керченский полуостров, некоторые другие районы юга СССР).

3. В природе имеет место также *непосредственное выделение гидратов*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из водных растворов горячих и холодных. Растворы различных растворимых солей железа (кислого карбоната, сульфата, солей органических и других кислот) образуются при разрушении пиритов и других соединений, содержащих Fe, и из них при некоторых условиях выделяются гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Есть источники, выделяющие гидраты окиси железа (например, около Анаконды в Ментоне); здесь на месте выхода горячих ключей выделяются конусы лимонита, и метасоматически травертин переходит в лимонит (по Унду); Л.Л. Иванов наблюдал аналогичные конусы на Челекене и т.д. Этим путем гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  очень часто выделяются в жилах (месторождения в древних песчаниках Вестфалии, Пруссии, Шварцвальда и пр.), в прожилках (очень распространены прожилки лимонита в известняках и т.п.) и пр.

Кроме того, есть основания думать, что часть бурого железняка, скопившегося на дне крупных водных бассейнов, могла образоваться без участия микроорганизмов, а путем непосредственного выпадения из раствора.

Многочисленные и разнообразные проявления растворения и вторичного выделения гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (конкреции, сталактиты и пр.) мы наблюдаем в каждом месторождении бурых железняков.

В биосфере гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отличаются устойчивостью. Выведенные из непосредственного соприкосновения с атмосферой и гидросферой, они теряют воду и переходят в безводные окислы Fe (красный железняк и др.). Вследствие этого мы их никогда не находим в глубоких зонах метаморфических горных пород. Под влиянием давления и при более высоких температурах гидраты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  распадаются с выделением воды или переходят в иные какие-нибудь более сложные тела, например феррисиликаты.

Бурые железняки представляют собою довольно обычную хорошую железную руду; мировые запасы их определяются тысячами миллионов тонн.

### ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ $\text{SiO}_2$

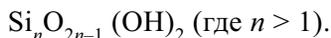
**110.** Кремнезем при соединении с водой образует ряд гидратов, которые являются его кислотами. Нормальный гидрат кремнезема  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ортокремневая кислота с содержанием 37,37%  $\text{H}_2\text{O}$ ) не является устойчивым – он быстро теряет частицу воды и переходит в гидрат  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (метакремневая кислота с содержанием 22,98%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Нормальные кремневые кислоты могут быть получены искусственно несколькими способами; наиболее простым является действие кислот на соответствующие силикаты, причем происходит следующая реакция:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$ . Образующаяся кремневая кислота при некоторых условиях может остаться в растворе в коллоидальной форме в виде гидрозоля или выпадает из раствора в виде гидрогеля. Коллоидальный раствор кремневой кислоты мало устойчив и легко распадается на воду и гель кремневой кислоты. Последний легко теряет воду и в конечном итоге переходит в безводный кремнезем.

В природных условиях нормальные гидраты  $\text{SiO}_2$  неустойчивы и неизвестны. Однако  $\text{SiO}_2$  способен давать на земной поверхности целый ряд бедных (ОН) гидратов, которые объединяются под общим именем *опалов*.

**111. Химический состав.** Химический состав группы опалов довольно разнообразен и до сего времени не поддается точному определению. Количество всей воды, определяемой при анализах, в опалах колеблется в широких пределах, а именно от 0,4 до 21% и даже более; кроме того в них почти всегда обнаруживается наличие примесей, в состав которых входят:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , реже  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Характерной особенностью природных гидратов  $\text{SiO}_2$  (*гр. опалов*) является:

1. Бедность их конституционной водою – они являются гидратами общей формулы:



2. Двухосновность всех без исключения природных опалов, так как все они *содержат два гидроксильных остатка* (или одну частицу воды).

Таким образом опалы можно рассматривать как производные метакремневой кислоты, присоединившей несколько частиц  $\text{SiO}_2$ .

**112.** В дальнейшем мы будем часто пользоваться *структурными формулами* различных соединений Si, т.е. схемами, показывающими предполагаемое расположение атомов в молекуле – структуру ее. При этом необходимо сделать оговорку. Дело в том, что все эти структурные формулы (это одина-

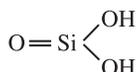
ково относится и к структурным формулам органических соединений) *представляют собою только схемы, символы* для более удобного, образного и более краткого выражения различных химических функций того или иного соединения. Пользование структурными формулами является очень удобным *методом работы*, так как они позволяют сжато и кратко фиксировать при помощи графического изображения многие химические свойства данного соединения, представляя их, таким образом, нашему взору сразу во всех подробностях. Благодаря этому мы можем легче *предвидеть некоторые свойства* данного соединения. Но этим исчерпывается все их значение, и говорить о структурных формулах, как о схемах, передающих *реальное расположение атомов* в частице того или иного соединения, конечно, *не представляется возможным*.

Если взять формулу  $\text{SiO}_2$ , то мы можем выразить ее следующим образом:



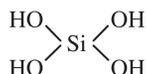
т.е. Si связан с каждым O двумя единицами сродства («двойная связь»), так как Si является четырехвалентным элементом.

Если взять метакремневую кислоту  $\text{SiO}(\text{OH})_2$ , то строение ее мы можем проще всего выразить так:



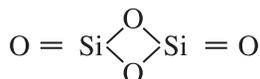
т.е. один атом кислорода  $\text{SiO}_2$  замещен двумя гидроксильными группами.

Для ортокремневой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  будем иметь:

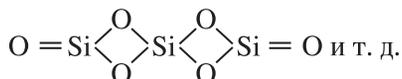


Необходимо заметить, что многое заставляет приписывать кремнезему полимерность его частицы, т.е. приписывать ему формулу  $(\text{SiO}_2)^n$ , где  $n$  очень велико<sup>1</sup>.

Очевидно, число соответственных производных  $(\text{SiO}_2)^n$  – полимерных кремневых кислот – будет чрезвычайно велико, что и подтверждается разнообразием химического состава опалов (различное процентное содержание  $\text{H}_2\text{O}$ ). Если в формуле  $(\text{SiO}_2)^n$   $n = 1$ , то мы имеем частицу  $\text{SiO}_2$  с ее производными орто- и метакремневой кислотами. Если  $n = 2$ , то мы имеем частицу  $(\text{SiO}_2)^2$ , строение которой можно выразить так:



При  $n = 3$  имеем частицу  $(\text{SiO}_2)^3$  и структурную формулу:



<sup>1</sup> Мысль эта была развита Д.И. Менделеевым. На полимерность частицы  $\text{SiO}_2$  указывают многие явления – реакция органических соединений Si, состав природных гидратов кремнезема [производные  $(\text{SiO}_2)^n$ ], большой удельный вес кремневого ангидрида по сравнению с аналогом  $\text{CO}_2$  и пр.

Следовательно производными таких полимеров будут *полимерные кремневые кислоты*:

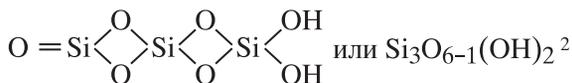
для  $(\text{SiO}_2)^2 - \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ ;  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$  и т.д.;

для  $(\text{SiO}_2)^3 - \text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_3$ ;  $\text{Si}_3\text{O}_4(\text{OH})_4$  и т.д.

Природные гидраты  $(\text{SiO}_2)^n$  – опалы, являясь очень бедными водой, представляют – собою, как – было уже сказано, двухосновные кислоты. Структурные формулы таких двухосновных кислот легко получить из структурных формул соответственных ангидридов, стоит только атом кислорода заменить двумя гидроксильным группами. Так например  $(\text{SiO}_2)^2$ , структурная формула которого была приведена выше, дает следующую двухосновную «диметакремневую» кислоту:



Для  $(\text{SiO}_2)^3$  будем иметь соответственно «триметакремневую» кислоту:



Следовательно для  $(\text{SiO}_2)^n$  будем иметь:  $\text{Si}_n\text{O}_{2n-1}(\text{OH})_2$ . Эта формула и будет выражать собою состав главной части опалов, как природных двухосновных поликремневых кислот<sup>3</sup>.

**113.** Все эти соединения способны очень легко переходить одно в другое, т.е. как бы уплотнять частицу, выделяя воду<sup>4</sup>), причем в природе главным образом идет реакция медленного перехода их в халцедон и, наконец, в кварц. Благодаря легкому переходу опалов одного в другой, очень мало опалов с точно установленной формулой; вероятно, наиболее резко обособленным является *гиалит*  $\text{Si}_{10}\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ , с уд. весом 2,15–2,18.

Изучение дегидратации опалов, производившееся многими исследователями, показало, что характер воды, находящейся в опалах, далеко не

<sup>1</sup> Искусственно получен Машке. Находится в скелете некоторых губок, в некоторых гейзерах.

<sup>2</sup> Получен Довери и Фреми. Соответствует некоторым анализам природных продуктов.

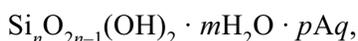
<sup>3</sup> Соли их называются «косиликатами» (Грем).

<sup>4</sup> Нормальный гидрат  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , содержащий 37,37%  $\text{H}_2\text{O}$ , при высушивании теряет воду и постепенно переходит в целый ряд гидратов, все более и более бедных водой.

Температура	Приблизительно отвечает формуле	Содержание $\text{H}_2\text{O}$ (в %)
Высушенный на воздухе	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22
30°	$3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,65
100°	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,60
200°	$5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,49
250°	$8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,66
300°	$9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,40

При слабокрасном калении (около 525°) гидрат кремнезема теряет всю воду и переходит в ангидрид  $(\text{SiO}_2)^n$ .

одинаков, и опалы отдают воду при весьма различных условиях – часть воды выделяется при обыкновенной температуре в эксикаторе над  $H_2SO_4$ , остальная – только при нагревании. Вода, выделяющаяся при нагревании, также обладает различным характером и выделяется при различных температурах – часть воды выделяется при температуре до  $100^\circ$ , часть – от  $100$  до  $250^\circ$  и часть – от  $250$  до  $800^\circ$ . Обратно, в присутствии воды многие опалы переходят в разности, более богатые водой. Так например *гидрофаны* – непрозрачные опалы, будучи положены в воду, становятся прозрачными вследствие впитывания воды, причем это не просто механическое поглощение воды так как после поглощения показатель преломления гидрофана увеличивается (показатель преломления воды ниже показателя преломления гидрофана); то же самое наблюдается для трепелов, впитывающих воду во влажном воздухе, и т.д. Все это показывает, что опалы содержат не только конституционную воду, но и воду иного характера, и что для опалов необходимо принять более сложную формулу:



т.е. в опалах мы должны различать три, а вернее, четыре различных воды. Водородные атомы каждой из этих составных частей резко отличны.

Водородные атомы первой составной части  $Si_n O_{2n-1} (OH)_2$  – главная составная часть опалов – способны замещаться металлом (Ca, Mg, Fe, Na, K), причем образуются очень богатые кремнеземом кислые соли, так называемые «*косиликаты*», вещества чрезвычайно схожие по внешнему виду с опалами; в природе мы встречаем эти соединения (обыкновенно не стойкие) главным образом в смеси с опалами (так называемые *полуопалы*). Вода эта выделяется при наиболее высокой температуре и *представляет собою воду конституционную*.

Характер воды второй составной части опалов совершенно иной. Часть этой воды выделяется при нагревании скачками, водород ее не способен замещаться металлом, коэффициент  $m$  для определенных опалов является *вполне определенным* (целым) числом. Следовательно все указывает на то, что мы здесь имеем дело с *водою кристаллизационною*.

Наконец, вода третьей составной части опалов имеет особый, совершенно своеобразный характер воды растворенной, так называемой *цеолитной*. Связь этой воды с опалом очень непрочна, она выделяется при более низких температурах и количество ее зависит от упругости паров окружающего пространства. Вместо этой воды опалы могут впитывать различные другие посторонние вещества. Многие опалы (например гидрофаны и т.п.) способны поглощать органические вещества (например фуксин) и окрашиваться подобно тканям и пористым телам. Этим путем они поглощают, по-видимому, и в природе много посторонних веществ, вследствие чего являются непрозрачными и нередко окрашенными.

Необходимо отметить, что для опалов нельзя с точностью отличить воду цеолитного характера от воды гигроскопической, так как опалы нередко являются скрытокристаллическими телами, многие разности их аморфны. Эти аморфные разности являются довольно *типичными коллоидами*, твердыми гелями и дают в природе переходы к своеобразным полужидким массам – *студням*, а от последних есть все переходы к *водным коллоидальным рас-*

творам – гидрозолям. Все эти коллоидальные тела мало устойчивы, дают переходы один в другой, но, несомненно, характер их воды отличается от характера воды рассмотренных кристаллических разновидностей этих тел.

**114. Физические свойства.** Обыкновенно все опалы считаются веществами аморфными, свойства которых по всем направлениям одинаковы. Однако такой взгляд не отвечает действительности и может относиться только к части природных опалов. Очевидно, трудно наблюдать кристаллическое строение этих тел, представляющих собою, как мы видели, сложную подвижную систему химических равновесий. Но все же иногда можно встретить опалы довольно постоянного состава, как бы более устойчивые их разновидности. Такие опалы обладают ясным кристаллическим строением. Мы имеем здесь тела двух кристаллических систем: с одной стороны, тела, обнаруживающие оптическую двуосность – например *гиалит*<sup>1</sup>  $\text{Si}_{10}\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ , с другой стороны, тела, принадлежащие к кубической системе. Эти последние известны в форме ясно выраженных кристаллов-скелетов (100), (111) и (110); они выделяются, например в телах губок, главным образом *Hexactinellidae*, образуя скелеты этих организмов<sup>2</sup>. По анализам они иногда точно отвечают гидратам двух типов:  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  и  $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$ .

Кристаллический опал – гиалит дает обыкновенно сферолитовые и сталактитовые образования, аналогичные халцедону, иногда прекрасно выраженные шарики радиально-лучистого строения (Япония).

Но все-таки большинство опалов не дает и следов кристаллического строения, а обыкновенно образует плотные, похожие на стекло массы. Строение некоторых из этих опалов очень сложно; они не представляют собою вполне однородного тела и при тщательных микроскопических исследованиях оказываются пористыми телами тонко-губчатого строения (Бючли).

Чрезвычайно своеобразны световые явления в опалах. Вследствие их губчатой структуры, в них находится много чрезвычайно тонких пустых пространств, иногда заполненных не воздухом, а включениями различных твердых прозрачных тел, вследствие чего опалы имеют характерные свойства мутных сред в проходящем свете – *опалесцируют*. Иногда при этом получается очень красивая игра цветов, точная причина которой недостаточно выяснена (*благородный опал*).

Твердость опалов 5,5–6,5; уд. вес 1,9–2,3; цвет весьма разнообразен; блеск стеклянный, переходящий в восковой, жирный, перламутровый.

**115. Нахождение в природе. Изменение.** Опал встречается в природе как новообразование в поверхностном слое земной коры (в биосфере). Он встречается как в твердом виде, так и в растворе, а также и в форме полужидких студнеобразных осадков. Главная масса природных гидратов кремнезема встречается в природе в водных растворах; они находятся в воде рек (до 0,005%), морей и т.п. Почти всякая вода, протекающая на земной поверхности, содержит в растворе небольшое количество  $\text{SiO}_2$ , большую часть в фор-

<sup>1</sup> Сюда же относится кристаллический опал  $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$ , полученный Довери.

<sup>2</sup> Эти иглы не считаются иногда кристаллами, но признаются конкреционными образованиями. Изучение аналогичных так называемых «конкреционных» образований известковых губок (кальцита) не может оставить никакого сомнения в кристаллическом характере этих образований.

ме гидратов кремнезема (их гидрозолей). В некоторых местах земной коры попадаются горячие источники, богатые кремнекислотой, которые отлагают ее главным образом в виде опала (последний переходит затем в халцедон). В воде некоторых таких источников заключается значительное количество  $\text{SiO}_2$ , например в воде Большого гейзера в Исландии до 0,05%; в воде одного из новозеландских гейзеров около озера Ротомахана (1863 г.) до 0,06% и т.д.

Из всех таких слабых растворов получают осадки, которые иногда выделяют чистый гидрат кремнезема. Этот гидрат в начале выпадает в форме полужидкой студнеобразной массы, например, в осадках исландских гейзеров, Sulphur Bank в Сев. Америке и т.п. В небольших массах такие выделения студнеобразной кремневой кислоты очень распространены в природе; весьма часто они встречаются в осадочных слоях, почвах, жилах. На воздухе такой студнеобразный гидрат быстро твердеет.

*Твердый опал образуется* на земной поверхности при весьма разнообразных процессах.

1. Наиболее часто он отлагается *из горячих водных растворов*, образуя осадки горячих источников – гейзеров, так называемый *гейзерит* (Иеллоустонский парк в Сев. Америке, Исландия и т.п.). Процесс этого отложения далеко не всегда является простым химическим осаждением, *нередко он идет под влиянием жизнедеятельности низших организмов*, выделяющих опал из таких слабых растворов.

В некоторых горячих источниках такой опал (гиалит) дает сферолиты. В Саннио в Японии такие сферолиты образуют слой в 0,5 м мощностью на протяжении 9 м<sup>2</sup>.

Иногда опал прямо выпадает при медленном испарении растворов, циркулирующих частью в верхних, сильно разрушенных частях вулканических пород (например гиалит в Трансильвании, благородный опал в пустотах трахитов Венгрии, Мексики и т.д.), частью среди кремнеземистых пород – кварцитов, песчаников и т.п. Он выделяется здесь иногда в форме жил, жеод, сталактитов, выполняет всякого рода пустоты и т.п. Местами он является цементом различных глинистых, кремнеземистых пород, образуя так называемые *опоки, менилитовые сланцы* и т.п. в каменноугольных и третичных слоях СССР, в Карпатах (эоцен) и т.д. В некоторых случаях выпадает в форме чрезвычайно тонкого порошкового осадка, образуя так называемый *вьерзонит*, иногда смешиваемый с трепелом (например в СССР в Орловском районе, в Берри во Франции и т.д.).

2. Другим способом образования твердого опала служит выделение его *при разрушении различных кремнеземистых соединений*. Так, опал является конечным продуктом изменения природных мета- и ортосиликатов – минералов группы авгита и роговой обманки и группы оливина. Иногда выделяются и при распадении алюмосиликатов, богатых  $\text{SiO}_2$ , например при распадении полевых шпатов (таковы опалы пегматитовых жил около Пизека в Чехии и др.).

К этому же типу образования опалов относится образование его в почвах. Прямые опыты показали, что гуминовые вещества разрушительным образом действуют на силикаты и разрушают даже алюмосиликаты, аналогично сильным минеральным кислотам.

3. Совершенно иной способ представляет собою образование опала *из остатков организмов или в результате жизнедеятельности организмов*. Кремнезем входит в состав многих растительных и животных организмов, как высших, так и низших. Он входит в состав кремнистых скелетов радиолярий, губок, диатомовых водорослей и т.д., находится в соломе злаков, в твердых узловатостях хвощей, узлах бамбука и т.д. После смерти диатомовых водорослей и радиолярий иногда образуются целые слои их остатков, дающие более или менее рыхлые скопления опала (*трепел, полировальный сланец, кизельгур*). Такие остатки очень распространены, например, в третичных слоях. Эти отложения образуются в морях (например остатки морских диатомовых в Симбирском р-не около села Беклемишева), иногда в пресноводных бассейнах (например, в Куглине около Билина, в Чехии)<sup>1</sup>. Подобные осадки отлагаются и в настоящее время в некоторых торфяниках, на дне озер и морей. Такого рода озера распространены во многих местах (например в Нов. Шотландии, Нов. Брауншвейге); на дне этих озер слои трепела достигают нескольких метров мощности<sup>2</sup>. Эти отложения трепела мало-помалу уплотняются, цементируются опалом же и затвердевают. На суше опал отлагают некоторые виды мхов, например, *Нурпит* в гипновых торфяниках.

В тесной связи с организмами является образование различных «окаменелостей», превращенных в опал; опаловые окаменелости с течением времени переходят в халцедоновые. По-видимому, процесс образования опала начинается (в деревьях) еще при жизни организмов.

Каким бы путем ни образовался опал, он *неизбежно переходит на земной поверхности в халцедон и, наконец, в кварц*.

### ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ ОКИСЛОВ Mn

**116.** Гидроокислы Mn образуются в поверхностных оболочках земной коры (в биосфере), где они скопляются иногда в весьма значительных количествах. Обычно они весьма колеблются в своем составе, и скопления их содержат ряд марганцевых минералов, различных по своей химической природе; поэтому разделение их на отдельные минеральные виды и установление для каждого из последних определенной химической формулы встречает большие затруднения. Из всех природных гидроокислов Mn можно выделить лишь один, который характеризуется определенным химическим составом и ясно выраженной кристаллической структурой, представляя определенный минеральный вид (*манганит*). Все остальные природные гидроокислы Mn встречаются в землистых, натечных массах, весьма колеблются в своем составе и представляют, аналогично бурым железнякам и бокситам, смеси различных соединений, в которых преобладают гидроокислы Mn; все такие образования носят название *вада* и *псиломелана*.

<sup>1</sup> Иногда образуют слои в десятки метров мощности.

<sup>2</sup> Диатомеи, как показали прямые опыты, способны выделять кремнезем, нужный для постройки своего скелета, из глин. Последние представляют собою мелкообломочные породы, содержащие обычно соединения типа  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ . Разрыв связи между Al и Si в этих соединениях чрезвычайно труден. Несмотря на это, диатомеи разлагают указанные соединения, аналогично действию сильных кислот. Поэтому они способны жить в среде, где взмучены тонкие частицы глины; разлагая их, они извлекают необходимую для себя  $SiO_2$ .

**117. Манганит** по своему химическому составу отвечает формуле  $Mn_2O_2(OH)_2$ , т.е. является моногидратом  $Mn_2O_3$  и в этом аналогичен диаспору и гётиту. Обычно содержит небольшое количество примесей (около 1%), в состав которых входят  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  и иногда  $BaO$ .

Кристаллизуется манганит в ромбической системе и нередко дает хорошо образованные, иногда с большим числом граней, призматические кристаллы, вытянутые по оси  $Z$ . Грани призматической зоны, обыкновенно бывают покрыты грубой вертикальной штриховкой. Весьма часто встречаются двойники срастания и прорастания по (101). Встречается также в шестоватых, лучистых, волокнистых, реже плотных агрегатах. Уд. вес 4,2–4,4; тв. 3–4; спайность по (010) совершенная и по (110) менее совершенная; блеск сильный, почти металлический; цвет темный стально-серый до черного, часто с буровато-черною побегалостью; черта бурая.

По указанию А.К. Болдырева, рентгенограмма манганита резко отлична от рентгенограммы диаспора и гётита.

Встречается в баритовых, кальцитовых и сидеритовых жилах, в глинах, в бурых железняках, а также среди других марганцевых минералов в крупных марганцевых скоплениях (например Чиатуры и др.).

**118. Вады и псиломеланы.** Этим именем обозначают землистые и натечные массы, содержащие, главным образом, различные соединения  $Mn$ . Химический состав их чрезвычайно сильно колеблется, и они, кроме различных окислов марганца ( $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) и воды, содержат ряд других окислов –  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $BaO$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $CuO$ ,  $CoO$  и др. Марганец, имея различные степени окисления, способен давать весьма разнообразные и многочисленные соединения. Так,  $MnO_2$  может давать две кислоты – метамарганцеватистую  $MnO(OH)_2$  и ортомарганцеватистую  $Mn(OH)_4$  – и соли, производные этих кислот, – например  $BaMnO_3$ ,  $MnMnO_3$  (браунит),  $Mn_2MnO_4$  (гаусманит) и т.д. Кроме того, он может давать комплексные ангидриды, например,  $F_2O_3 \cdot MnO_2$ . В браунитах мы нередко имеем изоморфные смеси  $MnMnO_3$ – $MnSiO_3$  также  $FeSiO_3$ . Поэтому вады, в состав которых входят все этого типа соединения, представляют собою очень сложные смеси различных гвдроокислов  $Mn$  и их солей. Являясь часто коллоидальными, они поглощают, сверх того, воду и целый ряд различных посторонних тел, содержащих  $P$ ,  $Si$ ,  $Cu$ ,  $Ba$ ,  $Co$ ,  $K$ ,  $Li$  и т.д. В связи с этим, их состав очень изменчив и зависит от физико-географических и биологических условий среды их образования и нахождения.

*Вад* встречается в землистых или тонкочешуйчатых массах, или образует желваки, конкреции, а также дендритовидные налеты и корочки. Уд. вес колеблется в широких пределах от 2,3 до 3,7 (пористый вад плавает на воде); твердость также весьма непостоянна – землистые разности мягки (1–2) и марают руки, плотные разности имеют большую твердость (до 3–4); блеск слабый, полуметаллический, иногда матовый (как у бурого железняка); цвет печенково-бурый до черного; черта буровато-черная.

*Псиломелан* образует плотные массы, имеющие иногда почковидный или гроздевидный характер и канцентрически-скорлуповатое сложение (*черная стеклянная голова*). Уд. вес 4–4,3; тв. 5,5–6; блеск слабый, иногда матовый; цвет синевато-черный; черта буровато-черная, блестящая.

**119. Нахождение и образование в природе. Изменение.** Вады и псиломеланы образуются в поверхностных оболочках земной коры в водной среде, богатой живыми организмами и продуктами их разрушения.

Вады образуются в настоящую эпоху на дне всемирного океана и морей в виде крупных конкреций, мелких желваков, натеков и пр., отлагаются на дне Индийского, Атлантического, Тихого и Антарктического океанов, а также приконтинентальных морей. Кроме того вады отлагаются на дне озер, рек, болот; в почвах областей, богатых водой, также идет накопление Mn. Таким образом *конкреции вада образуются повсюду в биосфере*, и этим путем скопляются местами огромные количества его. Аналогично этому образовались месторождения вада более древних геологических эпох.

Причина такой концентрации Mn и образования вадов не вполне выяснена, и в этом вопросе существуют разные точки зрения, однако совершенно несомненно, что в этом явлении *природная вода и живое вещество имеют наибольшее значение*.

Во многих случаях можно считать установленным, что образование вадов в виде конкреций на дне водных бассейнов и в сырых местностях земной поверхности *является результатом биохимических процессов*. В настоящее время выяснено значение и необходимость Mn для живого вещества. Марганец всегда находится в растениях и в живом животном веществе в пределах нескольких сотых и до десятитысячных долей процента ( $n10^{-2} - n10^{-4}\%$  Mn). Однако существуют живые вещества, еще более богатые Mn – *марганцевые организмы* (аналогичные ферробактериям), которые, по-видимому, ищут и находят необходимую для их жизни энергию в окислении соединений двухвалентного марганца в трехвалентный.

Марганцевые соли с ионом  $Mn^{++}$  растворимы в воде, между тем как марганцевые соединения, более богатые кислородом, почти нерастворимы. Вадозная, фреатическая и ювенильные воды содержат атомы марганца. Они их извлекают из продуктов разложения минералов и разрушения живого вещества и несут из глубоких областей земной коры. Поэтому марганец в ионах  $Mn^{++}$  находится в растворе во всех природных водах – в океанах и морях, в реках, озерах, болотах и т.д. Часть этих ионов захватывается живым веществом, в их жизненном процессе окисляется и в результате выделяется из раствора, концентрируясь на дне в виде образований типа вадов.

Помимо этого способа, не исключается возможность образования вада путем выпадения из коллоидальных растворов сложных органических соединений Mn, нерастворимых гелей, или из растворов бикарбонатов марганца.

Вады *устойчивы в водной и влажной среде*. Попадая в условия суши (в биосфере и, главным образом, в стратисфере), вады *переходят в пиролюзиты*. Еще глубже, в областях более высоких давлений и температуры, в верхней термодинамической геосфере, они образуют новые тела, все менее богатые кислородом и водой – псиломеланы, карбонаты, манганаты, силикаты, содержащие двухвалентный Mn. Во всех больших скоплениях вадозных минералов марганца видно, что нижние их части находятся в состоянии подобного метаморфизма.

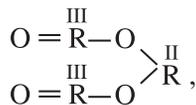
Псиломелан, вад и пиролюзит являются рудами марганца и имеют большое техническое значение. Скопления их находятся в морских (реже озерных) осадочных породах различного геологического возраста. Таковы мес-

торожения марганцевых руд Чиатур в Грузии, где пластообразные залежи пиролюзита, вада, псиломелана и манганита залегают среди песчаников олигоценового возраста, Никополя на Украине и др.

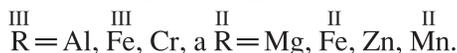
### СОЛИ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

**120.** Полуторные окислы  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  являются кислотными ангидридами и способны, соединяясь с основными окислами, давать устойчивые соли. Эти окислы при высокой температуре являются очень энергичными кислотами. Так, в расплавленных силикатовых магмах, при достаточном количестве  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , последние образуют соли раньше большинства других кислот и не вытесняются из своих соединений. Искусственно они чрезвычайно легко образуют соли при высоких температурах, причем соединения эти очень прочны.

Среди возможных солей, производных ангидридов  $R_2O_3$ , в природе имеется только один ряд, соответствующий моногидратам  $R_2O_2(OH)_2$  и известный под общим именем *шпинелидов*. Искусственно получены нестойкие соли других гидратов (например, кальциевая соль тригидрата глинозема  $Al_2(OH)_6$ ). Общая эмпирическая формула этих соединений может быть представлена в виде  $RO \cdot R_2O_3$ ; структурная формула их может быть представлена в виде:



где



Все эти элементы способны изоморфно взаимно замещать друг друга и образовывать, по-видимому, смеси во всех пропорциях. Этим обуславливается чрезвычайное разнообразие химического состава этого ряда минералов, среди которых выделяют большое число разновидностей. В химическом составе этой группы не вполне ясна роль марганца; вероятно, в большинстве случаев весь марганец находится здесь в форме  $MnO$ , однако не исключается возможность вхождения его в некоторых случаях в форме  $Mn_2O_3$ , которая тогда изоморфно замещает  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ . В химический состав шпинелидов, по-видимому, могут входить еще некоторые силикаты, так как химические анализы довольно часто показывают в них содержание (до нескольких %)  $SiO_2$ . Кроме того иногда в них обнаруживается наличие титана. Роль его здесь не вполне ясна, по-видимому, он входит как примесь в виде солей метатитановой кислоты (например  $FeTiO_3$ ), но не исключается возможность вхождения его в виде  $Ti_2O_3$ , изоморфно замещающей тогда другие полуторные окислы.

Всю эту группу, в зависимости от преобладания в соединении того или другого ангидрида, можно подразделить на три подгруппы:

- 1) *алюмошпинелиды* – производные, главным образом,  $Al_2O_3$ ;
- 2) *железошпинелиды* – производные, главным образом,  $Fe_2O_3$ ;
- 3) *хромошпинелиды* – производные, главным образом,  $Cr_2O_3$ .

Несмотря на изменчивость химического состава, кристаллическая структура этих соединений необыкновенно выдержана. Полученные искусственно химически-чистые соединения или природные сложные смеси всегда кристаллизуются не только в одном строении, но и в одинаковых простых формах – они принадлежат к кубической системе и, чаще всего, дают хорошо образованные октаэдры.

Рентгенометрическое исследование шпинелидов показало, что все они имеют одинаковую кристаллическую структуру и тождественное расположение атомов в кристалле.

Выделяется по своему характеру соединение  $\text{BeOAl}_2\text{O}_3$  (*хризоберилл*), которое по химическому составу вполне аналогично группе шпинелидов, но кристаллизуется в ромбической системе.

### АЛЮМОШПИНЕЛИДЫ (гр. ШПИНЕЛИ)

**121.** Аллюмошпинелиды представляют собою производные, главным образом,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; однако последний часто изоморфно замещается  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; при этом образуются разности, являющиеся переходными к железощпинелидам и хромошпинелидам. В состав шпинелей входят  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{ZnO}$ . В зависимости от состава шпинели обнаруживают некоторые колебания в своих физических свойствах и получают различные наименования. Однако, независимо от состава, все шпинели, как указано было выше, кристаллизуются в кубической системе, обычно в форме октаэдров, к которым иногда присоединяются грани других простых форм; весьма обычны двойники по октаэдру (рис. 10, так называемый «шпинелевый закон»).

Различают следующие разновидности шпинелей.

*Шпинель (магнезиальная шпинель)*. По составу приближается к формуле  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , однако содержит изоморфные примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{ZnO}$ , что обуславливает колебания в окраске, твердости и удельном весе. Цвет от розового до кроваво-красного, реже желтый, синий, зеленый; бесцветная встречается очень редко. Иногда прозрачна и тогда носит название *благородной шпинели*.

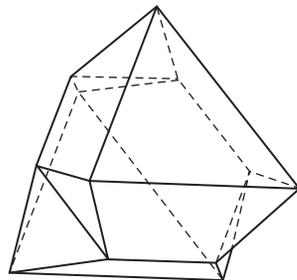


Рис. 10.

Тв. 8, однако примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  понижают твердость до 7,5; уд. вес 3,5–3,7; блеск стеклянный; показатель преломления 1,723 (Сиам, Бирма, Цейлон).

*Герцинит (железистая шпинель)*. По составу приближается к формуле  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , однако содержит изоморфные примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Цвет черный, черно-зеленый. Непрозрачен и даже в тонких шлифах иногда едва просвечивает. Тв. 7,5–8; уд. вес 3,91–3,95; показатель преломления 1,80.

*Плеонаст (магнезиально-железистая шпинель)*. По составу приближается к формуле  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , однако содержит изоморфные примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$ , а также иногда  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ . Цвет черный, реже черно-зеленый, черно-синий и темнобурый; тв. 7,5–8; уд. вес 3,7–4,1; показатель преломления 1,75–1,79. Под именем цейлонита выделяют разности плеонаста, близкие к формуле  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Пикотит (хромовая шпинель)* представляет собою разновидность плеонаста, богатую содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (иногда до 8%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Цвет черный. В тонких пластинках просвечивает темнобурым цветом. Тв. около 8; уд. вес 4–4,1; показатель преломления 2,05.

*Галаксит (марганцево-железистая шпинель)*. По составу приближается к формуле  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и содержит 34,03%  $\text{MnO}$ , 16,96%  $\text{FeO}$  и 1,5%  $\text{MgO}$ . Встречена в Бальд Кноп близ Галакса в США в виде мелких кристаллов черного цвета. Черта краснобурая; тв. 7,5; уд. вес 4,254; показатель преломления 1,92. Чистомарганцевистой шпинели, приближающейся к формуле  $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , в природе не найдено, однако она обнаружена в шлаках.

*Ганит (цинковая шпинель)*. По составу приближается к формуле  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (содержит до 44%  $\text{ZnO}$ ), однако содержит изоморфные примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$ . Цвет черный, черно-зеленый; тв. 7,5–8; уд. вес 4,3–4,9; показатель преломления 1,81 (Фалунь в Швеции; Франклин в Нью-Джерсей).

Кроме перечисленных разновидностей шпинели, выделяют, в зависимости от колебания в химическом составе, еще ряд других, которым дают особые наименования.

**122. Условия генезиса и изменения.** Шпинели, подобно корунду, с которым они встречаются иногда совместно, представляют собою минералы, всегда образующиеся при условиях, отличных от тех, которые господствуют в биосфере. Они встречаются:

- 1) в изверженных горных породах, богатых глиноземом;
- 2) в некоторых кристаллически слоистых горных породах;
- 3) в контактовых зонах магмы с известняками и доломитами.

1. Шпинели являются продуктами, выделяющимися из *расплавленной силикатной магмы, богатой глиноземом*, причем иногда они образуются вместе с корундом. Так, они находятся, иногда в значительных количествах, в кыштымите (д. Борзовка на Урале), горной породе, образовавшейся, по-видимому, при кристаллизации сравнительно бедной кремнеземом кислой магмы, обогащенной глиноземом. Известны месторождения шпинели (герцинита), где она образовалась при кристаллизации остаточного от габброидной магмы расплава, обогащенного глиноземом. Такого типа месторождения содержат иногда весьма значительные скопления шпинели, причем последняя сопровождается корундом, магнетитом и ильменитом (Андопен в Норвегии, Пиккил в США, восточный склон Кузнецкого Алатау в Зап. Сибири).

В зависимости от химического состава магмы, выпадает та или иная шпинель. Так например пикотит связан с основными оливиновыми породами, для которых характерно наличие хрома.

2. Другим способом образования шпинелей служит выделение их, обычно в небольшом количестве, в *породах группы кристаллических сланцев*. В некоторых породах, близких к гнейсам, они находятся в значительных количествах, например в герцинитовых гранулитах.

3. Весьма обычно для шпинелей *типично контактовое происхождение* – в зоне воздействия кислой магмы на известняки и доломиты – под влиянием пневматолитических и гидротермальных процессов. Такого типа месторождения шпинели весьма многочисленны, причем здесь шпинель встречается в наиболее хорошо образованных кристаллах, притом иногда достигающих

очень крупных размеров (например кристаллы плеонаста из штата Нью-Джерсей в США достигают 12 кг весом, из Николае-Максимилиановской копи на южном Урале – 9 кг). Однако значительных скоплений шпинели этим путем не образуется.

Шпинели химически очень устойчивы и в зоне выветривания с трудом поддаются изменению. Поэтому они довольно часто встречаются в россыпях (Сиам, Бирма, Цейлон, Кокчарский округ на южном Урале и др.), откуда, главным образом, и добывается благородная шпинель. Однако, хотя и медленно, шпинели разрушаются на земной поверхности и выделяют гидраты окиси алюминия и железа, тогда как основания образуют разнообразные соли, которые уносятся в растворе.

Шпинели имеют некоторое промышленное значение: прозрачные окрашенные разновидности (благородная шпинель) относятся к числу драгоценных камней, непрозрачные разновидности (в крупных скоплениях – *шпинелевые наждаки*) могут служить в качестве абразивного материала благодаря своей высокой твердости, близкой к 8.

### ЖЕЛЕЗОШПИНЕЛИДЫ (гр. МАГНИТНОГО ЖЕЛЕЗНЯКА)

**123.** Железошпинелиды представляют собою производные, главным образом,  $Fe_2O_3$ , однако последний иногда изоморфно замещается частично  $Cr_2O_3$  и  $Al_2O_3$ . В состав железошпинелидов входят  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $ZnO$  и  $MgO$ , причем  $FeO$  значительно преобладает по своему значению и соединение состава  $FeO \cdot Fe_2O_3$  (*магнетит*) играет исключительную роль в земной коре по сравнению с другими его аналогами.

*Магнетит* (*магнитный железняк*). По своему составу приближается к формуле  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , однако анализы постоянно показывают присутствие в нем целого ряда других соединений, среди которых можно указать:  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  и др.  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$  и  $MnO$  входят как изоморфные примеси, давая соединения, являющиеся переходными к другим членам группы шпинелидов.  $CaO$  и  $SiO_2$  входят, видимо, в состав силикатов, находящихся в виде примеси в магнетитах.  $TiO_2$  находится иногда в магнетитах в большом количестве, достигающем в отдельных случаях до 25% (такие образования носят название *титаномагнетита*). Прежде существовало мнение, что в этих случаях титан входит в магнетит в виде  $Ti_2O_3$ , изоморфно замещая  $Fe_2O_3$ . Однако в настоящее время, путем микроскопического исследования титаномагнетитов в отраженном свете, выяснено, что они представляют собою *физические смеси двух минералов – магнетита и ильменита* ( $FeTiO_3$ ). В некоторых случаях они образуют при этом своеобразные структуры, так называемые «структуры распада», показывающие, что ильменит выделился в результате распада твердого раствора его в магнетите или, может быть, какого-то более сложного структурного соединения  $Fe$ ,  $Ti$  и  $O$ .

В отдельных редких случаях  $FeO$  в значительной мере замещается  $MgO$  и получается соединение, отвечающее формуле  $(Mg, Fe)O \cdot Fe_2O_3$ , которому дают название *магнезиальный магнетит*; иногда  $MgO$  заметно преобладает, и соединение по составу приближается к формуле  $MgO \cdot Fe_2O_3$  – ему дают название *магнезиоферрит*.

**124. Физические свойства.** Магнетит кристаллизуется, как и все шпинелиды, в кубической системе и часто дает кристаллы в форме октаэдров (111) или ромбических додекаэдров (110), к которым иногда в подчиненном положении присоединяются грани других форм; нередко двойники по шпинелевому закону. Большею частью магнитный железняк встречается в сплошных массах, в зернистых или почти плотных агрегатах, а также во вторичных месторождениях в виде более или менее округленных зерен и магнитного песка.

Блеск металлический; цвет и черта черные; совершенно непрозрачен, даже в тонких шлифах; уд. вес 4,9–5,2; тв. 5,5–6,5. Сильно магнитен, причем иногда обладает полярным магнетизмом; при нагревании до 580° теряет магнитные свойства, однако при охлаждении приобретает их вновь.

**125. Условия генезиса и изменения.** Магнитный железняк пользуется весьма широким распространением в земной коре и нередко скопляется огромными массами. Способы образования и скопления магнитного железняка в земной коре довольно разнообразны, но, в общем, его можно считать минералом, образующимся по преимуществу при высоких температурах и при повышенных давлениях. Можно различить следующие основные способы его образования:

1) непосредственное выпадение из магмы при остывании ее и кристаллизации;

2) выделение в контактовых зонах под влиянием пневматолитических и гидротермальных факторов;

3) образование в кристаллически-слоистых горных породах под влиянием динамометаморфических и гидротермальных процессов.

1. *Выделение магнетита из магмы* имеет весьма широкое распространение, причем процесс этот приурочен, как к кислым и средним, так и к основным магмам. Иногда магнетит выделяется из магмы в незначительном количестве и входит в состав горной породы, образовавшейся при окончательной кристаллизации магмы, в виде отдельных зерен, относясь к числу аксессуарных минералов. Но иногда магнетит скопляется при этом в значительных количествах, слагая довольно крупные участки земной коры. Способ и время выделения магнетита из магмы неодинаковы для всех случаев, и можно наметить несколько типов его магматического происхождения.

а) При кристаллизации жидкой силикатной магмы магнетит, подобно другим рудным минералам, *во многих случаях выделяется в первую очередь*, раньше большинства силикатов и алюмо- (и ферри-) силикатов, и встречается в небольших количествах почти во всякой (кислой, средней и основной) изверженной породе. Иногда, под влиянием силы тяжести, вследствие своего большого удельного веса, выделившийся магнетит может опускаться в еще жидкой магме в более глубокие части ее и здесь скопляться. Однако особенно больших скоплений магнетит этим путем обычно не образует, и происхождение крупных месторождений его объясняется в настоящее время иначе. Как пример такого (*сегрегационного*) образования магнитного железняка может быть указано месторождение Ликони в Пьемонте (Италия), представляющее шток магнетита среди змеевика.

б) В некоторых случаях кристаллизационная дифференциация силикатной магмы может протекать иначе: в первую очередь выделяются силикатные

части магмы, причем выделившиеся силикаты, вследствие малого удельного веса, будут постепенно подниматься кверху, а *рудная составная часть магмы скопляется в остаточном расплаве*, занимая более глубокие зоны магматического очага. В результате такой дифференциации образуется *рудная магма*, которая в дальнейшем может подняться в более высокие зоны или кристаллизоваться в глубине, давая рудные месторождения *фузивного* типа. Такой способ образования из магмы магнитного железняка весьма обычен, и известно большое число крупных месторождений его такого типа. Почти всегда в этих случаях магнетит сопровождается ильменитом, т.е. образуется не магнетит, а титаномагнетит. Рудная магма может оставаться полужидкой и перемещаться, благодаря концентрации в ней летучих компонентов и других веществ, понижающих температуру ее плавления. Среди них значительную роль играет  $TiO_2$  – наличие его удерживает Fe в остаточном расплаве и ведет к образованию рудной магмы, при затвердевании которой и образуются месторождения титаномагнетита (в них часто присутствует ванадий). Месторождения эти приурочены обычно к породам габбро-перидотитовой формации. Месторождения титаномагнетита довольно многочисленны и известны в разных странах: на Урале (например гора Качканар в Благодатском окр., Куса в 18 км к северу от Златоуста и др.); в Швеции – гора Тоберг; в Норвегии – Эккерзунд-Зоггендал; в Финляндии – Вэдимяки, и т.д.

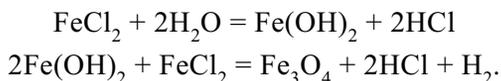
с) При отщеплении остаточного рудного расплава от *кислой магмы* такой расплав бывает *очень богат минерализаторами* (парами и газами), представляя собою нечто среднее между жидкой и газовой фазами, и по своим свойствам и характеру приближается к остаточным пегматитовым растворам. Из таких расплавов часто образуется магнетит, который и слагает иногда довольно крупные месторождения. *Рудный пегматитовый расплав*, поднимаясь в более высокие горизонты земной коры и внедряясь в ранее образовавшиеся окружающие породы, обладает большой способностью разрушения, ассимиляции и замещения. Он выделяет большое количество летучих веществ и растворов, которые дают в окружающих породах иногда значительные контактовые зоны, обогащенные магнетитом, образовавшимся за счет летучих соединений железа. В результате окончательного застывания такого рудного расплава образуются довольно сложные месторождения магнитного железняка, часть которых сложилась в результате контактного воздействия магмы на окружающие породы (см. ниже) и часть – в результате выпадения магнетита непосредственно из расплава. Месторождения этого типа довольно трудны для понимания их генезиса, и потому при объяснении его возникают нередко разногласия. Примерами подобного типа месторождений магнитного железняка могут служить: гора Благодать на сев. Урале, гора Высокая на Урале, Кирунаваара в Швеции и др.

В небольших количествах магнетит выделяется довольно часто в типичных гранитных пегматитах.

2. Выделение магнетита в *контактных зонах* под влиянием *пневматолитических и гидротермальных факторов* весьма часто, и магнетит относится к числу обычных контактовых минералов, причем иногда он скопляется здесь в огромных количествах, образуя крупные промышленные месторождения.

При интрузии магмы, богатой летучими компонентами, последние при известных условиях выделяются и проникают в окружающие породы, на-

правляясь по путям наименьшего сопротивления; в более холодные фазы процесса идет выделение минерализованных горячих вод. Эти выделения воздействуют на окружающие породы, метасоматически метаморфизируя их и создавая контактовые зоны, минералогический характер которых зависит от термодинамических условий процесса и от состава как самих выделений, так и пород, на которые они воздействуют. Среди других химических элементов, выделяющихся при этом процессе из магмы, очень часто находится и железо, иногда, по-видимому, в виде хлористых соединений. Реагируя с водой, хлористое железо дает окислы железа, которые выпадают в виде магнитного железняка.



В случае воздействия выделений, содержащих  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на известняки, образуются своеобразные контактовые силикатные породы, так называемые *скарны*, которые состоят главным образом из диопсида и граната и среди них в большем или меньшем количестве распределяется магнетит. Иногда магнетит является преобладающим образованием в контактовой зоне и почти нацело замещает первоначальную породу; однако и в этих случаях среди магнитного железняка обычно находятся в некотором количестве другие контактовые минералы. Контактные месторождения генетически связаны главным образом с глубинными породами кислой и средней магмы; это объясняется тем, что эти магмы гораздо богаче основных по содержанию воды и летучих веществ. Такого типа месторождения магнитного железняка очень многочисленны и, как пример их, можно указать гору Магнитную на южн. Урале, Тельбесское месторождение на западном склоне Кузнецкого Алатау, Абаканское месторождение на р. Абакан, впадающей в р. Енисей, в Минусинском районе и многие другие.

3. Крупные скопления магнитного железняка *связаны иногда с гнейсами и кристаллическими сланцами*. Характер образования этих скоплений не одинаков: в одних случаях они являются первично-магматическими, в других случаях – первично-контактовыми и в некоторых случаях – первично-осадочными. В первых двух случаях нельзя говорить о генезисе магнетита под влиянием динамометаморфизма, – магнетит образовался ранее при одном из условий, описанных выше, и затем, попадая в зону метаморфизма, вместе с породами, его содержащими, оказался включенным в кристаллически-слоистые горные породы того или иного состава, образовавшиеся под влиянием давления; сам магнетит при этом обычно не претерпевает изменения. В третьем случае дело обстоит иначе и магнетит образуется здесь из других железистых соединений (гематит, бурый железняк, силикаты Fe) в условиях динамометаморфизма. Иногда образование и накопление магнитного железняка среди кристаллических сланцев может быть более поздним (после формирования самих кристаллически-слоистых пород) и происходить под влиянием гидротермального метаморфизма содержащих его пород, из которых вынесены кварц и силикаты и метасоматическим замещены магнитным железняком. С кристаллически-слоистыми горными породами связаны очень крупные месторождения магнитного железняка. Среди них можно указать: месторождения Курской магнитной аномалии, месторождения на Кольском полуост-

рове (в районе Мурманска и в районе оз. Имандра) и группу месторождений Верхнего озера в Сев. Америке, которые представляют собою самые крупные железорудные месторождения в мире (образование из лимонита).

При разрушении пород, содержащих магнитный железняк, последний скопляется иногда в огромных количествах в виде песчаных отложений (так называемые *магнитные пески*); таковы пески морского побережья вдоль Ю. Америки (Чили), около устья Св. Лаврентия в Канаде, близ батумского берега Черного моря и т.п.

На земной поверхности магнитный железняк *окисляется и переходит в гематит*, который образует по магнетиту псевдоморфозы, известные под именем *мартита*. Такой процесс наблюдается очень часто и идет в природе в широких размерах. Поэтому большинство месторождений магнетита содержит обыкновенно некоторые количества гематита в форме мартита. Магнитный железняк *превращается* также в *лимонит*, однако процесс этот идет, по-видимому, в две фазы – сначала магнетит окисляется и переходит в гематит, а затем последний гидратизируется и дает гидраты окиси железа. Титаномагнетиты более устойчивы и, по-видимому, с трудом подвергаются изменению на дневной поверхности; поэтому в магнитных песках особенно часто встречается титаномагнетит.

Магнетит содержит (теоретически) 72,4% Fe и потому является одной из главных железных руд. Мировые запасы его огромны и определяются тысячами миллионов тонн.

**126.** *Якобсит* по своему составу приближается к формуле  $MnO \cdot Fe_2O_3$ . Встречается в виде мелких октаэдров или зернистых агрегатов. Уд. в. 4,75; тв. 6; цвет черный; черта красноватая. Магнитен. Встречается редко, известен в контактовом месторождении Якобсберга (Нордмаркен в Швеции). Встречаются разновидности якобсита, содержащие вместе с MnO заметное количество MgO (*магнезиальный якобсит*) и FeO (*ферроякобсит*).

*Франклинит* по своему составу приближается к формуле  $(Zn, Mn)O \cdot Fe_2O_3$ , однако иногда содержит FeO и может быть некоторое количество  $Mn_2O_3$ . Встречается иногда в виде октаэдрических кристаллов, нередко с округленными ребрами и углами, но обычно в виде зернистых агрегатов, сплошным и вкрапленным. Уд. в. 5–5,1; тв. 6–6,5; блеск металлический; цвет железно-черный, черта красновато-бурая до черной. Слегка магнитен. Встречается довольно редко, но местами образует довольно значительные скопления. В Франклин (в штате Нью-Джерсей, США) франклинит слагает в известняке самостоятельную толщу и сопровождается цинкитом, трооститом и другими цинковыми минералами; рудная залежь находится в известняке вблизи его контакта с гранитом и образовалась, по-видимому, в результате гидротермального процесса. Является рудой на цинк (до 15% Zn).

*Треворит* по своему составу приближается к формуле  $NiO \cdot Fe_2O_3$ , но содержит FeO (1,96%), MgO (0,24%),  $SiO_2$  (1,40%). Уд. вес 5,165; тв. 5; блеск металлический; цвет черный с сероватым оттенком; черта черная. Сильно магнитен. Встречается в метеоритах.

## ХРОМОШПИНЕЛИДЫ (гр. ХРОМИСТОГО ЖЕЛЕЗНЯКА)

**127.** Хромошпинелиды представляют собою производные, главным образом,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , однако последний иногда изоморфно замещается  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом образуются разности, являющиеся переходными к железо- и алюмошпинелидам. В состав хромошпинелидов входят  $\text{FeO}$  и  $\text{MgO}$ , однако  $\text{FeO}$  значительно преобладает по своему значению, и соединение состава  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (*хромит*) играет несоизмеримо бóльшую роль по сравнению с его аналогами.

*Хромит* (*хромистый железняк*) по своему составу приближается к формуле  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , однако анализы постоянно показывают присутствие в нем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , которые входят как изоморфные примеси; иногда наблюдается  $\text{TiO}_2$ , которая, вероятно, входит в состав ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ), являющегося механической примесью. В случае значительного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  выделяют особые разновидности хромита, которым дают следующие наименования:

<i>Магнезиохромит</i> , приближающийся к формуле $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$		
<i>Алюмохромит</i>	»	» $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$
<i>Хромпикотит</i>	»	» $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$
<i>Магнезиоферрихромит</i>	»	» $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$

По внешнему виду все эти разновидности не отличимы и могут быть установлены только путем полного химического анализа.

**Физические свойства.** Хромистый железняк кристаллизуется в кубической системе и иногда встречается в виде октаэдров. Однако отчетливо образованные кристаллы для хромита очень редки и он встречается обычно в виде сплошных масс зернистого сложения или вкрапленным в породы. Блеск полуметаллический, склоняющийся к жирному; цвет буровато-черный до железно-черного; черта бурая; уд. вес 4,5–4,8; тв. 5–6. Обыкновенно не магнитен, но иногда (в случае одновременного присутствия  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) обнаруживает слабые магнитные свойства.

**128. Условия генезиса и изменения.** Хромистый железняк генетически связан с ультраосновными оливиновыми породами и образуется путем непосредственного выпадения из ультраосновной магмы при ее застывании. Его месторождения приурочены к оливиновым и пироксеновым породам (дуни-там, перидотитам и др.) к серпентинам, представляющим продукты изменения этих пород. Месторождения хромистого железняка обычно представляют собою сравнительно небольших размеров штоки, залегающие среди указанных основных пород. Кроме того, хромит в небольшом количестве рассеян в виде отдельных зерен в массе этих пород (они содержат в среднем около 0,2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). При охлаждении и кристаллизации магмы хромит выделяется первым; концентрируясь, вследствие своего большого удельного веса, в определенных местах магматического бассейна, он образует скопления *сегрегационного типа*. Однако существует мнение, что хромистый железняк, подобно титаномagnetиту, может при кристаллизационной дифференциации силикатной магмы остаться в остаточном рудном расплаве и выделиться в более позднее время, образуя шпирь. Главные месторождения хромистого железняка в СССР находятся на Урале, где они известны в очень многих пунктах.

Как наиболее крупные из них можно указать месторождения на горе Сарановской (Бисертский завод), в Алапаевском округе, в Шайтанской даче на горе Верблюжке (вблизи Магнитогорска) и др. Из заграничных можно указать месторождения Канады, Новой Каледонии и Родезии в южной Африке.

Хромит *довольно устойчив* и с трудом поддается процессам изменения. В гидротермальную фазу, при превращении оливино-пироксеновых пород в серпентин, он остается неизменным, однако при этом, отчасти за счет его, образуется целый ряд хромсодержащих алюмосиликатов (уваровит, хромовый везувиан, родохром, кеммерерит и др.). Вследствие своей устойчивости хромистый железняк, при разрушении пород его содержащих, иногда накапливается в россыпях. Хромистый железняк является основной рудой на хром и потому имеет большое промышленное значение.

### ХРИЗОБЕРИЛЛ

**129.** Хризоберилл по своей химической конституции аналогичен шпинелидам и, отвечая формуле  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , является производным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; химические анализы показывают обыкновенно наличие в нем небольших количеств  $\text{FeO}$ , которая изоморфно замещает  $\text{BeO}$ , и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также иногда  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые изоморфно замещают  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

По своей кристаллической структуре хризоберилл резко отличается от шпинелидов – он кристаллизуется в ромбической системе, причем в своих формах и углах показывает большое сходство с оливином ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Рентгенометрические исследования кристаллов хризоберилла показали, что расположение атомов в них отличается от того, какое обнаружено у кристаллов шпинелидов, и оказывается совершенно аналогичным расположению атомов в оливине.

Хризоберилл иногда дает хорошо образованные кристаллы толстотабличатого, реже коротко- или длинно-призматического облика. Довольно часты двойники по (031). Иногда образуются тройники прорастания по этому же двойниковому закону, причем такой сросток по внешнему виду обнаруживает симметрию гексагональной системы.

Цвет желтый, зелено-желтый, зеленый различных оттенков. Под именем *александрита* выделяют изумрудно-зеленого цвета (от наличия  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) разновидность хризоберилла, которая обладает чрезвычайно резко выраженным трихроизмом; изумрудно-зеленый при дневном свете кристалл александрита (очень обычны тройники) просвечивает при искусственном вечернем освещении фиолетовым или красным цветом. Блеск сильный стеклянный, в изломе жирный. Под именем *цимофана* выделяют разновидность хризоберилла, обнаруживающую волнистый перебегающий отлив. Уд. вес 3,5–3,8; тв. 8,5. Хризоберилл встречается преимущественно в гранитных пегматитах, где образуется в пневматолитическую фазу вместе с бериллом и фенакитом (Бразилия, Цейлон, Мадагаскар, Изумрудные копи на Урале – александрит). Известно несколько случаев его нахождения в гранитах (Финляндия, близ Гельсингфорса; Коннектикут в США и др.).

Хризоберилл очень устойчив и потому иногда накапливается в россыпях (Бразилия, Цейлон, р. Санарка на южном Урале).

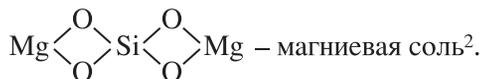
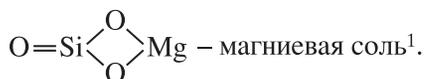
Хризоберилл, если он прозрачен и красиво окрашен, используется в ювелирном деле для вставок, как драгоценный камень. Александрит очень ценен и относится к драгоценным камням первого класса.

## ПРОСТЫЕ СИЛИКАТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

### ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

**130.** Указание Берцелиуса на кислотный характер  $\text{SiO}_2$  трудно проникало в научное сознание. Но впоследствии впали в другую крайность – все природные кремнеземистые соединения рассматривали как соли различных гипотетических поликремневых кислот.

Как уже указывалось раньше, чистые метакремневая и ортокремневая кислоты в природе не известны. Однако соли их известны, например:



Искусственно получены, но плохо изучены, кристаллические соединения Pb и Na, имеющие больше Si, чем того требуется по вышеприведенным формулам. Некоторые природные кремнеземистые соединения Pb также не отвечают формулам – мета- и ортосиликатов<sup>3</sup>.

Эти немногие тела приходится рассматривать как производные полимерного кремневого ангидрида –  $[\text{SiO}_2]^n$ , т.е. как соли гипотетических поликремневых кислот общей формулы  $\text{Si}_n \text{O}_{2n-p} (\text{OH})_{2p}$ . Все эти немногие соединения являются производными *двухосновных поликремневых кислот общей формулы*:  $\text{Si}_n \text{O}_{2n-1} (\text{OH})_2$ , где коэффициент  $n$  может достигать 30, т.е. солями знакомой уже нам *группы опалов*. Коллоидальные или аморфные разновидности солей опалов были названы *косиликатати*.

По химическому составу группа простых силикатов и продуктов присоединения к ним весьма разнообразна. В состав ее входят, главным образом, следующие элементы:

<sup>1</sup> Метасиликат Mg – энстатит.

<sup>2</sup> Ортосиликат Mg – форстерит.

<sup>3</sup> Однако характер Pb в них неясен. Так, мы имеем плюмбаты – производные  $\text{PbO}_2$ , в которых  $\text{PbO}_2$  обладает уже свойствами кислотного ангидрида и т.д.

Mg, Fe, Ca, Mn, Zn, Cu, H, Na, Cd, Be, Ni, Co (входит в ядро)

Al, Fe, Cr, Ti, Zr, K, V, B, F, Li, P (?).

Классификация простых силикатов и продуктов присоединения к ним может быть представлена в следующем виде:

А. Соли и продукты – присоединения<sup>1</sup> к ортосиликатам:

1. Средние соли гр. оливина, виллемита

2. Кислые соли<sup>2</sup> гр. сепполита и др.

3. Продукты присоединения к ортосолям гр. серпентина, палыгорскита и пр.

В. Соли и продукты присоединения к метасиликатам:

1. Средние соли сем. пироксенов и амфиболов

2. Кислые соли гр. талька

3. Продукты присоединения к метасолям гр. апофиллита

С. Соли поликремневых двухосновных кислот гр. косиликатов<sup>3</sup>.

### СОЛИ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

#### *Ортосиликаты (средние соли)*

**131.** Средние ортосиликаты представляют собою соединения типа



где  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Mg, Fe, Mn, Zn, Be (Ca, Ni, Co, Pb, Cu)}^4$ .

Можно, следовательно, сказать, что *природные средние ортосиликаты являются ортокремневыми солями элементов изоморфного ряда Mg*.

Тела эти кристаллизуются в двух системах:

1) в ромбической при преобладании Mg, Fe, Mn – гр. оливина<sup>5</sup>.

2) в тригональной при преобладании Be, Zn, отчасти Mn – гр. виллемита.

С химической точки зрения эти тела гораздо проще, чем метасиликаты. Мы здесь встречаем мало подмесей соединений другого типа (в виде изоморфных примесей или твердых растворов), между тем как количество их в метасиликатах доходит иногда до 40–50%. Среди этих соединений первенствующую роль играют ромбические ортосиликаты (гр. оливина); группа виллемита большого значения в земной коре не имеет.

<sup>1</sup> Теория строения продуктов присоединения к ортосиликатам будет дана ниже.

<sup>2</sup> Известны для Cu и Zn. Вероятно, существуют Mg и Fe-соединения. Рассматривать эти соединения мы не будем.

<sup>3</sup> Группа эта почти совсем не изучена, и мы ее оставим без рассмотрения.

<sup>4</sup> Примеси Ni, Co, Cu редки и в процентном отношении ничтожны. Однако, принимая во внимание распространенность ортосиликатов, количество этих металлов, рассеянных в оливинах и пр., очень велико.

<sup>5</sup> Минералы с содержанием  $\text{TiO}_2$ , а также две модификации ортосиликата кальция, кристаллизуются в моноклинной системе.

Название	Химический состав (растворитель)	Отношение осей $a : b : c$	Тв.	Уд. вес
1. Форстерит	$Mg_2SiO_4$	0,467 : 1 : 0,587	6–7	3,217
2. Оливин	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	0,466 : 1 : 0,586	6–7	3,2–3,54
3. Гиалосидерит	$2Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$		6–7	3,566
4. Гортнолит	$2Fe_2SiO_4 \cdot Mg_2SiO_4$		6–7	3,91
5. Фаялит	$Fe_2SiO_4$	0,458 : 1 : 0,579	6,5	4,3
6. Кнебелит	$nFe_2SiO_4 \cdot Mn_2SiO_4$		6,5	3,9–4,1
7. Тефроит	$Mn_2SiO_4$	0,462 : 1 : 0,591	6	4,1
8. Репперит	$(Fe,Mn,Mg,Zn)_2SiO_4$		6	4
9. Шеннонит	$Ca_2SiO_4$		5–6	3,28
10. Монтичеллит	$CaMgSiO_4$	0,434 : 1 : 0,576	5–5,5	3,2
11. Глаукохроит	$CaMnSiO_4$	0,441 : 1 : 0,581	6	3,41

Очень характерно отношение ортосиликатов к кислотам. Все они *очень легко разлагаются при действии*  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и других минеральных и органических кислот; кремнезем при этом выпадает *в виде студня*.

При действии на ортосиликаты *слабой* (2%) соляной кислоты, *взятой в достаточно большом количестве* (не менее 125 см<sup>3</sup> на 1 г вещества), если операция ведется при  $t^\circ$  около 100° (на водяной бане), *вся кремневая кислота полностью переходит в раствор*. Разложение большинства ортосиликатов в этих условиях происходит очень быстро, и через 1–2 часа вся навеска полностью переходит в раствор и прочно в нем удерживается – в плотно закупоренных сосудах (для предотвращения испарения) раствор и на холоду сохраняется прозрачным и не выделяет в осадок кремнекислоты в течение многих месяцев. При выпаривании раствора из него выпадает *желатинообразный осадок кремневой кислоты*. Этим ортосиликаты резко отличаются от других силикатов и, в частности, от метасиликатов, которые гораздо труднее поддаются разложению кислотами и кремнекислота которых, при частичном разложении их, в главной своей массе сразу выпадает в виде *порошкового осадка*, переходя в раствор в ничтожных, сравнительно, количествах.

### Группа оливина (перидота)

**132. Химический состав.** В группу оливина входит ряд минералов, отличающихся друг от друга как по своему химическому составу, так и по своим физическим свойствам. В таблице 5 указаны наиболее важные и обычные минералы этой группы и даны их химический состав и главные физические свойства.

Главное значение в минералах группы оливина имеют Mg, Fe, Mn, и в природе встречаются ортосиликаты, приближающиеся по своему химическому составу к формулам  $Mg_2SiO_4$ ,  $Fe_2SiO_4$  и  $Mn_2SiO_4$ . Однако в большинстве

Температура плавления в градусах	Цвет	2 <i>V</i> в град.	Показатели преломления <i>Ng, Nm, Np</i>	<i>Ng-Np</i>
1890	Бесцветный	+85	1,67; 1,651; 1,635	0,035
1310–1445	Зеленый	+90–75	1,67–1,69; 1,65–1,67; 1,63–1,65	0,035
1220–1240	”	–		
	Желто-зеленый	–70	1,803; 1,791; 1,768	0,035
1075–1100	Почти черный	–47–50	1,886; 1,877; 1,835	0,051
1065	Красный до черного	–47–65	1,79–1,88; 1,78–1,87; 1,76–1,83	0,038–0,051
1170–1200	Розово-красный	–	1,804; 1,792; 1,770	0,034
	Желто-красный	–	1,804; 1,786; 1,758	0,046
2130	Бесцветный	+64	1,746; 1,738; 1,718	0,028
1460	”	–75	1,668; 1,662; 1,650	0,0174
1200	Голубовато-зеленый	–61	1,735; 1,722; 1,686	0,049

случаев в природе известны изоморфные смеси этих соединений, которые, по-видимому, способны смешиваться во всех отношениях и давать непрерывные ряды минералов, обнаруживающих аддитивность своих свойств.

Наибольшее значение имеет ряд  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ . По-видимому, эти соединения могут давать изоморфные смеси во всех отношениях, однако  $Mg_2SiO_4$  в огромном большинстве случаев значительно преобладает над  $Fe_2SiO_4$ , и оливины, богатые магниальным компонентом, пользуются в природе гораздо большим распространением.

Под именем *форстерита* выделяют разновидность, по своему составу приближающуюся к формуле  $Mg_2SiO_4$ ; однако в нем всегда присутствуют, хотя бы в небольшом количестве,  $Fe_2SiO_4$ , содержание которого может достигать до 6,5%. При большем содержании железистого компонента минералу дают название *оливина*. В оливинах магниальный компонент также преобладает над железистым, и отношение между ними колеблется в пределах от 12  $Mg_2SiO_4 : Fe_2SiO_4$  до 3  $Mg_2SiO_4 : Fe_2SiO_4$ . Такого состава соединения и являются наиболее распространенными в природе. При дальнейшем увеличении содержания железистого компонента, выделяют разновидность под названием *гялосидерита*, состав которого приближается к формуле  $2Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$ , причем иногда количество  $Fe_2SiO_4$  превышает то, которое требуется по этой формуле. При еще большем содержании железистого компонента выделяют разновидность, которую называют *гортонолитом* – отношение компонентов в нем колеблется в пределах от  $Mg_2SiO_4 : Fe_2SiO_4$  до  $Mg_2SiO_4 : 2Fe_2SiO_4$ .

Далее в изоморфном ряду наблюдается перерыв, и члены его, в которых преобладает  $Fe_2SiO_4$ , но присутствует в достаточном количестве и  $Mg_2SiO_4$ , неизвестны. Железистый ортосиликат  $Fe_2SiO_4$  носит название *фаялита*; он нередко содержит  $Mg_2SiO_4$ , но количество последнего весьма незначительно и обычно не превосходит 3,5%. Наличие перерыва в изоморфном ряду  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  ставит вопрос об отсутствии полной смесимости ортоси-

ликатов Mg и Fe<sup>1</sup>. Все минералы этого ряда нередко содержат MnO (в разностях, богатых железистым компонентом, иногда до 4%, в оливинах, преимущественно магнезиальных, количество его обычно весьма незначительно), а также ничтожные примеси NiO и CoO.

Ряды Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> имеют гораздо меньшее значение и содержат сравнительно небольшое число минералов. Фаялит содержит иногда довольно значительное количество Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (до 4% MnO) и носит тогда название *марганцевого фаялита*. Под именем *кнебелита* выделяют смеси, в которых также преобладает Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и состав которых может быть выражен формулой  $n\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ , где  $n$  приближается к 2 или 3. Под именем *тефроита* выделяют ортосиликат, по своему составу приближающийся к формуле Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, однако он почти всегда содержит некоторое количество Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (до 4% FeO), а также Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (до 3% MgO). Марганцево-магнезиальные ортосиликаты очень немногочисленны и редки, причем в них всегда преобладает Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (количество MgO не превышает 18%); таким ортосиликатам дают название *магнезиального тефроита* или *пикротефроита*. На рис. 11 дается диаграмма (по Болдыреву) химического состава оливинов общей формулы (Mg, Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Существуют ортосиликаты, представляющие смеси Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, в которых преобладают первые два и содержание ZnO достигает 11% – им дают название *репперита* или *стирлингита*<sup>2</sup>.

Ca, по сравнению с Mg, Fe и Mn, играет в ортосиликатах ничтожно малую роль. Ортосиликат кальция Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> получен искусственно<sup>3</sup>, но в природе встречается чрезвычайно редко. Под именем *шеннонита* описан ортосиликат кальция ромбической системы, встреченный в мелилит-эвдиалитовом базальте Тасмании (Пауль, 1906 г.) и в мелилит-нефелиновом базальте Квебека (Боуэн, 1922 г.). Под именем *ларнита* описан (Тиллей, 1929 г.) α-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> моноклинной системы из контакта известняка с долеритом (Ларне, Ирландия). Хотя анализы некоторых оливинов обнаруживают наличие в них небольшого

<sup>1</sup> Это может быть связано с неустойчивостью Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в том классе, в каком обычно существует Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Необходимо иметь в виду, что изучение физических свойств членов этой группы вызывает некоторые сомнения в принадлежности всех ее членов к одному и тому же изоморфному ряду. Веские указания на отсутствие полного изоморфизма были сделаны Фадеевым: вычисленные числа для удельного веса и кристаллической формы фаялита из наблюдений для форстерита и оливина не отвечают действительности. По-видимому мы встречаемся здесь с полиморфизмом, причем форстерит и оливин принадлежат к одному ряду (α), а гортонолит и фаялит – к другому (β), хотя оба кристаллизуются в ромбической системе. Вычисленный уд. вес α-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> близок к 4,7, а для фаялита он равен 4,3. Для Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> мы имеем ясные указания на существование разностей, так как Эбельмен и Лешартье получили два разных типа Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, довольно резко различающиеся между собою по своим физическим свойствам.

<sup>2</sup> В 1928 г. Палахом, Бауэром и Берманом описан под именем *ларсенита* новый минерал, представляющий собою ромбический ортосиликат состава PbZnSiO<sub>4</sub>, в котором PbO – 56,66% и ZnO – 22,74%. Одновременно под именем *кальцио ларсенита* описывается минерал состава (Pb, Ca) ZnSiO<sub>4</sub>, где Pb : Ca = 1 : 1.

<sup>3</sup> Он известен в трех модификациях: α-, β- и γ-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. α-ортосиликат устойчив от 1410° до  $t^\circ$  плавления 2130°, кристаллизуется в моноклинной системе; при 1410° он обратимо превращается в β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, который кристаллизуется в ромбической системе; при 675° последний обратимо превращается в γ-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, стабильный при низких температурах и кристаллизующийся в моноклинной системе. Ортосиликат Ca очень неустойчив при действии кислот и других солей и легко ими разлагается.

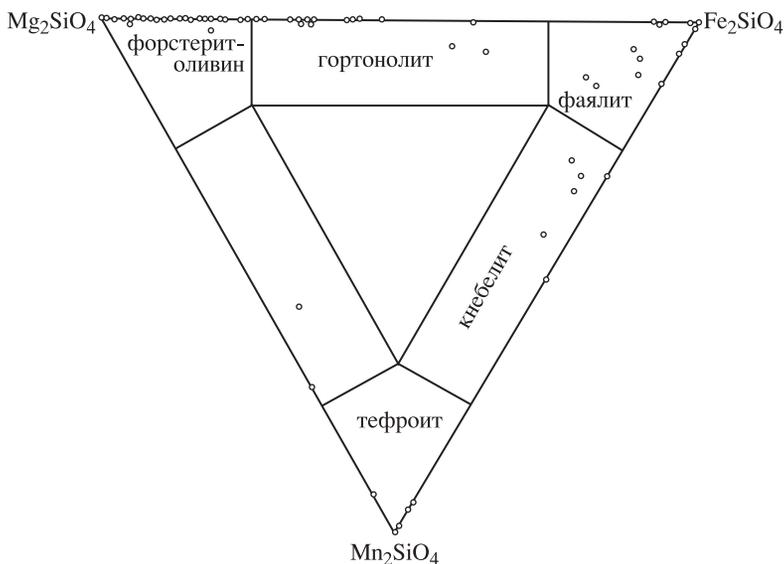


Рис. 11. Диаграмма химического состава минералов группы оливина

количества CaO, однако  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  не дает изоморфных смесей с  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ . В природе известны ортосиликаты, представляющие собой *двойные соли* состава  $\text{CaMgSiO}_4$ ,  $\text{CaMnSiO}_4$  и  $\text{CaFeSiO}_4$ , которые между собою способны, по-видимому, давать изоморфные смеси во всех отношениях. Минерал, по составу приближающийся к формуле  $\text{CaMgSiO}_4$ , носит название *монтчеллита*; в нем анализы почти всегда обнаруживают наличие FeO (до 5%) и MnO (до 1,5%); минерал редкий. Ортосипикат, приближающийся по составу к формуле  $\text{CaMnSiO}_4$ , носит название *глаукохроита*; минерал очень редкий.

Наконец, Ларсеном в 1921 г. описан под именем *мервинита* ортосиликат, представляющий собою двойную соль состава  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ <sup>1</sup>.

Иногда в оливинах обнаруживается наличие  $\text{TiO}_2$ , содержание которой в отдельных случаях доходит до 6%. Такие разности оливина носят название *титаноливина*. При значительном содержании  $\text{TiO}_2$ , в минерале содержится обычно некоторое количество  $\text{H}_2\text{O}$  (до 2,5%); и при этом он кристаллизуется в моноклинной системе, поэтому титаноливины относят обычно к клиногумиту (продукт присоединяется к солям ортокремневой кислоты, см. ниже).

Некоторые оливины содержат изредка следы солей  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , а также небольшое количество F. Наконец, наблюдаются подмеси (до нескольких процентов) неизвестных алюмо-ферри- и хромосиликатов<sup>2</sup>.

Минералы этой группы довольно быстро изменяются на земной поверхности, сохраняя свою структуру более или менее неизменной. При анали-

<sup>1</sup> Минерал, приближающийся по своему составу к формуле  $\text{CaFeSiO}_4$ , в природе не известен и встречается лишь как изоморфная примесь к монтчеллиту; однако он был обнаружен в некоторых шлаках.

<sup>2</sup> Во всяком случае анализ констатирует иногда присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

зах надо постоянно принимать во внимание это начинающееся разложение, совершающееся без нарушения кристаллической структуры и однородности кристалла. Главное изменение заключается в *поглощении небольшого количества воды*, которая как бы растворяется в массе силиката, не нарушая его однородности и слабо меняя его свойства. Это процесс, общий для силикатов, – на земной поверхности силикаты и алюмосиликаты при своем распаде поглощают этим путем огромное количество  $H_2O$ .

Другим процессом изменения, без видимого нарушения кристаллической структуры, является поглощение кислорода разностями, богатыми солями закиси железа. Процесс этот также совершается вначале без нарушения однородности кристалла, с слабым изменением оптических свойств<sup>1</sup>. Через некоторое время начинается видное под микроскопом выделение гидратов окиси железа или водных феррисиликатов, вследствие чего свойства и состав этих тел резко меняются.

*Рентгенометрическое изучение силикатов* показало, что во всех изученных структурах каждый атом Si находится в центре тетраэдра, четыре вершины которого заняты атомами O. Расстояние между центрами атомов Si–O равно, приблизительно 1,62 Å, а расстояние между O–O равно, приблизительно, 2,6 Å. Эти кремнекислородные тетраэдры существуют в силикатах или изолированно, или сочленяются друг с другом, имея один, два или три атома O общими.

Ортосиликаты характеризуются кристалло-химической структурой, в которой никакие два кремнекислородные тетраэдра не обладают общими атомами O и все кремнекислородные тетраэдры являются *изолированными*. Связь между тетраэдрами в общую решетку осуществляется исключительно через посредство атомов металлов, входящих в состав ортосиликатов.

**133. Физические свойства.** Все минералы группы оливина кристаллизуются в ромбической системе и изредка встречаются в хорошо образованных кристаллах, довольно богатых простыми формами (простых форм для оливина известно около 30). Обыкновенно преобладают кристаллы пластинчатого облика с сильным развитием (010) или (100). Для оливина заметно преобладание того или иного пинакоида, в зависимости от условий его образования. Так, кристаллы с сильным развитием (010) наблюдаются в основных плутонических и вулканических породах; кристаллы таблитчатые по (100) преобладают среди оливинов областей развития кристаллических сланцев.

Фаялит в природе редко встречается в кристаллах; только иногда он наблюдается в вытянутых, волосовидных кристаллах, образованных сублимацией (*брейслакит*). В длинных вытянутых по оси Z кристаллах (в микролитах) оливин находится в базальтовых породах. Оливин нередко встречается в форме микролитов и кристаллических скелетов в лавах, причем размеры этих микролитов едва достигают десятых долей микрона. Однако необходимо подчеркнуть, что минералы группы оливина редко дают отчетливо образованные кристаллы и встречаются обычно в виде отдельных бесформенных зерен или в зернистых, и притом часто в крупнозернистых массах.

---

<sup>1</sup> То же самое мы наблюдаем для метасиликатов, алюмо- и феррисиликатов, фосфатов закиси Fe и пр.

Блеск оливинов стеклянный. Цвет разнообразный и зависит от химического состава (см. таблицу 5); разности, богатые  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , сильно плеохроичны. Прозрачные разности оливина называются *хризолитом*, который является драгоценным камнем.

**134. Условия генезиса и месторождения.** Из минералов этой группы наиболее распространен оливин –  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , затем форстерит –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и фаялит –  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Условия их генезиса весьма определены и могут быть сведены к следующим типам:

- 1) *магматические выделения* (плутонические и вулканические породы):
  - а) ультраосновные породы (дуниты, лерцолиты и др.),
  - б) выделения в основных породах;
- 2) выделения на контактах с магматическими породами;
- 3) сублимация;
- 4) выделения в метаморфических породах.

Таким образом мы видим, что *минералы группы оливина характерны для глубоких слоев земной коры* (генезис их связан с высокой  $t^\circ$  или высоким давлением).

1. В огромных количествах оливин выпадает в различных *ультраосновных плутонических и вулканических породах*<sup>1</sup>. Нередко горные породы и образующие ими массивы состоят почти нацело из оливина (до 95–99%). Так, дунит состоит главным образом из оливина (Н. Зеландия, гора Дун – на протяжении 120 км, Урал, С. Каролина и т.д.), лерцолит – из оливина, диаллага и энстатита (окрестности озера Лерц в Пиренеях и др.), верлит – из оливина и диаллага и т.д. Большинство таких пород является наиболее основными продуктами дифференциации расплавленной силикатной магмы определенных петрографических провинций. Кроме того, оливин входит в огромном количестве в различные массивные горные породы другого типа – базальты, эклогиты, габбро, нориты и т.д.

В основных породах оливин является одной из самых *древних* составных частей и выкристаллизовывается *раньше* большинства составляющих их минералов, например раньше метакремнекислых солей. Иногда в базальтах и мелафирах он образует особые скопления – «оливиновые бомбы», которые представляют собою первичные выделения этих вулканических пород в глубоких слоях земной коры до выхода их на земную поверхность. Эти бомбы образуют неправильные зернистые скопления оливина, размерами от нескольких миллиметров до нескольких кубических метров в объеме (окрестности Марбурга, Висбадена и др.). Как эти «бомбы», так и отдельные кристаллы оливина очень часто оказываются изъеденными новыми процессами разложения, вследствие наступивших после их образования неблагоприятных условий для их устойчивости. Вследствие такого первичного своего выделения оливин встречается очень часто в *вулканическом пепле* – в поднятой газами верхней шлаковой корке застывающей расплавленной лавы. В пепле Везувия, Этны, вулканов Оверни и др. кристаллы и осколки кристаллов оливина попадают в огромных количествах.

2. *Контактный тип месторождений* ортосиликатов относится почти исключительно к тефроиту, форстериту и монтичеллиту. Редко они образуют

---

<sup>1</sup> Главная масса оливина сосредоточена в плутонических породах.

при этом сплошные скопления, а обыкновенно рассеяны в виде зерен и отдельных кристаллов в массе породы. Примером подобного рода месторождений могут служить окрестности Везувия. Силикатовая магма, поднимаясь из земных глубин, прорвала слои третичных доломитизированных известняков; вследствие выделения из магмы  $\text{SiO}_2$  и воздействия ее на окружающие доломитизированные известняки шла реакция, в результате которой происходило образование монтчеллита.

3. *Сублимация.* Этот тип образования ортосиликатов характерен для фаялита. Весьма вероятно, что образование его в данном случае явилось следствием реакции летучего  $\text{FeCl}_2$  с какими-нибудь кремнеземистыми соединениями. К этому типу генезиса фаялита относятся находения его в пустотах обсидиана в Иеллоустонском парке, в блоках Монте-Соммы и т.д. Пневматолитическое происхождение приписывают и некоторым гортонолитам.

4. Оливин встречается также в *областях развития гнейсов и кристаллических сланцев.* Иногда встречаются целые слои пород, состоящих почти сплошь из оливина, так называемые перидотиты, из оливина с авгитом – пикриты, палеопикриты и т.п. В других случаях в породах такого типа находятся включения отдельных зерен и кристаллов оливина или небольшие их скопления (например в окрестностях Сысертского и Кыштымского заводов на Урале, где в тальковом сланце встречается так называемый *глинкит* – оливин, содержащий до 17%  $\text{FeO}$ ). В большинстве случаев это те же магматические древние оливиновые породы, только подвергшиеся процессам метаморфизации. Особенности процесса метаморфизации оставляют свои следы на некоторых физических свойствах подобных оливинов. Так например кристаллическая форма оливинов метаморфических пород имеет некоторые отличия.

Однако приходится допустить, что не всегда оливины метаморфических пород имеют такую, сравнительно простую историю. Ряд данных заставляет допускать то положение, что оливины не только могут «находиться» в метаморфических породах, но и в них «образовываться». По-видимому,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgCO}_3$ , в условиях среды метаморфических областей, способны соединяться друг с другом с образованием оливина.

Весьма часто оливин находится в метеоритах.

**135. Изменение.** Образуюсь при высокой  $t^\circ$  или при большом давлении, минералы этой группы, попадая в иные физико-химические условия существования и подвергаясь воздействию некоторых реагентов, оказываются очень неустойчивыми и легко поддаются процессам метаморфизации.

Выделившись при условиях столь отличных от условий, которые господствуют на земной поверхности, они подвергаются здесь очень быстро различным изменениям. Вполне очевидно, что неустойчивость на земной поверхности таких распространенных соединений дает начало процессам выветривания огромного масштаба.

Наиболее важно распадение самого распространенного минерала этой группы – оливина. Обычный процесс изменения оливина на земной поверхности происходит под влиянием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ . Процесс этот весьма обычен и

может быть выражен следующей схемой:



III. Изоморфная подмесь Mn выделяется в конце концов в форме  $\text{MnO}_2$ .

IV. Изоморфная подмесь Co выделяется в конце концов в форме асболонов и т.д.

Переход оливина в серпентин иногда связан с образованием менее богатых водою неустойчивых соединений, например *вилларсита*<sup>3</sup>.

Нередко оливин начинает изменяться раньше всех других составных частей базальтов, мелафиров и т.п. В этом случае в кристаллах оливина можно проследить отложение серпентина по трещинам.

Превращение оливинов в серпентин происходит также и в более глубоких зонах земной коры, под влиянием воздействия на них горячих вод в гидротермальную фазу постмагматических процессов (см. ниже – генезис серпентина).

Процесс метаморфизации оливина связан с поглощением большого количества воды<sup>4</sup>. Происшедшие из них серпентины занимают нередко площади в десятки и сотни квадратных километров (Урал, Канада, США и пр.).

Надо отметить, что изучение этих реакций указывает на большую неустойчивость  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  по сравнению с  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; при условиях, господствующих на земной поверхности, Fe совершенно не может оставаться в форме ортокремневых солей и их производных. Чем беднее оливины  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , тем они более устойчивы на земной поверхности. При значительном количестве Fe из оливинов образуются разнообразные, мало изученные феррисиликаты (*боулингит* и др.), может быть близкие к хлоритам, в конце концов, также переходящие в лимонит.

В природе наблюдаются и более сложные изменения оливинов – переход их в роговую обманку. Переход этот, по-видимому, связан с поглощением кальциевого силиката, главным образом при одновременном разложении полевого шпата, например в оливиновых диабазах на северном, берегу Онежского озера и т.д.

Таким образом история оливина – самого важного и распространенного ортосиликата – может быть представлена в общих чертах следующей схемой:

1) интрузия основных магм;

<sup>1</sup> Разнообразные основные карбонаты магния. Иногда гидраты (брусит и немалит).

<sup>2</sup> Переход в карбонаты Ni не наблюдается.

<sup>3</sup> В вилларсите 4,5–6%  $\text{H}_2\text{O}$ , в серпентине около 13%.

<sup>4</sup> Количество воды, заключенной в серпентинах, соизмеримо с массой воды океанов.

- 2) охлаждение, кристаллизация и выделение оливина;
- 3) поглощение  $H_2O$ , окисление  $Fe^{II}$  в  $Fe^{III}$ , распадение;
- 4) образование серпентинов, феррисиликатов;
- 5) конечный переход этих соединений в  $SiO_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $MnO_2$  и соответственные другие соединения.

### Группа виллемита

**136.** По сравнению с ромбическими тригональные ортосиликаты играют в природе незначительную роль. Имеют некоторое значение лишь три минерала – виллемит  $Zn_2SiO_4$ , троостит  $(Zn, Mn)_2SiO_4$  и фенакит  $Be_2SiO_4$ .

*Виллемит* по своему химическому составу близко отвечает формуле  $Zn_2SiO_4$  (около 73%  $ZnO$  и 27%  $SiO_2$ ), однако обычно содержит некоторое количество  $MnO$  и  $FeO$ . Кристаллизуется в ромбоэдрическом классе тригональной системы ( $C, L^3$ ), но кристаллы встречаются мелкие и не часто; обыкновенно наблюдается в сплошном виде, в тонкозернистых агрегатах и в натечных формах. Уд. вес 3,9–4,2; тв. 5,5; блеск слабый жирный; цвет белый, желтый, бурый или красный, иногда зеленый. Виллемит образуется в верхних частях некоторых рудников, входя в состав *галмея* (вместе с смитсоном –  $ZnCO_3$ , каламином –  $Zn_2H_2SiO_5$  и пр.), продукта изменения цинковой обманки.

*Троостит* представляет собою изоморфную смесь цинкового и марганцевого ортосиликатов, и состав его может быть выражен формулой  $(Zn, Mn)_2SiO_4$ , причем цинковый компонент всегда значительно преобладает. Содержание  $MnO$ , согласно произведенным анализам, колеблется от 3,7 до 12,99%; кроме того, обычно присутствует некоторое количество  $FeO$  и  $MgO$ . Троостит кристаллизуется также в ромбоэдрическом классе тригональной системы и иногда образует довольно крупные кристаллы, но чаще встречается в сплошном виде, или образует зернистые агрегаты. Уд. в. 4–4,1; тв. 5,5; блеск стеклянный, но иногда жирный или металлоидный; цвет спаржево-зеленый, желтый, серый или красновато-бурый. Встречается иногда вместе с франклинитом, как минерал контакта (в Стерлинге и Спарте в Нью-Джерси был найден вместе с франклинитом и цинкитом в таких больших количествах, что использовался как цинковая руда).

*Фенакит* – редкий минерал, по своему химическому составу довольно точно отвечающий формуле  $Be_2SiO_4$ ; химические анализы показывают наличие в нем лишь незначительных примесей  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$ . Отличается от остальных ортосиликатов тем, что кислоты на него почти не действуют. Фенакит кристаллизуется в ромбоэдрическом классе тригональной системы и часто встречается в хорошо образованных кристаллах, богатых простыми формами; довольно обычны двойники прорастания. Уд. вес 2,96–3,0; тв. 7,5–8; блеск стеклянный, склоняющийся к алмазовидному. Бесцветен, но иногда бывает окрашен в желтовато-белый или винно-желтый цвет, реже в розовый. Фенакит представляет собою характерный минерал пегматитовых жил, где встречается совместно с бериллом, хризобериллом, топазом и др. (Изумрудные копи на Урале, Ильменские горы).

## Продукты присоединения к ортокремневым солям

### Введение

137. Остановимся несколько подробнее на особенностях и свойствах продуктов присоединения к ортосиликатам, так как общий характер закономерностей в структуре этой группы соединений сохраняет свое значение и по отношению ко всем остальным «продуктам присоединения» к ядрам иного строения (например к каолиновым).

Ортокремнекислые соли чрезвычайно легко подвергаются изменению как на земной поверхности или в областях метаморфизма, так и искусственным путем. Это изменение сказывается, главным образом, в присоединении к частице ортокремнекислой соли различных групп атомов – получаются соединения, общая формула которых:



где  $n = 1, 2, 3, \dots, 8$ ;  $q = 1$  или  $2$ ; А – посторонняя группа элементов, вошедших в состав данной соли. Эти сложные соединения сохраняют все основные черты ортокремневого ядра [тетраэдрические группировки  $(\text{SiO}_4)^{-4}$ ], т.е. присоединение группы элементов А не нарушает общего характера физико-химической структуры ортокремневого ядра, остающейся основным ядром соединения. Группа А во всех продуктах присоединения играет как бы подчиненную роль; доминирующее значение, набрасывающее отпечаток на общий характер комплекса физико-химических свойств данного продукта присоединения, имеет его ядро. Можно вообще сказать, что общий характер свойств продуктов присоединения не зависит от свойств группы А, а находится в тесной связи со свойствами основного ядра.

Вместе с тем, все продукты присоединения к одному и тому же ядру представляют один естественный ряд и тесно связаны между собою легкими превращениями друг в друга.

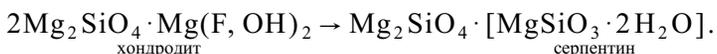
Так, для продуктов присоединения к ортосиликатам путем простых реакций отщепления (например иногда при нагревании), происходит отпадение частицы А и продукты легко возвращаются к исходной ортокремневого соли; действие некоторых веществ (например воды) приводит их к тем же продуктам, в которые переходят и чистые ортокремневого соли, и т.п. Отношение этих сложных тел к кислотам, к некоторым реакциям двойных разложений иногда аналогично с отношением ортокремневого солей. Так, многие продукты присоединения к ортосиликатам легко разлагаются HCl, HNO<sub>3</sub> и пр. причем часто SiO<sub>2</sub> выделяется в форме студня, что, как мы знаем, типично для всех чистых ортосиликатов и пр.

В то же самое время далеко не безразлично, какая группа элементов – А – присоединяется к ортокремневному ядру и сколько элементов входит в состав группы А. Эта группа А имеет состав: H<sub>2</sub>O, R(OH)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>O, RCl<sub>2</sub>, RI<sub>2</sub>, RBr<sub>2</sub>, RF<sub>2</sub>, RS, силикаты, алюмосиликаты и т.д. Никогда *не наблюдается*, чтобы на одну частицу ортокремнекислой соли приходилось *больше двух* таких частиц, составляющих группу А; обыкновенно приходится одна частица, изредка две. С другой стороны, мы очень часто наблюдаем, что несколько (до 8) частиц ортокремнекислой соли приходится на одну частицу А. Это указывает на

сложность (большую величину) твердой частицы ортокремневого ядра, являющуюся иногда конденсированным продуктом.

**138.** Продукты присоединения нельзя считать простыми молекулярными соединениями ортокремневой соли и соединения А. Правда, свойства ортокремневой соли в них выражены резко, но группа элементов А совершенно потеряла свои свойства и, очевидно, находится в соединении не в той форме, в какой она выражена в результате анализа, после выделения  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_2\text{SiO}_4$ . Так например, в соединении  $(\text{MgFe})_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$  (серпентин), представляющем, как мы увидим далее, продукт присоединения к ортокремневному ядру сложной частицы метасиликата и элементов воды  $2\text{H}_2\text{O}$  (т.е. А) выделяется только при красном калении, т.е., очевидно, элементы Н и О входят в состав серпентина не в форме  $\text{H}_2\text{O}$ . Еще резче это явление выражено для соединений, в которых А является алюмосиликатом.

С другой стороны, несомненно, что элементы группы А не входят в ортокремневое ядро, так как известны многочисленные реакции, при которых отдельные тела группы А могут легко замещать друг друга без разрушения основного соединения. Например известны переходы:

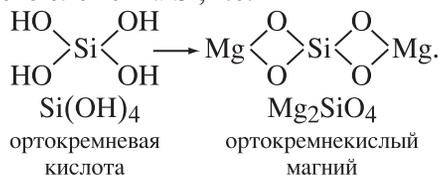


Эти своеобразные реакции, аналогичные реакциям разложения двойных солей, как бы указывают, что элементы группы А находятся в боковой цепи ортокремневого ядра.

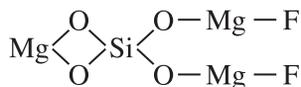
В природе наблюдаются продукты присоединения только к ортокремневым солям (средним и кислым) изоморфного ряда магния, т.е. Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Ca ...

**139.** Химический состав этих минералов может быть очень наглядно выражен в структурных формулах, которые иногда ясно передают особенности их химического характера.

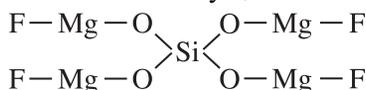
Ортокремневая кислота и ее соли представляют продукты полного насыщения четырехатомного элемента Si, т.е.



Следовательно новые группы элементов – А – не могут присоединиться к Si, а входят в боковую цепь, присоединяются к металлам, заменяющим Н гидроксильных групп. Например формула пролектита –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$  с этой точки зрения будет такова:

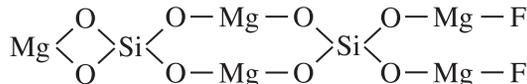


Очевидно, теоретически возможно существование:



т.е.  $Mg_2SiO_4 \cdot 2MgF_2$ , но уже существование соединений  $Mg_2SiO_4 \cdot qMgF_2$  (где  $q > 2$ ) невозможно по этой теории, и, действительно, такие соединения неизвестны.

Ортокремневые частицы очень легко могут соединяться между собою (давая конденсированные ядра), сохраняя неизменным одно и то же количество групп А – одну или две (и только). Так например для  $2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$  будем иметь:



Очевидно, этим путем, аналогично опалам, могут входить  $n$  частиц  $Mg_2SiO_4$ , соединяющихся (в форме цепи) с одной или двумя частицами А, т.е. возможны соединения только  $nMg_2SiO_4 \cdot A$  и  $nMg_2SiO_4 \cdot 2A$ <sup>1</sup>.

Из этих формул ясны реакции взаимного обмена элементов, входящих в А без нарушения структуры ядра, и все другие химические свойства этих соединений, раньше указанные.

**140.** Все эти соединения известны только в твердом состоянии, т.е. в кристаллических решетках. В этом они аналогичны так называемым молекулярным соединениям. Понятно, что при таком строении этих тел могут наблюдаться большие сходства их кристаллической структуры со структурой ортокремневых солей; к сожалению, огромное большинство этих соединений плохо кристаллизуется. Очень характерна частая окрашенность продуктов присоединения.

Можно различать эти соединения:

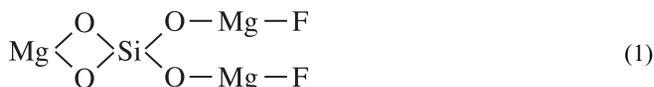
- 1) по характеру ортокремневого ядра и
- 2) по характеру группы А.

В таблице 6 приводятся имеющиеся здесь группы минералов.

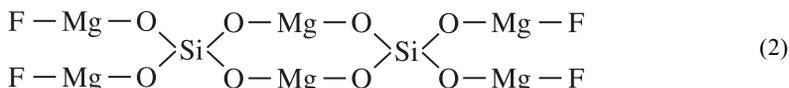
### Группа серпентина

**141.** Эта наиболее важная группа включает ряд весьма распространенных соединений, представляющих собою богатые водою продукты метаморфизма различных магнезиальных силикатов, образующихся иногда в огромных количествах в земной коре из пород, богатых оливином, энстатитом, диопсидом и т.п. Сюда относятся несколько минералов, отчасти плохо изученных. Наибольшее значение и распространение имеет *серпентин* (*змеевик*).

<sup>1</sup> Решить, какую из двух возможных форм мы имеем среди данных соединений, мы не всегда можем. Форма  $R_2SiO_4 \cdot A$  имеет асимметрическую структуру, например:



а форма  $2R_2SiO_4 \cdot 2A$  – симметрическую:



Очевидно, процентный состав обоих изомеров (1) и (2) совершенно один и тот же. По-видимому, среди природных соединений мы имеем представителей обоих изомерных рядов, судя но очень различному отношению этих тел к кислотам.

Основное ядро	Группа А	Название группы
Ортосиликат:	$MgSiO_3 \cdot H_2O$	1. Гр. серпентина
I. (Mg, Fe), (OH) <sub>2</sub> ?	$MgF_2, 2MgF_2, Mg(OH)_2$	2. » хондродита
	$H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 5H_2O$	3. » палыгорскита
II. Ca	$CaAl_2SiO_6$	4. » мелилита
	$CaAl_2Si_2O_8$	5. » геленита
III (Ni, Mg)	$H_2O, Ni(OH)_2, H_2SiO_3$	6. » нумейта (гарньерита)
IV. Cu	$H_2O, Aq$	7. » хризоколы
V. Zn	$H_2O$	8. » каламина
VI. Mn	$MnS, MnCl_2, H_2O$ и т.д.	9. » гельвина <sup>1</sup>
VII. Fe	$H_2O, CaFe_2Si_2O_8$	10. » ильвайта

<sup>1</sup> Эта группа (богатая иногда железным, бериллиевым и цинковым ортокремневыми ядрами) включает ряд редких минералов (гельвин, фриделит, пиросмалит, даналит, лейкофеницит и т.д.), которые не играют почти никакой роли в химии земной коры.

**Химический состав.** Химические анализы серпентинов позволяют вывести для них следующую эмпирическую формулу:



Однако, согласно анализам, серпентины почти всегда содержат, кроме  $H_2O$ ,  $MgO$  и  $SiO_2$ , еще целый ряд других окислов. Прежде всего необходимо отметить наличие в серпентинах  $FeO$  (до 3% и более). Закись железа в главной своей части входит в состав серпентинов, изоморфно замещая в них  $MgO$ ; серпентины, образуясь из оливинов общей формулы  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ , удерживают в своем ядре некоторое количество  $FeO$ , и потому для них лучше давать эмпирическую формулу более общего вида:



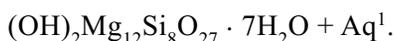
Такое же положение, по-видимому, занимают в серпентинах встречающиеся в них иногда в незначительных количествах  $MnO$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ <sup>1</sup>. Иногда в серпентинах обнаруживается небольшое количество  $CaO$ , которая, по-видимому, входит в состав посторонних примесей (карбонат или какой-либо силикат из группы пироксенов). Такое же положение занимают обнаруживаемые часто при анализах  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  и  $Al_2O_3$ ; первые два входят в состав шпинелидов (магнетит и хромит), часто находящихся в виде примеси в серпентинах, а  $Al_2O_3$  входит в состав некоторой примеси алюмосиликатов (быть может из группы хлоритов).

Количество воды в серпентинах, определяемое анализами, обычно довольно близко к количеству, которое вычисляется из вышеприведенной фор-

<sup>1</sup> В отдельных редких случаях содержание этих окислов достигает довольно значительных размеров: так, известно содержание  $MnO = 7,77\%$ ,  $ZnO = 3,90\%$  и  $NiO = 2,83\%$ . В случаях значительного содержания в серпентинах  $NiO$ , они являются рудой на никель. Существуют особые минеральные виды, являющиеся аналогами серпентина, содержащими в значительном количестве  $NiO$ , формула которых может быть выражена –  $H_4(Ni, Mg)_3Si_2O_9$ ; сюда относятся: *непутит* ( $NiO$  до 50%,  $MgO$  до 3%), *ревдинскит* ( $NiO$  до 19%,  $MgO$  до 12%,  $FeO$  до 12%) и др.

мулы серпентина (13,04%), однако в некоторых случаях наблюдаются довольно заметные колебания (от 10 до 15%).

Характер воды явно отличен от воды кислых солей. Возможно, что часть ее входит в ядро. С помощью термического анализа (кривые нагревания и кривые обезвоживания) Ф.В. Сыромятников (1934 г.) установил, что в серпентинах присутствует вода разного характера. Сравнительно небольшая часть воды выделяется при температуре около 100°. Эта вода гигроскопическая (адсорбционная). Главная масса воды выделяется при 530°, причем рентгенограммы не обнаружили изменения структуры обезвоженного серпентина. При 600° выделяется оставшаяся вода, и при этом структура серпентина изменяется. Расчет показал, что на 4 молекулы  $H_4Mg_3Si_2O_9$  при 530° выделяется 7 молекул  $H_2O$  и при 600° выделяется 1 молекула воды. На основании этого Сыромятников считает, что эта одна молекула воды является водой конституционной и входит в состав решетки серпентина, тогда как остальные семь молекул, подобно цеолитной воде, заполняют свободные промежутки в решетке; отсюда он выводит такую формулу для серпентина:



Выведем теперь, на основании химического характера серпентина, его генезиса, разложения и других данных, структурную формулу этого представителя семейства продуктов присоединения к ортосиликатам.

Во-первых, наблюдения показывают, что серпентины в природе легко образуются из оливина и энстатита, т.е. из  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  и  $(Mg, Fe)SiO_3$ . Породы, содержащие оливин и энстатит (лерцолиты, гарцбургиты и др.), целиком переходят в серпентин. В природе наблюдается и обратное явление – переход серпентина в оливин (перидот).

Реакция таким образом обратима:



Направление хода данной реакции зависит от физико-химических условий окружающей среды.

Во-вторых, некоторые экспериментальные данные проливают свет на химическую структуру серпентина. Так например чрезвычайно характерна реакция разложения серпентина при нагревании. Серпентин при этом распадается по уравнению:



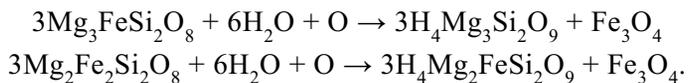
<sup>1</sup> На кривой нагревания серпентина Сыромятниковым установлен экзотермический скачок, который следует непосредственно за серпентиновой остановкой (600°), или он совершенно отчетливо отделен небольшим промежутком уже установившегося после выделения  $H_2O$  теплового режима. Рентгенограммы асбеста, длительно прокаленного при 600°, обнаруживают явное изменение структуры. По-видимому, после удаления  $H_2O$  получается соединение  $Mg_3Si_2O_7$ , в известной мере аналогичное  $Al_2Si_2O_7$  (метанакрит, получающийся при прокаливании каолина). При распаде  $Mg_3Si_2O_7$  выделяется тепло, что указывает также на некоторую аналогию с  $Al_2Si_2O_7$ , который при нагревании до 930° распадается также с выделением тепла. Таким образом серпентин аналогично каолину образуется, по-видимому, с поглощением тепла.



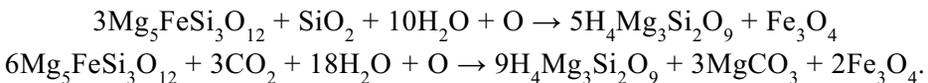
**143. Условия образования.** Соединения эти образуются в природе различным путем. В огромном большинстве случаев серпентин является продуктом изменения различных силикатов (главным образом оливина и пироксенов) под влиянием воды. Значительно реже серпентины имеют первичное происхождение; в этом случае они выделяются или из растворов, или (очень редко) в последние стадии застывания магмы в присутствии нагретых или перегретых паров воды. Таким образом схема процессов образования серпентинов такова:

- 1) метаморфизация оливинов и пироксенов;
- 2) водные растворы верхней метаморфической оболочки;
- 3) последние стадии магматических процессов.

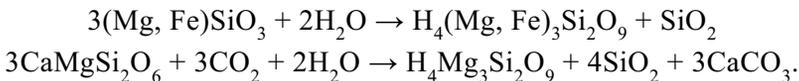
1. Серпентин нередко образует колоссальные скопления, слагая горную породу (серпентинит, змеевик), образовавшуюся из ультраосновных пород, состоящих по преимуществу из оливина и пироксенов (дуниты, перидодиты, гарцбургиты, пироксениты и т.д.). Превращение оливина и пироксенов в серпентин происходит, главным образом, под влиянием воздействия воды. Грахам (1917 г.), изучая серпентинитовый массив Квебека в С. Америке, пришел к заключению, что это превращение под влиянием одной гидратации может происходить лишь при условии достаточного содержания в оливине железа. Оливин, в котором отношение Mg и Fe равно или меньше трех, может превратиться в серпентин по следующим реакциям:



В случаях, когда оливин содержит меньшее количество Fe, превращение его в серпентин возможно лишь при участии в процессе  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CO}_2$ ; тогда процесс серпентинизации оливина можно выразить следующими реакциями:



Ромбический магнезиально-железистый пироксен (энстатит) может перейти в серпентин при действии одной воды, тогда как моноклинный известково-магнезиальный пироксен (диопсид) серпентинизируется при участии в процессе  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ :



Таким образом, в большинстве случаев для серпентинизации оливинов и пироксенов, помимо главного реагента – воды, необходимо присутствие других реагентов – кремнекислоты или углекислоты; процесс этот в природе протекает в широких масштабах под влиянием воды, содержащей в растворе  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CO}_2$ , а также кислород в какой-то форме, способной произвести частично окисление FeO в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Серпентинизация оливиновых и пироксеновых

---

группы: в одну входит плотный серпентин и хризотил, являющиеся пироксеновыми силикатами типа энстатита, представителем другой группы служит антигорит – соединение, химически подобное антофиллиту, минералу из группы амфиболов.

пород сопровождается значительным увеличением их объема (около 30%) и образованием побочных продуктов – магнитного железняка и карбонатов (кальцита и магнезита); изучение серпентинитовых массивов подтверждает это и устанавливает постоянное содержание в них зерен магнетита, рассеянных в массе серпентина, а также карбонатов.

Воды, вызвавшие серпентинизацию ультраосновных пород, могут быть поверхностными (атмосферными) или водами магматического происхождения. В настоящее время большинство исследователей считает, что образование серпентинитовых массивов необходимо объяснять воздействием подземных глубинных вод и отнести их возникновение за счет *постмагматических термальных процессов*. За это говорит ряд обстоятельств: серпентинизация ультраосновных пород наблюдается часто на очень больших глубинах, куда проникновение атмосферных агентов трудно допустить; серпентинизация в более глубоких зонах нередко оказывается более полной, чем в поверхностных зонах того же месторождения; плотное сложение серпентинитов тоже противоречит образованию их в результате процессов выветривания – в этом случае следовало бы ожидать их раздробления и превращения в дресву, что, действительно, и наблюдается в случаях несомненного выветривания ультраосновных пород.

Вопрос о происхождении глубинных вод, вызвавших серпентинизацию ультраосновных пород, не вполне выяснен и вызывает разногласия. Большинство исследователей связывает эти воды с кислыми интрузиями, более молодыми относительно ультраосновных пород, подвергшихся серпентинизации. Основанием для этого служат: нахождение в непосредственной близости от серпентинизированных участков ультраосновных пород массивов более молодых кислых пород; приуроченность наиболее сильно серпентинизированных полос к зонам разломов и трещин, по которым могли циркулировать горячие растворы, выделявшиеся из более молодого кислого интрузива; нахождение среди серпентинитов парагенетически связанной с ними ассоциации минералов, генезис которых необходимо связывать с выделениями из кислой магмы (везувиан, гранат и др.). Однако некоторые исследователи считают, что источник воды, вызвавшей серпентинизацию, лежит в самой магме ультраосновных пород, и что серпентинизация ультраосновных пород происходит в результате аутометаморфизма их в последние стадии остывания, когда из глубин магматического очага в них внедряются огромные количества поднимающихся вверх горячих растворов. Оба эти взгляда имеют за собой достаточные основания, и можно думать, что в природе существуют серпентиниты, образовавшиеся как тем, так и другим путем.

Как указано выше, этим путем образуются в земной коре огромные количества серпентина, который слагает иногда значительные серпентинитовые массивы – пояса, протягивающиеся на десятки и сотни километров (Баженово-Алапаевское поле на восточном склоне Урала, Квебек в Канаде, Ю. Родезия и др.). Среди плотного серпентина этих массивов находятся месторождения хризотил-асбеста, который образует систему жилок. Волокна хризотила располагаются обычно перпендикулярно к стенкам жилок; длина их (а стало быть и мощность жилок) весьма разнообразна и колеблется от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Для объяснения генезиса жил хризотилового асбеста предложено несколько теорий, причем большинство из них

связывает образование волокон хризотила с наличием трещин (хотя бы чрезвычайно тонких), в которых тем или иным путем идет кристаллизация серпентина из раствора.

Образование серпентина путем метаморфизма других магнезиальных силикатов при постмагматических гидротермальных процессах происходит не только среди массивных основных пород, но и в целом ряде месторождений иного типа, где имеются минералы, способные превратиться в серпентин при действии воды, содержащей  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CO}_2$ . Так, в контактово-метаморфических месторождениях постоянно наблюдается превращение в серпентин диопсида и иногда граната. Однако здесь серпентин не скопляется в скольконбудь значительных количествах.

Образование серпентина путем выветривания орто- и метасиликатов при воздействии на них атмосферных вод, содержащих  $\text{CO}_2$  или  $\text{SiO}_2$ , несомненно имеет широкое распространение на земной поверхности и в зоне выветривания земной коры, но и здесь особо крупных скоплений серпентина и плотных серпентинитовых горных пород не образуется.

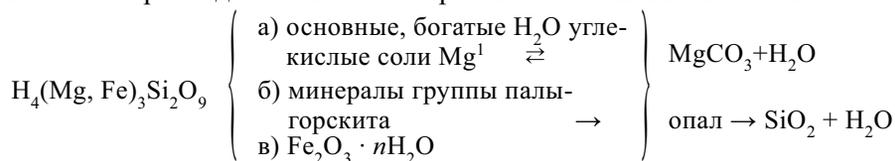
2. Выделение серпентинов *из водных растворов*, несомненно, имеет место в природе. Таким путем образуется иногда хризотилковый асбест в прожилках среди сплошных серпентинов. Кроме того, известны многочисленные случаи выпадения серпентина в доломитах при действии растворов  $\text{SiO}_2$  на  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$  (офикальциты, некоторые мраморы – *vert antique* и т.д.).

Процесс этот обыкновенно идет под влиянием гидротермальных кремнекислых растворов, связанных с магматическими породами, интродуцировавшими в известняки.

3. Существуют серпентины, образовавшиеся при выделении силикатов в последние стадии магматического процесса в присутствии нагретых или перегретых паров воды. Наблюдаются некоторые породы, в которых антигорит выпал, по-видимому, *одновременно* с оливином, как бы под влиянием совместного действия высокой температуры и перегретой воды (например в Большом Венедигском массиве в Альпах – так называемый штубахит). Однако и здесь не исключается возможность предположения, что серпентин является вторичным по оливину и образовался в более поздние моменты остывания магматического очага под влиянием аутометаморфизма.

**144. Изменение серпентинов на земной поверхности.** Серпентин не является продуктом окончательного распада на земной поверхности силикатов Mg.

На земной поверхности  $\text{CO}_2$  вытесняет  $\text{SiO}_2$  из серпентина, и соединение окончательно распадается на более простые компоненты по схеме:



<sup>1</sup> К этим основным богатым  $\text{H}_2\text{O}$  углекислым солям Mg относятся *гидромагнетит* ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), *лансфордит* ( $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), *несквегонит* ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), *артинит* ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Все эти водные карбонаты очень неустойчивы и быстро переходят в коллоидальную разновидность  $\text{MgCO}_3$ , так называемый *джиобертит*.

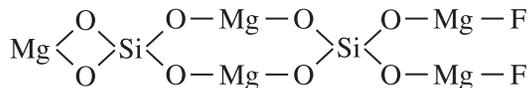
Переход серпентинов в гидраты, карбонаты и простые окислы связан с образованием многих промежуточных соединений, переходных между серпентином и опалом. Он заключается, следовательно, в постепенном поглощении воды (может быть, в начале образуются растворы  $H_2O$  в серпентине)<sup>1</sup>; так образуются *силициофиты* (смесь опалов с богатыми  $H_2O$  силикатами Mg), *вёбскиит* и т.п. Одновременно, под влиянием солей Ca на серпентин, идет образование метакремнекислых продуктов – роговообманкового асбеста, тремолита и пр.<sup>2</sup>

Наряду с такими процессами *выветривания* надо поставить процессы *метаморфизации* серпентинов. Они нередко тесно связаны с тектоническими изменениями земной коры, с образованием горных цепей. Эти процессы идут всюду, где серпентины подвергаются давлению. Они очень интересны и важны потому, что вызывают обратное выделение в земную кору свободной воды, химически захваченной ранее, при превращении ортосиликатов в серпентин. При действии давления, серпентины дают роговообманковые минералы, в частном случае нефрит (работы Кальковского). Так, всюду в Лигурии, в связи с динамометаморфическими процессами, шедшими в третичную эпоху при образовании Аппенин, серпентины перешли в нефрит. Этот процесс шел при действии солей кальция. Одновременно алюмосиликаты, находившиеся вместе с серпентином, перешли в хлорит.

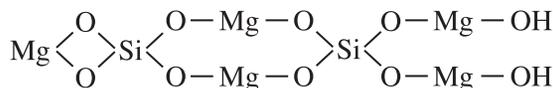
Хризотилковый асбест – плохой проводник тепла, электричества и звука, что делает его весьма ценным материалом в целом ряде отраслей промышленности. Крупные месторождения хризотилового асбеста мирового значения находятся в провинции Квебек в Канаде и в Баженовском районе на Урале.

### Группа хондродита

**145.** Химический состав небольшой группы хондродита долгое время не поддавался точному определению. После работ Пенфильда и Гоу и проверки их Шегреном, химическую природу этих соединений можно считать, установленной. Минералы этой группы представляют изоморфную смесь соединений<sup>3</sup>  $nMg_2SiO_4 \cdot MgF_2$  и  $nMg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2$ , где преобладают фтористые соединения, причем  $n = 1, 2, 3$  и  $4$ . Структурные формулы этих двух соединений можно представить в следующем виде (например для хондродитовой смеси):



и



<sup>1</sup> Такую воду заключает хризотил, благородный серпентин, боуэнит (опыты Замбонини).

<sup>2</sup> Встречается в значительных количествах среди серпентинов в дачах Редвинского завода на Урале.

<sup>3</sup> Может быть  $nMg_2SiO_4 \cdot MgO$ , т.е.  $Mg \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} Si \begin{array}{c} O - Mg \\ O - Mg \end{array} O$ .

Таблица 7

Название	Химический состав	Кристаллическая система	Отношение осей $a : b : c$	Пл. опт. осей	Уд. вес	Тв.
1. Норбергит	$Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Ромбическая	1,0803:1:1,8862	(001)		6,5
2. Хондродит	$2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Моноклинная	1,0863:1:3,1445	$30^\circ c(001)$	3,1–3,2	6–6,5
3. Гумит	$3Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Ромбическая	1,0803:1:4,4034	(001)		6
4. Клиногумит <sup>1</sup>	$4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Моноклинная	1,0803:1:5,6588	$9^\circ c(001)$		6

<sup>1</sup> *Титаноклиногумитом* называют разность клиногумита, содержащую Ti и Fe. Сюда же следует отнести *лейкофеницит*, состав которого может быть выражен формулой  $3Mn_2SiO_4 \cdot Mn(OH)_2$ .

Теоретически  $n$  может быть больше 4, так как для марганцевых (хлористых) соединений известен минерал типа  $8Mn_2SiO_4 \cdot MnCl_2$  (*фриделит*). В изоморфную смесь входят соответственные железные соединения  $nFe_2SiO_4 \cdot Fe(F, OH)_2$ .

Сюда относятся следующие минералы (таблица 7).

Резко бросается в глаза очень близкая кристаллическая сетка этих соединений<sup>1</sup>. Эти тела большею частью желтого (иногда красного) цвета, нередко очень плеохроичные. Они встречаются в кристаллах (иногда с большим количеством простых форм) и в зернистых массах.

Все эти вещества резко выраженного *контактного характера*, причем они образуются, по-видимому, в связи с метаморфизацией оливиновых минералов<sup>2</sup>. Они встречаются в блоках Монте-Соммы, в кристаллических известняках в связи с выходом оливиновых пород, нередко вблизи контактовых выделений магнитного железняка и т.д. Иногда (главным образом хондродит) они встречаются в довольно больших количествах (Кафвельторп в Норвегии, Брюстер в США и т.д.). Иногда находятся в кристаллических известняках, сопровождающих кристаллические сланцы (о-в Паргас в Финляндии). Наиболее распространен хондродит.

Все эти минералы очень быстро переходят на земной поверхности в серпентин, аналогично оливину; нередко одновременно образуется брусит  $Mg(OH)_2$ ; эти два продукта, очевидно, образуются одновременно, при разложении минералов группы хондродита под влиянием воды.

### Группа палыгорскита

**146. Химический состав.** Минералы группы палыгорскита являются одними из распространенных соединений Mg в коре выветривания. Природа этой весьма сложной группы выяснена А.Е. Ферсманом (1913 г.). Название группы дано было Савченковым в 1862 г.

Палыгорскиты являются сложными соединениями  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO и  $H_2O$  и представляют собою кислые ортосиликаты магния (в ядре) с алюмокремневыми кислотами в боковой цепи, причем количество  $Al_2O_3$  и MgO изменяется в них в обратной зависимости от 0 до 24%. Существуют соединения, в которых  $Al_2O_3$  заменен  $Fe_2O_3$ , т.е. в боковой цепи присутствует не алюмо-

<sup>1</sup> Малляр относит их вследствие этого к одной сетке (гумита), считая хондродит и клиногумит за двойниковые сростки гумита.

<sup>2</sup> То есть действием летучих фтористых металлов в присутствии воды.

кремневая кислота, а феррикремневая (несколько иного строения); такие минералы Ферсман объединяет в особую группу под именем *ксилотилов*.

Общая формула относящихся сюда соединений может быть представлена в следующем виде:

$$p \text{ ядро} \cdot qA$$

или

$$p \text{ ядро} \cdot qA_1$$

$$\text{ядро} = \text{H}_8\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{SiO}_4$$

$$A = \text{H}_{10}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} = \text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$A_1 = \text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$$

$$\text{где } p = 1, 2, 3; q = 0, 1, 2.$$

Ферсман выделяет в группе палыгорскита следующие минералы:

<i>парасепиолит</i>	ядро
<i>β-пилолит</i>	3 ядро + 1A
<i>α-пилолит</i>	2 ядро + 1A
<i>β-палыгорскит</i>	1 ядро + 1A
<i>α-палыгорскит</i>	1 ядро + 2A
<i>парамонтмориллонит</i>	силикат A

В группе ксилотила:

<i>парасепиолит</i>	ядро
<i>β-пилолит железистый</i>	3 ядро + 1A <sub>1</sub>
<i>α-пилолит железистый</i>	2 ядро + 1A <sub>1</sub>
<i>β-палыгорскит железистый</i>	1 ядро + 1A <sub>1</sub>
<i>α-палыгорскит железистый</i>	1 ядро + 2A <sub>1</sub>
<i>нонтронит</i>	силикат A <sub>1</sub>

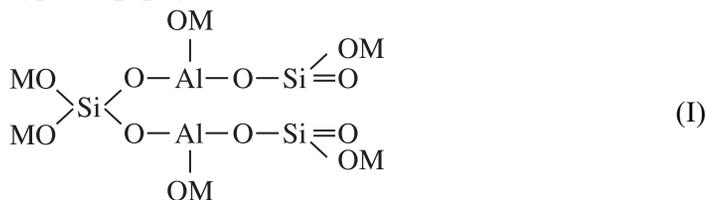
Усложнение состава минералов группы палыгорскита заключается в том, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может в них изоморфно замещаться Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а MgO – FeO, MnO, CaO и NiO.

Эта группа минералов требует еще серьезных химических исследований.

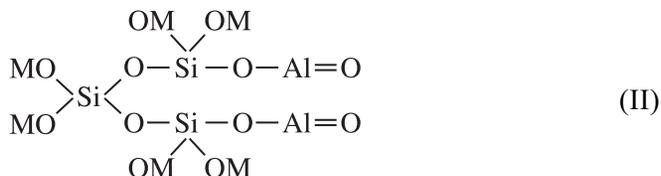
В группе палыгорскита мы впервые встречаемся с соединениями, в боковой цепи которых стоят алюмосиликаты (феррисиликаты). При этом алюмосиликат (феррисиликат), стоящий в боковой цепи палыгорскитов (как и в группе геленита, мелилита и ильваита), резко отличен по свойствам от свободного алюмосиликата указанной формулы.

Так, при выветривании минералы эти не дают соединений каолинового строения, следовательно и алюмосиликат, входящий в группу A, не должен иметь каолинового строения – факт, вполне совпадающий с вышеприведенной гипотезой иного расположения групп атомов в приставке A, чем то, какое мы выражаем в результате анализа, после отделения ядра.

С этой точки зрения, например, для соединений типа M<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>·M<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> возможны такие структурные формулы:



или



Эти формулы позволяют предвидеть некоторые свойства выраженных ими соединений. Так, каолиновое ядро здесь исчезло, следовательно выветривание этих продуктов не дает соединений каолинового строения; тела (I) будут легко давать алюминаты, чего нельзя ожидать от (II), легко переходящих в силикаты и пр.

**147. Физические свойства.** Внешний вид образцов палыгорскита крайне разнообразен и лучше всего характеризуется теми названиями, которые обычно давались ему раньше – *горная кожа, горная пробка, горная бумага* и т.д. Это все те спутанноволокнистые, тонкокристаллические, легкие пористые массы, которые раньше считались за разновидности асбеста. Нередко палыгорскит сплошь заполняет полости трещин среди пород в виде плотного картона, пропитанного карбонатами: Са и Mg. Весьма обычны явления срастания и прорастания палыгорскита и доломита или кальцита (при растворении в HCl обнаруживается значительная примесь переплетающихся волокон палыгорскита). Часто тесная связь палыгорскита с известняком, доломитизированным мергелем, делает его незаметным для глаз исследователя.

Физические свойства членов группы изучены недостаточно. Минералы эти в большинстве случаев бесцветны, с розоватым, желтоватым, голубоватым или буроватым оттенком, и сравнительно редко характеризуются зеленоватым тоном. Наиболее заслуживающие доверия данные относительно удельного веса сходятся на цифрах 2,1–2,3. Палыгорскиты оптически двуосны, причем их оптическая ориентировка и прямое погасание делают весьма вероятным, что они принадлежат к ромбической системе. Показатель преломления колеблется около 1,55. Величина двойного лучепреломления колеблется между 0,015 и 0,020.

Между собою члены группы весьма схожи по своим химическим и физическим свойствам, а также и по условиям генезиса.

**148. Генезис и изменения.** Палыгорскиты образуются при нормальных условиях коры выветривания из холодных или слабо нагретых водных растворов. Это типичные минералы поверхности. Условия их образования могут быть сведены к трем главным типам:

- 1) при разрушении эруптивных пород;
- 2) при процессах, которые претерпевают осадочные породы на поверхности земли под влиянием обменных реакций (катагенеза), в области известняка, доломита, мергеля, сферосидеритовых конкреций, гипса, морской пенки, песчаников и конгломератов (чаще аркозов);
- 3) в области рудных процессов жильного, контактового и метасоматического характера.

Все типы генезиса связаны с *водными растворами в поверхностных частях земной коры* (верховодки, может быть, почвенные воды). В областях рудных месторождений их образование связано с самыми последними стадиями

термальных процессов, так что палыгорскит почти без исключения принадлежит в них к последним генерациям. В тесной парагенетической связи с палыгорскитами встречается целый ряд других вторичных минералов: цеолиты (леонгардит и др.), карбонаты Ca и Mg и др.

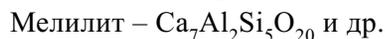
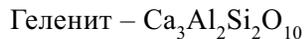
Палыгорскиты, являясь минералами коры выветривания, очень устойчивы в этой зоне и характер их изменений здесь неясен. Во всяком случае характерно, что при разрушении они не дают алюмокремневых кислот; по-видимому, одновременно с отщеплением боковых цепей идет их распад и происходит накопление халцедона и вторичного кварца. Попадая в более глубокие зоны с иными условиями термодинамического равновесия, палыгорскиты, по-видимому, превращаются в кислые метасиликаты (тальк) или, в конечном случае, в метасиликаты роговообманкового ряда.

### Группа мелилита и геленита

**149. Химический состав.** Прежде чем приступить к описанию минералов этой группы, необходимо упомянуть о некоторых особенностях простых силикатов Ca. Наблюдения в природе и опыты в лаборатории показали, что в то время, как метасиликаты Ca являются телами весьма обычными и устойчивыми, ортосиликат Ca –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – в больших кусках в чистом виде при нашей обычной температуре и давлении существовать не может. В природе чистый  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  очень редок (шеннонит, ларнит; см. выше); в лабораториях продукт, получаемый при сплавлении  $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , – в высшей степени неустойчив, и при застывании сплава последний распадается в порошок, вследствие перехода образовавшегося  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  в другую полиморфную разность; минеральные кислоты и углекислота воздуха легко разлагают его. Искусственный  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$  быстро разлагается водой. Однако в сложных химических реакциях, идущих в природе,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  способен входить в комплексные тела с алюмосиликатами, например, давая  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – гранаты.

Этим сложным алюмосиликатам, связанным с  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , аналогична группа геленита и мелилита, о которой необходимо сказать несколько слов, хотя ее строение может быть определено лишь довольно условно.

Анализы геленита и мелилита часто приводят к следующим эмпирическим формулам:



Оказалось, что тела эти между собою тесно связаны; они переходят одно в другое и дают изоморфные смеси, а также характеризуются многими аналогичными реакциями. Кроме того, эти соединения чрезвычайно близки к искусственному силикату, очень обычному в шлаках (при употреблении плавней – известняков), который был назван Фохтом *окерманитом*.

Формула этого силиката:



Мелилиты и гелениты, таким образом, по своей химической формуле могли бы быть отнесены к продуктам присоединения или к алюмосиликатовым или к силикатовым ядрам. С полной несомненностью вопрос решен быть не

может, но следующие их свойства заставляют склоняться к формуле этих тел, как *продуктов присоединения к ортосиликатовому ядру*:  $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)^n \cdot q\text{AL}$ , где  $n = 3-5$ ;  $q = 1,2$ ; причем AL является алюмосиликатом.

1. Перехода минералов этих групп в соединения каолинового строения, каковой факт характеризует собою алюмосиликаты с каолиновым ядром, *мы не наблюдаем*.

2. Соединения эти, подобно всем продуктам присоединения к ортосиликатову ядру, *легко разлагаются кислотами*. Их разложение идет легче, чем разложение соответственных чистых ортосолей, причем HCl выделяет из них *студнеобразную кремневую кислоту*. Что же касается продуктов присоединения к алюмосиликатам (солям двухвалентных металлов), то последние труднее разлагаются кислотами (эпидоты, гранаты).

3. При процессах метаморфизации эти соединения переходят в гранаты, в которых несомненно есть частица  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ <sup>1</sup>.

4. Удельный вес у всех продуктов присоединения к ортосиликатам или неизменен, или мало повышается сравнительно с удельным весом чистого ядра. Удельный вес продуктов присоединения к алюмосиликатам, наоборот, повышается сравнительно с удельным весом чистого алюмосиликатного ядра. Здесь он не повышен.

5. Не менее характерна *твердость* этих соединений. Твердость всех продуктов присоединения к ортосиликатам или равна, или меньше твердости самого ядра. Твердость продуктов присоединения к алюмосиликатам или не изменяется, или увеличивается по сравнению с твердостью самого алюмосиликатового ядра. Здесь она равна или меньше твердости ортосиликатов.

6. Наконец, близость к силикату – окерманиту и характерные условия парагенезиса заставляют склоняться для этих соединений к следующим формулам:



где  $n = 3-5$ ;  $q = 1,2$ ; Ca может изоморфно замещаться Mg, Fe, Mn.

**150. Физические свойства.** Тела эти встречаются большей частью в микроскопически мелких призматических или таблитчатых кристаллах квадратной системы (иногда количество таких выделений, особенно мелилита, в породе весьма велико). Реже известны призматические крупные кристаллы.

Некоторые из физических свойств геленита и мелилита приведены в таблице 8.

Оптически то положительны, то отрицательны, что указывает на разнообразный характер изоморфных компонентов; может быть есть два разных мелилита.

**151. Генезис и изменения.** Геленит образуется в огромном количестве в шлаках при добыче железа и других металлов. В природе это довольно редкий минерал контактов.

<sup>1</sup> Таким образом, при переходе мелилита в гранат происходит простая перегруппировка компонентов без нарушения процентного содержания входящих в соединении элементов (аналогично явлениям таутомерии в органических соединениях).

Название	Кристаллическая система	Отношение осей	Уд. вес	Тв.	Цвет	Облик кристаллов
Геленит	Квадратная	1:0,40006	2,9–3,1	5,5–6	Зеленовато-серый, бурый	Низкие призматические; ясная сп. по (100)
Мелилит	Квадратная	1:0,45483	2,9–3,1	5–5,5	Белый, желтый, бурый	Таблицеобразные короткопризматические

*Гораздо важнее в природе мелилит. Он наблюдается:*

- 1) в основных магматических породах и
- 2) в контактах.

Для первого способа образования мелилита особенно характерно нахождение его в базальтах – мелилитовые базальты. Эти базальты представляют собою большую часть дайковых (жильные) породы, состоящие из мелилита и пироксена, иногда с нефелином, лейцитом или оливином. Таким образом мелилиты образуются при условиях, характерных для генезиса ортосиликатов, и связаны с процессами, идущими на большой глубине при высоких температурах и под большим давлением<sup>1</sup>. Подобно тому как для первичных силикатов Mg характерна группа оливина, так для Ca – *группа мелилита*, являющаяся главной формой выделения первичных соединений Ca в основных породах.

Уже микроскопические включения мелилита в базальтах являются сильно измененными, мутными, так как на земной поверхности минералы эти неустойчивы. Характер продуктов выветривания мало изучен.

### Группа нумита (гарньерита)

**152.** Группа никелевых силикатов, представляющих собою продукты присоединения к ортосиликатовому ядру, содержит довольно большое число минералов, которые иногда являются коллоидами и имеют колеблющийся химический состав. Формулы относящихся сюда соединений установлены не вполне точно; некоторым можно приписать общую формулу



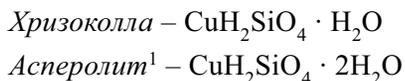
причем часть никелевого силиката замещена магниевым и железным силикатами. Некоторые являются аналогами серпентина, в котором большая или меньшая часть магния заменена никелем. Они образуют землистые, конкреционные, сплошные коллоидальные массы, обыкновенно зеленого цвета. Существует много названий, относящихся к этой группе минералов, – *нумит*, *гарньерит*, *гентит*, *никелевый гимнит*, *ревдинскит*, *непуит* и др., причем иногда это синонимы одного и того же минерального вида, иногда под одним именем описывались минералы, довольно резко различные по своему составу. Эти минералы отличаются разным количеством ортосиликатовых

<sup>1</sup> Т.е. условия его генезиса резко отличны от условий генезиса продуктов присоединения к кальциевому алюмосиликатовому ядру (см. группу эпидота).

ядер, соединенных с водою, и различными отношениями между  $(\text{Ni}_1\text{Mg})_2\text{SiO}_4$  и  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , входящими в состав ортосиликатового ядра. Эти минералы представляют продукт изменения никелевых ортосиликатов, иногда они образуются из Ni-содержащего серпентина. В некоторых случаях они скопляются в значительных количествах и служат важною рудою на Ni, например в Новой Каледонии, в окр. Франкенштейна в Силезии, в окр. Ревдинского завода и в Верхне-Уфалейском р-не на Урале и т.п. Процесс их образования аналогичен образованию серпентина или сепиолита.

### Группа хризоколлы

**153.** Небольшая группа этих минералов представляет поверхностные продукты изменения медных солей, во многом аналогичные сепиолиту и кислым метакремневым минералам. Минералы эти образуют коллоидальные смеси и не дают ясных кристаллов, почему различение их представляет большие трудности; по-видимому, два соединения могут считаться более или менее точно установленными:



Однако есть более богатые водою разновидности, тесно смешанные иногда с опалами, карбонатами, лимонитом, фосфатами и т.п. Большею частью зеленые (иногда синеватые) натечные, сплошные массы, иногда конкреции и псевдоморфозы (по азуриту, атакмиту и т.п.).

Встречаются в верхних частях меднорудных месторождений, нередко в значительных количествах (рудники Урала, особенно Богословские и Н.-Тагильские, медные рудники Казахстана и т.п.).

### Группа каламина

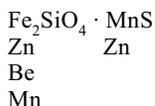
**154.** Аналогичные цинковые соединения, производные ортокремнекислого ядра, известны в виде небольших изоморфных подмесей к некоторым никелевым, марганцевым и магниезиальным минералам, рассмотренным ранее (например к гентиту, к некоторым серпентинам и т.п.).

Известно одно соединение – *даналит*<sup>2</sup>, в котором есть в изоморфной смеси значительное количество цинкового силиката.

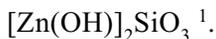
Сюда же должен быть отнесен (как уже указано Раммельсбергом) *каламин* –  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Многие ученые относят его к метакремневым солям и

<sup>1</sup> Ортокремнекислая соль, составляющая ядро этих соединений, так называемый *диоптаз* –  $\text{CuH}_2\text{SiO}_4$ , кристаллизуется в зеленых кристаллах тригональной системы (строение *C*, *L*<sup>3</sup>). Соединение это довольно редко; образуется из хризоколлы. В отличие от хризоколлы разлагается кислотами с выделением студенистой кремневой кислоты; хризоколла выделяет порошковатую кремнекислоту.

<sup>2</sup> Аналогично фриделиту:



придают ему формулу:



Каламин бесцветен, прозрачен, встречается в превосходно выраженных кристаллах ромбической системы, строения  $L^2$ ,  $2P$ . Иногда встречается в сплошных землистых массах тесно смешанным с  $\text{ZnCO}_3$  (*галмей*). Иногда включает примесь какого-то соединения Pb; местами богат силикатом Cd, придающим ему желтый цвет. Образуется в верхних частях цинковых месторождений, путем изменения цинковой обманки. Является иногда рудой на Zn (Альтенберг ок. Аахена, огромные залежи в Миссури, окр. Фреденвилля в Пенсильвании, окр. Нерчинска и т.п.).

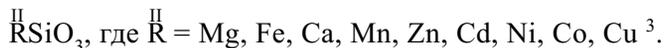
На земной поверхности превращается в  $\text{ZnCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

### СОЛИ МЕТАКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

#### *Общее введение*

**155.** Группа природных солей метакремневой кислоты, так называемая группа *пироксенов (авгитов)* и *амфиболов (роговых обманок)* – является гораздо более распространенной и важной, чем ортосиликаты. В то время как чистая метакремневая кислота –  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  – в природе неизвестна, ее соли – метасиликаты – весьма обычны и широко распространены. Они составляют до 16,8% по весу изверженных пород (Кларк). Метасиликаты во многом довольно резко отличаются от солей ортокремневой кислоты; их особенности и отличия от ортосиликатов выражаются прежде всего в следующем:

1. С точки зрения химического состава, все метасиликаты представляют собою соединения общей формулы <sup>2</sup>:



Помимо отличия в самой формуле растворителя, в *солях метакремневой кислоты Ca играет весьма важную роль*, тогда как в ортосиликатах Ca, по сравнению с Mg, Fe и Mn, играет ничтожно малую роль. Соединение  $\text{CaSiO}_3$  устойчиво и очень распространено, в то время как чистый  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , как было указано выше, очень неустойчив и встречается в природе чрезвычайно редко.

2. Метасиликаты характеризуются выраженной иногда способностью к образованию двойных солей, например  $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$  и др.

<sup>1</sup> Отнесение каламина к метакремнекислым солям сделано на том основании, что: 1) данные анализа отвечают этой формуле и 2) вода выделяется при  $t^\circ$  выше  $340^\circ$ . Но это не противоречит отнесению каламина к ортосиликатам, так как анализ отвечает и этой формуле, а вода выделяется в аналогичных производных этого ряда также при высокой температуре (например в серпентине). Противоречит отнесению каламина в метакремнекислый ряд: 1) выделение кремневой кислоты при действии кислот в форме студня, 2) переход его в  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  при потере воды (и в природе в виллемит) и 3) продукты его разрушения  $\text{ZnCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , соответствующие продуктам разрушения серпентина.

<sup>2</sup> Для растворителя.

<sup>3</sup> Элементы расположены приблизительно в порядке их распространенности в данных соединениях. Черта отделяет «микроэлементы» – «следы».

3. Способность к образованию продуктов присоединения у метасиликатов выражена довольно слабо, но в то же время они дают очень часто кислые соли с переходом к опалу.

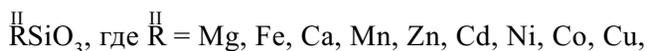
4. У метасиликатов чрезвычайно резко выражена способность растворять различные алюмосиликаты.

5. Метасиликаты отличаются резко выраженным полиморфизмом.

6. Средние соли метакремневой кислоты, по своим физико-химическим свойствам и химическому составу, вообще гораздо более разнообразны, чем средние соли ортокремневой кислоты.

7. Наконец, отношение метасиликатов к кислотам резко отличается от такового ортосиликатов. В то время как ортосиликаты очень легко разлагаются при действии на них кислот, метасиликаты обычно разлагаются кислотами с большим трудом, причем освободившийся кремнезем выпадает в виде порошкового осадка. Как указано было выше, при действии на метасиликаты слабой (2%) соляной кислоты они, в отличие от ортосиликатов, разлагаются в незначительном количестве, и кремнекислота разложившейся части в главной своей массе сразу выпадает в виде порошкового осадка, переходя в раствор в ничтожных сравнительно количествах.

156. Давно уже было замечено, что, при анализе какого-нибудь авгита или роговой обманки, мы не получаем формулы чистого метасиликата. Почти всегда получается *некоторый остаток* (примесь), который не укладывается в рамки формулы чистой соли метакремневой кислоты –  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3$ . Обыкновенно метасиликат указанной формулы составляет всего лишь около 60–90% по весу природных солей метакремневой кислоты. Остальное, вообще говоря, будут «примеси»<sup>1</sup>. По мере исследования оказалось, что эти подмеси, как по своим формулам, так и по составляющим их элементам, крайне разнообразны. Оказалось, что кроме элементов изоморфного ряда магния, входящих в состав растворителя



в состав авгитов и роговых обманок входят еще следующие элементы:

Na, H, (K), (Li);

Al,  $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ , Cr, V, ( $\overset{\text{III}}{\text{Ti}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$ );

$\overset{\text{IV}}{\text{Ti}}$ , Zr;

F.

Общий характер авгитов и роговых обманок, как солей метакремневой кислоты, был выяснен уже в 1820–30 годах Розе. Позже Раммельсберг обратил внимание на значение трехвалентных металлов в строении этих тел и применил к ним учение об изоморфных смесях. Оно было развито и изменено Г. Чермаком, несколько измененные идеи которого лежат в основе наших современных воззрений.

<sup>1</sup> Здесь речь идет не о примесях механического характера, а о примесях, выделить которые из тела механическим путем не удастся. Тело, несмотря на «примесь», сохраняет свою однородность.

В настоящее время *полной* теории химического строения природных метасиликатов мы не имеем, однако в большинстве случаев мы можем разобратся в той форме, в которой разнообразные элементы находятся в изоморфной смеси или растворены в метасиликате. Общим методом работы в этой области является выделение из чисел анализа господствующего соединения, т.е. растворителя-метасиликата. Остаток представляет собою вышеуказанную примесь.

157. При современном положении наших знаний в этой области, формы этих примесей сводятся к следующим типам:

1. Первым типом подмесей (назовем их *M*) являются *метасиликаты* Na (K) общей формулы



т.е. тела  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

Необходимо заметить, что допущение существования подобного рода соединений в форме изоморфной подмеси к метасиликатовому ядру – является гипотезой.

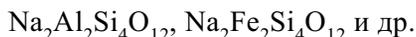
Соединения эти в чистом виде в природе неизвестны: полученные искусственно, ничего общего с кристаллической сеткой авгитов и роговых обманок не имеют. Добавим к этому, что чистые метасиликаты Mg и Fe никогда не заключают примеси этой группы; наоборот, для метасиликатов Ca присутствие элементов Na и K весьма характерно.

2. На то положение, которое занимают полуторные окислы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , может быть,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) в природных метасиликатах, существует два взгляда: один – Чермака, другой – Пенфильда. Чисто эмпирическим путем было замечено, что отношение между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (или его аналогами) и щелочами в авгитах и роговых обманках, является очень постоянным. Такое совместное нахождение в физически однородных метасиликатах щелочей и полуторных окислов Чермак объяснил допущением существования в форме изоморфной подмеси к ядру алюмосиликата типа:



где  $\overset{I}{M} = \text{H, Na, (Li), (K)}$ .

Веским подтверждением в пользу этого допущения является то обстоятельство, что натровые алюмосиликаты, феррисиликаты... подобного типа:



известны в природе и получены искусственно, причем кристаллическая сетка их вполне отвечает кристаллической сетке метасиликатового ядра (жадеиты, эгирины).

Таким образом подобное допущение Чермака весьма вероятно и, можно сказать, выходит за пределы гипотетичности.

Назовем группу эту AL'.

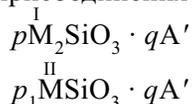
Однако при анализе авгитов и роговых обманок, богатых алюминием, все-таки часто получается остаток, не укладывающийся в эти рамки допу-

щений. В силу этого Чермак пришел к необходимости допущения второго алюмосиликата (феррисиликата и т.д.) типа:



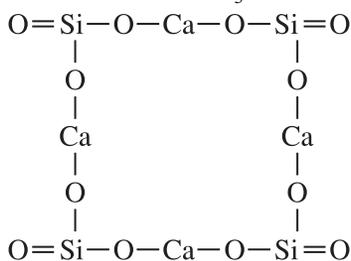
Здесь уже появляется сомнение. Кристаллическая сетка соединения этого типа (например  $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$  – призматин, корнерупин) резко отлична от кристаллической сетки растворителя, т.е. метасиликатового ядра.

Но оказалось, что и этого было мало. В некоторых случаях элементы полуторных окислов не охватывались и этими допущениями. Вследствие этого вынуждены были принять существование новых алюмосиликатов иной формулы – группы AL'''. Эти алюмосиликаты, различные у разных исследователей, являются нередко сложными по формуле и чисто гипотетическими, приложимыми к отдельным случаям, а не ко всей группе авгитов и роговых обманок. В виду этого Пенфильд выдвинул новую теорию, по которой Al (и его аналоги Fe, Cr...) входят в состав изоморфной смеси не в форме алюмосиликатов, а в форме продуктов присоединения к метасиликатам двух типов:



где  $\overset{\text{I}}{\text{M}} = \text{H, Na, (Li), (K)}$ ;  $\text{A}' = \text{алюминат, фторангидрид, окись алюминия и т.д.}$ ;  
 $\overset{\text{II}}{\text{M}} = \text{Mg, Fe, Ca.}$

Пенфильд предполагает при этом, что группа  $\overset{\text{II}}{p}\text{MSiO}_3$  имеет *кольцевое строение*, т.е. составляет ядро, не меняющееся при целом ряде химических реакций. Это кольцо, например, для  $\text{CaSiO}_3$  может иметь формулу:



Атомы кислорода, соединенные с Si двойной связью, могут замещаться молекулярными группами A'. Несомненно, что для сложных формул роговых обманок теория Пенфильда лучше объясняет природные явления, чем теория Чермака. Однако данные опыта не позволяют пока окончательно решить этот вопрос.

3. Третьим типом изоморфных подмесей к метасиликатам является двойная соль формулы:



где  $\text{R} = \text{Ca, Mn}$ ;  $\text{R}' = \text{Mg, Fe, Mn}$ .

Иногда это тело может являться само растворителем, например в ряде диопсида.

Назовем эти подмеси группой D.

4. Однако на этом не заканчивается сложность частицы природных метасиликатов, хотя в большинстве случаев примеси природных солей метакремневой кислоты состоят главным образом из вышеупомянутых групп *M*, *Al*, *D*. Нахождение в некоторых природных метасиликатах двух гидроксильных групп (ОН), водород которых неспособен замещаться металлом, и фтора заставляет допустить существование в них еще четвертой составной части – оксигруппы. [Гр. F]

По теории Пенфильда, это излишне, так как, по его мнению, фторсодержащая частица может входить в группу *A'* (см. выше).

5. Наконец, в химический состав этих тел может входить еще пятая группа *Aq* – *цеолитовая вода* (до 1–2%). [Гр. Aq]

Таким образом химический состав природных солей метакремневой кислоты может быть выражен следующей схемой:



где  $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3$  – формула растворителя,

*M* – метасиликат Na, (K),

*AL'* – алюмосиликат типа  $\overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ,

*AL''* – алюмосиликат типа  $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{SiO}_6$ ,

*D* – двойная соль,

*F* – фторсодержащая частица или частица с оксигруппой,

*Aq* – цеолитная вода.

Коэффициенты *p*, *q*, *r*, *s*, *t*, *m*, *n* могут вообще меняться, а *q*, *r*, *s*, *t*, *m*, *n* – быть равными нулю. Таким образом средние природные соли метакремневой кислоты представляют чрезвычайно сложные системы химических равновесий. Необходимо отметить, что в некоторых случаях (редких) в состав природных средних солей метакремневой кислоты входят еще и другие элементы: V, P, Sn. Положение их в метасиликатах совершенно неясно.

На основании сложности химического состава и других данных (например перехода метасиликатов на земной поверхности в опалгидраты  $[\text{SiO}_2]^n$  и т.д.) можно допустить для метасиликатов существование полимерной частицы, т.е. принимать формулу растворителя как  $(\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3)^n$ .

Непосредственно измерить молекулярный вес этой частицы до сих пор не удается. Предполагают, что частица роговых обманок больше.

Количество относящихся сюда минералов очень велико (больше 50) и они составляют не менее 10% всей массы земной коры.

Резкое различие в условиях генезиса средних солей метакремневой кислоты может быть видно из следующей схемы<sup>1</sup>:

*Пироксены*  $\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ высокая } t \text{ и низкое } p = \text{ породы вулканические} \\ 2) \text{ низкая } t \text{ и высокое } p = \text{ верхние части пород метаморфических}^2 \end{array} \right.$

<sup>1</sup> Знак *t* сокращенно обозначает температуру, *p* – давление.

<sup>2</sup> Эти условия несколько меняются для двойных солей (см. ниже) и пироксены этого ряда (диопсида) устойчивы при низких *t* и *p* (т.е. на земной поверхности).

Амфиболы  $\left\{ \begin{array}{l} 3) \text{ высокая } t \text{ и высокое } p = \text{ породы плутонические} \\ \text{ и нижние части метаморфических} \\ 4) \text{ низкая } t \text{ и низкое } p = \text{ близ земной поверхности.} \end{array} \right.$

В зависимости от соотношения между  $t$  и  $p$ , здесь устойчива та или иная ячейка. А образование того или иного минерала, точно так же как и кристаллическая система в пределах данных термодинамических условий, является следствием химического состава окружающей среды<sup>1</sup>.

**158.** Физические свойства метасиликатов более сложны, чем свойства ортосиликатов. Вещества эти отличаются резко выраженным полиморфизмом и кристаллизуются в нескольких классах, относящихся к трем кристаллическим системам: ромбической, моноклинной и триклинной. Все средние соли метакремневой кислоты с кристаллографической точки зрения резко распадаются на два отдела:

*A. Сем. пироксенов (авгитов)* – ячейка псевдокубическая

$$(110) : (1\bar{1}0) = \text{ок. } 90^\circ$$

*B. Сем. амфиболов (роговых обманок)* – ячейка псевдогексагональная:

$$(110) : (1\bar{1}0) \text{ ок. } 60^\circ$$

В первом семействе соединены минералы, формы кристаллических сеток которых близки между собой (хотя разных систем) – у всех угол основной призмы близок к  $90^\circ$ . Обыкновенно по этой призме идет ясная спайность.

В противоположность этому, семейство роговых обманок включает минералы, у которых угол основной призмы  $(110) : (1\bar{1}0)$  близок к  $60^\circ$ . Обыкновенно по этой призме идет ясная спайность. Все эти соединения встречаются в формах, большею частью вытянутых по оси  $Z$ .

**159.** Рентгенометрические исследования природных метасиликатов показали, что кремнекислородные тетраэдры образуют в них бесконечные цепочки, параллельные оси  $Z$ . В пироксенах такие цепочки состоят из одного ряда кремнекислородных тетраэдров, причем каждая смежная пара тетраэдров связана между собою одним общим атомом кислорода, как показано на рис. 12. При таком расположении каждому атому кремния принадлежат два атома кислорода, общих с соседними тетраэдрами, а два другие атома кислорода принадлежат ему целиком. В результате получается пропорция, которая выражается формулой  $[\text{SiO}_3]^\infty$ . Атомы кислорода, принадлежащие одному лишь кремнекислородному тетраэдру и соединенные с Si лишь одной связью, имея свободную валентность, могут соединяться с несколькими атомами металлов, – этим путем отдельные цепочки скрепляются друг с другом и строят решетку кристалла.

В амфиболах также имеются цепочки кремнекислородных тетраэдров, но цепочки эти построены несколько сложнее. Как показано на рис. 13, амфиболовая цепочка состоит из двух цепочек пироксенового типа, связанных между собою общими кислородными атомами, принадлежащими смежным тетраэдрам этих двух цепочек. Один такой общий кислородный атом, связывающий две простые цепочки пироксенового типа, приходится на четыре

<sup>1</sup> Так, в присутствии большого количества Mg и Fe образуются минералы гр. энстатита и гирперстена, кристаллизующиеся в ромбической системе. Преобладание Mn вызывает выпадение минералов гр. родонита с их триклинным строением и т.д.

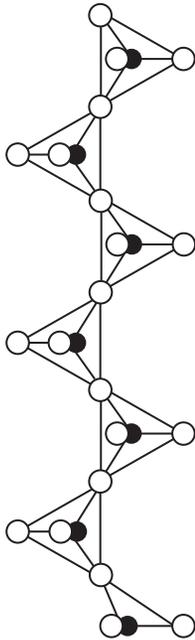


Рис. 12. Цепочка  $\text{SiO}_4$  – тетраэдров в пироксенах  
● – атомы Si; ○ – атомы O

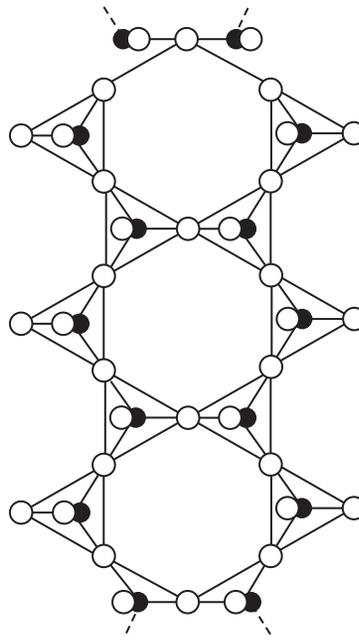


Рис. 13. Двойная цепочка  $\text{SiO}_4$  – тетраэдров в амфиболах  
● – атомы Si; ○ – атомы O

кремнекислородных тетраэдра; поэтому для амфиболов получается пропорция, которая выражается формулой  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ . Такие сложные двойные цепочки связаны по длине друг с другом посредством атомов кальция и магния, соединенных с атомами кислорода, имеющими свободную валентность, и в целом слагают решетку кристалла.

### *Средние соли метакремневой кислоты*

#### **Семейство пироксенов (авгитов)<sup>1</sup>**

##### **Введение**

**160.** Классификация главнейших относящихся сюда соединений может быть представлена схематической таблицей 9.

##### **Ромбические пироксены**

**161. Химический состав.** Ромбические пироксены образуются в среде (главным образом в магмах), богатой  $\text{MgSiO}_3$  или  $\text{FeSiO}_3$ , в отсутствии Ca, Al и пр., и представляют собою нередко почти чистые метасиликаты Mg и Fe. Их можно рассматривать, как изоморфные смеси  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{FeSiO}_3$ , и поэтому общая формула для них может быть представлена в следующем виде:

<sup>1</sup> От греческих слов πῦρ – огонь и ξένος – гость (название дано по их генезису в вулканических лавах).

Семейство пироксенов (авгитов)		
Ячейка псевдокубическая – (110) : (1 $\bar{1}$ 0) = ок. 90°		
II $pR\text{SiO}_3 + qM + rAL' + sAL'' + tD + mF + nAq + \dots$		
I Ромбическая система	(Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> + nAq (Fe, Mg)SiO <sub>3</sub> + nAq (Fe, Mg)SiO <sub>3</sub> + nAL''	Энстатит Гиперстен β-гиперстен
II Моноклинная система	CaSiO <sub>3</sub> + qM + nAq Ca(Mg, Fe)Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Ca, Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> + rAL' + + sAL'' + mF + nAq	Ряд волластонита Ряд диопсида Ряд авгита
III Триклинная система	(Mn, Ca, Fe, Zn)SiO <sub>3</sub> + qM	Ряд родонита

(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>. Обыкновенно магниальный компонент преобладает, и потому формулу их лучше писать в виде  $m(\text{MgSiO}_3) \cdot (\text{FeSiO}_3)$ , причем коэффициент  $m$  колеблется здесь от 11 до 1. Смеси, в которых железистый компонент находится в малом количестве (от 0 до 9%), нося название *энстатита*. При содержании FeSiO<sub>3</sub> от 9 до 25% смесям дают название *бронзита*. *Гиперстеном* называют смеси еще более богатые железистым метасиликатом, содержание которого может доходить до 56%. Химические анализы обнаруживают обычно в минералах этого ряда наличие незначительных количеств других окислов – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 5%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO, TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Под именем β-гиперстена выделяют разности, богатые глиноземом, который, вероятно, входит в состав примеси MgAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> [AL'']; содержание ее может доходить до 33%.

**162. Физические свойства.** Считается общепринятым, что минералы ряда энстатит – гиперстен кристаллизуются в ромбической системе. Однако новейшие рентгенометрические исследования показали, что они относятся к моноклинной системе и, следовательно, являются псевдоромбическими.

Минералы эти редко являются в форме хорошо образованных кристаллов, обыкновенно вытянутых по оси  $Z$  и имеющих столбчатый габитус [благодаря развитию (110)] или таблитчатый [при развитии (010) или (100)]. Гораздо чаще они встречаются в сплошных массах таблитчатого или шестоватого сложения. Полисинтетические двойники по (014) и (101) заметны только под микроскопом. Спайность по (110) средняя. У гиперстена пластинчатая отдельность по (010). Блеск стеклянный; у энстатита на плоскостях спайности – перламутровый; у гиперстена на плоскостях отдельности – металловидный с медно-красным отливом. Цвет у энстатита от бесцветного до зеленовато-бурого, у гиперстена – от темнозеленого до черного. Твердость от 5,5 до 6 (более железистые разности обладают большей твердостью). Уд. вес 3,1 до 3,5 (более железистые разности обладают большим уд. весом).

Для минералов этого ряда весьма характерны их оптические свойства. Плоскость оптических осей параллельна (010); энстатит оптически положителен и положительная острая биссектриса перпендикулярна (001); гиперстен оптически отрицателен и отрицательная острая биссектриса перпендикуляр-

на (100). Бронзиты, в зависимости от содержания в них  $\text{FeSiO}_3$ , оказываются то оптически положительными, то оптически отрицательными; при наличии в смеси 18,38%  $\text{FeSiO}_3$  получаются тела с очень своеобразными оптическими свойствами, – такие, в которых исчезает понятие тупой и острой биссектрисы.

**163. Условия генезиса.** 1. Соединения эти довольно распространены в природе и встречаются главным образом в *массивных порогах*, выкристаллизовываясь в них из расплавленной магмы. Они встречаются наиболее часто в так называемых *основных породах* и притом иногда в больших количествах. В некоторых норитах количество энстатита доходит до 30% (например в Радау, около Гарцбурга на Гарце); встречаются разности *пироксенитов*, состоящие почти нацело из энстатита (так называемые энстатититы и бронзититы – Купферберг в Силезии, Пиренеи, Н. Каледония и др.). Существуют порфириновые разности норитов (так называемые норитовые или энстатитовые порфириты), в которых энстатиты или гиперстены встречаются в значительном количестве, главным образом в основной массе порфирита вместе со стеклом и плагиоклазом в виде мельчайших зернышек и иголок (например породы Cheviot Hills на границе между Англией и Шотландией и др.). Лавы некоторых вулканов (отчасти действующих, отчасти недавно потухших) принадлежат к породам, богатым гиперстеном или энстатитом. Это так называемые гиперстеновые и энстатитовые андезиты, распространенные в выделениях некоторых вулканов Японии, С. Америки, Кавказа (Казбек, Эльбрус, Алагез) и др. Эти минералы содержатся в значительном количестве еще в некоторых породах, богатых оливином – в гарцбургите, в лерцолите и пр. В меньшем количестве ромбические пироксены находятся в других породах – в габбро, в сиенитах, в гранитах (гиперстеновые граниты) и пр.

2. В некоторых случаях ромбические пироксены встречаются в *метаморфических породах*, например среди богатых оливином пород кристаллических сланцев (в так называемых перидотитах).

3. Наконец, значительно реже, ромбические пироксены встречаются в некоторых *контактовых месторождениях* и очень редко в *пегматитовых жилах* (например в богатых апатитом в Норвегии). По-видимому, в этих жилах энстатит выделился при высокой температуре.

Кроме того, необходимо отметить нахождение минералов этого ряда в некоторых метеоритах.

**164. Изменение.** Во всех вышеперечисленных случаях минералы группы энстатита – гиперстена происходят при условиях весьма отличных от тех, которые господствуют на земной поверхности. Поэтому изменяются они на земной поверхности чрезвычайно сильно, быстро и резко, так что очень трудно найти материал, не подвергшийся изменению. Главными агентами изменения являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Не изменяясь в наружном виде, энстатиты и гиперстены<sup>1</sup> растворяют воду и переходят сначала в так называемый *протобастит*. Обыкновенно поглощается незначительное количество воды, не отвечающее никакой определенной формуле – обыкновенно 0,3–0,9% (вода цеолитная). Но поглощение ничтожного количества воды сопровождается резким изменением оптических свойств: плоскость оптических осей протобастита (100),

<sup>1</sup> Все эти реакции идут значительно быстрее и резче с членами ряда, бедными  $\text{FeSiO}_3$ .



## Моноклинные пироксены

### Введение

**165.** Гораздо более распространенную и более разнообразную группу соединений представляют моноклинные пироксены. Они образуются нередко в среде, содержащей  $\text{CaSiO}_3$  или им богатой, причем некоторые из них растворяют много алюмо- и феррисиликатов. Эти алюмо- и феррисиликаты (иногда до 60% по весу минерала), как было уже раньше указано, относятся к двум типам:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Алюмосиликаты щелочей                 | $\overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ; $\overset{\text{I}}{\text{M}} = \text{Na, H, (K)}$<br>Fe<br>Cr<br>Mn |
| 1. Алюмосиликаты<br>(главным образом Mg) | $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{SiO}_6$ ; $\overset{\text{II}}{\text{M}} = \text{Mg, Fe}^1$                                 |

Из них соединения второго типа в этом строении известны только в форме изоморфной подмеси, в чистом виде не получены, тогда как изоморфизм  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  и пр. с метасиликатами несомненен, так как соединения эти встречаются в чистом виде (группа лейцита) и близки по форме к моноклинным пироксенам<sup>2</sup>. Некоторые пироксены заключают еще в значительном количестве в изоморфной смеси *титановые соединения*, главным образом, по-видимому, соединения типа  $\text{RTiO}_3$ , может быть, также ферри- и алюмотитанаты.

Иногда примешано небольшое количество (до 5%) *хромосиликатов*, аналогичных алюмо- и феррисиликатам.

Попадаются разности пироксенов, содержащие *ванадиевую кислоту*<sup>3</sup>, в неизвестной для нас форме соединений; нахождение 3–4%  $\text{V}_2\text{O}_3$  мало меняет кристаллографические и оптические свойства минералов.

Несмотря на такое разнообразие подмесей, основной характер метакремневых солей, как *растворителей*, остается неизменным.

**166.** Примесь воды, наблюдаемая в этих минералах, имеет весьма своеобразный характер. Вода поглощается ими довольно легко, аналогично всем силикатам и алюмосиликатам. Вначале получают, по-видимому, твердые растворы (доссосиационные системы), содержащие иногда до 4–5%  $\text{H}_2\text{O}$  (чаще до 0,5%). Вода эта иногда удаляется очень легко (нагреванием до  $150^\circ$ ), но часто необходимо прокалывание до красного каления для удаления такой поглощенной воды. Из известных анализов нельзя вывести никаких определенных отношений между количеством поглощенной силикатом воды и массой самого силиката. Тело сохраняет вполне свою однородность, причем физи-

<sup>1</sup> По формуле этому классу соединений отвечают редкие минералы – призматин и корнерупин  $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ .

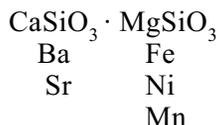
<sup>2</sup> Анализы однородных моноклинных пироксенов указывают иногда на присутствие какого-то другого типа алюмо- (или ферри-) силиката Mg и Fe, более богатого  $\text{SiO}_2$ , чем  $\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Al}_2\text{SiO}_6$ .

<sup>3</sup> Это так называемый *ванадиолит*, *лавровит*, *ванадиевый диаллаг*. Вероятна примесь *ванадиосиликатов*, т.е. производных  $p\text{V}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ . Они заключают всегда, по-видимому, и хромосиликаты.

ческие свойства вещества иногда резко меняются (ср. протобастит). Все это указывает, что вода имеет цеолитный характер.

Процесс нередко останавливается на этом. Но затем мы замечаем постепенное изменение метакремневой соли (растворителя) – ее гидратацию, приводящую в конце концов к сложному типу соединений – к группе серпентина, в которую переходят под влиянием  $H_2O$  и ортокремневые соли.

167. Сам растворитель в группе моноклинных пироксенов не всегда представляет простую изоморфную смесь солей типа  $\overset{II}{R}SiO_3$ , где  $\overset{II}{R} = Mg, Fe, Zn, Ni, Mn$  и т.д. Присутствие значительного количества соли  $Ca$ , элемента, который не принадлежит целиком к изоморфному ряду  $Mg$ , вызывает взаимодействие между  $CaSiO_3$  и другими метакремневыми солями. Образуются двойные соли типа



Эти двойные соли способны давать между собою изоморфные смеси, а также растворять алюмо- и феррисиликаты.

В одном из минералов этой группы – *пектолите* – наблюдается значительная изоморфная подмесь  $Na_2SiO_3$ , реже  $K_2SiO_3$ . Та же подмесь в меньшем количестве находится в волластоните и, может быть, в диопсидах.

Благодаря таким особенностям химического состава, мы различаем здесь много минералов. Принимая во внимание главные химические признаки и физические свойства, все их можно соединить в три ряда:

- 1) ряд *волластонита*,
- 2) ряд *диопсида*,
- 3) ряд *авгита*.

#### 1. Ряд волластонита

168. Только два минерала этого ряда встречаются нередко в значительных количествах и имеют значение в химии земной коры – *волластонит* и *пектолит*.

**Химический состав.** Волластонит и пектолит по своему химическому составу почти целиком отвечают метакремневым солям. Состав волластонита довольно точно отвечает формуле  $CaSiO_3$ , однако химические анализы почти всегда показывают наличие в нем  $MgO$  (иногда более 1%) и в некоторых случаях  $FeO$ ,  $MnO$  и  $Na_2O$ . Кроме того, в волластоните обычно обнаруживается содержание  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  (иногда до 2%), что указывает на присутствие в них примеси алюмо- (ферри-) силикатов. Весьма обычно наличие в волластонитах воды, содержание которой в отдельных случаях доходит до 2% и более.

Пектолит всегда содержит значительное количество  $Na_2O$  (до 10%) и  $H_2O$  (не менее 2%); пересчет лучших анализов пектолита показывает, что отношение в нем  $Na$  и  $Ca$  довольно постоянно и приближается к 1 : 2, что позволяет некоторым авторам давать для пектолита формулу  $HNaCa_2Si_3O_9$ . Однако содержание  $Na_2O$  в пектолитах не всегда оказывается постоянным, и известны случаи его значительного колебания; поэтому не исключается возможность предположения, что здесь мы имеем изоморфные смеси  $CaSiO_3$  и  $Na_2SiO_3$ .

Таблица 10

Название	Отношение осей	Угол $\beta$	Уд. вес	Тв.	Оптический характер
Волластонит	1,052 : 1 : 0,969	84°35'	2,8–2,9	4–5	–
Пектолит	1,114 : 1 : 0,986	84°46'	2,74–2,88	4,5–5	+

Известны случаи значительного содержания в пектолитах MgO (до 6,9%) и MnO (до 4,25%), почему выделяют разновидности – *магнезиальный пектолит* и *марганцевый пектолит*.

Необходимо отметить, что волластонит и пектолит легко разлагаются HCl с выделением студенистого кремнезема, чем отличаются от других метасиликатов.

**169. Физические свойства.** Волластонит и пектолит кристаллизуются в моноклинной системе. Волластонит нередко встречается в отчетливо образованных крупных кристаллах, богатых формами и имеющих таблитчатый габитус вследствие преобладающего развития граней (100) или (001), почему ему иногда дают название – *досчатый шпат*. Чаще он образует шестоватые, лучистые и скорлуповатые агрегаты. Сп. по (001) и (100) средняя. Цвет обычно белый, сероватый, красновато-желтый; иногда бесцветен.

Волластонит ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) образуется и устойчив при температурах ниже 1200°. При нагревании его до 1200° он превращается в другую полиморфную разновидность, носящую название *псевдоволластонита* ( $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>); эта модификация устойчива в области температур от 1200° до точки плавления (1540°) и, являясь псевдогексагональной, кристаллизуется, вероятно, также в моноклинной системе.

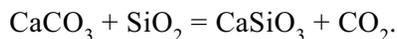
Обратное превращение  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> в  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> при простом охлаждении не происходит и удаётся лишь при наличии особых условий (в присутствии некоторых минерализаторов<sup>1</sup>).

Пектолит встречается также в кристаллах, вытянутых по оси *Y* и образующих *лучистые агрегаты*, иногда очень тонкого сложения.

Некоторые из физических свойств этих минералов сведены в таблице 10.

**170. Условия генезиса и изменения.** Волластонит является *типичным контактовым минералом* и встречается часто на контакте известняков с изверженными породами, образуя иногда довольно значительные массы (например близ Санта-Фе в Мексике), или *входя в состав скарнов* вместе с гранатом, диопсидом, эпидотом, кальцитом и др.

Схема реакции его образования:



Волластонит встречается также среди мраморов зоны кристаллических сланцев (региональный метаморфизм)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Псевдоволластонит искусственно получается из расплавов и содержится в некоторых шлаках.

<sup>2</sup> Опыты Дзя и Шефферда (1906–1907 гг.) показали, что волластонит не может образоваться при *t*° выше 1180°.

Пектолит образуется значительно реже. Он находится большею частью в метаморфических породах и, главным образом, в пустотах основных изверженных пород, где он выделился из водных растворов вместе с цеолитами (гора Монцони в Тироле, Isle Royale на Верхнем озере и др.). Пектолит довольно часто встречается среди пегматитовых выделений щелочных пород Хибинских тундр.

На земной поверхности минералы эти распадаются. Конечными продуктами являются опалы,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

## 2. Ряд диопсида

**171. Химический состав.** В минералах ряда диопсида растворителем служит двойная соль  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  или  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , или, точнее, их изоморфная смесь  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ . Соединения эти содержат обычно небольшое количество (до 5%) изоморфных подмесей алюмо- и феррисиликатов (изредка хромосиликатов); нередко заключают цеолитную воду (может быть, вследствие начавшегося изменения).

Двойные соли  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  способны, по-видимому, смешиваться во всех пропорциях и дают непрерывный ряд изоморфных, смесей. Под именем *диопсида* объединяют все члены ряда, в которых преобладает известково-магнезиальный компонент (от  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  до  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ). Минералы этого ряда, в которых преобладает железистый компонент (от  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  до  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ), называют *геденбергитом*. Во многих случаях минералы этого ряда содержат Mn и иногда Zn в форме  $\text{MnSiO}_3$  и  $\text{ZnSiO}_3$ <sup>1</sup>. В случаях значительного содержания марганца (до 11 % MnO), минералу дают название *шефферита*; в случаях значительного содержания цинка (до 10% ZnO) – *джефферсонита*.

Состав всех этих тел сильно колеблется, что видно из таблицы крайних чисел анализов (таблица 11).

Таблица 11

	Чистый $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Чистый $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	Диопсид	Геденбергит	Шефферит	Джефферсонит
$\text{SiO}_2$	55,6	48,4	50,3–55,5	47,1–51,5	48,3–52,3	45,9–51,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	–	–	0–2,9	0–4,0	0–2,0	0–1,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	–	–	0–2,6	0–5,0	0–3,2	0–4,2
CaO	25,9	22,2	19,8–25,6	16,7–21,1	11,7–22,1	15,5–23,7
MgO	18,5	–	9,5–18,5	1,6–12,9	1,3–15,2	3,6–12,6
FeO	–	29,5	0–13,9	15,9–27,5	1,6–26,2	0–10,5
MnO	–	–	0–1,3	0–2,6	5,8–10,9	7,0–10,2
ZnO	–	–	–	–	–	3,3–10,2
$\text{Na}_2\text{O}$	–	–	0–0,8	0–1,4	0–0,2	0–0,1
$\text{H}_2\text{O}$	–	–	0–1,5	0–1,1	0–1,3	0,4–1,3

<sup>1</sup> Марганец и цинк должно быть замещают железо, хотя для марганца возможно замещение кальция.

**172. Физические свойства.** Все эти вещества встречаются в зернах и зернистых массах, а также нередко в форме прекрасно образованных кристаллов. Кристаллы диопсида – геденбергита обычно вытянуты по оси *Z* и имеют квадратный габитус, вследствие преобладания (010) и (100) и слабого развития (110). Диопсид весьма богат кристаллическими формами, число которых простирается до 80. Нередки двойники по (100). Спайность ясная по (110). Иногда отчетливая отдельность по третьему пинакоиду (*малаколит, салит*).

Диопсид иногда бывает бесцветен или белого цвета, но чаще, с увеличением примеси  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , принимает все более и более голубовато-зеленую окраску (у геденбергитов до черной). Тв. 5–6; уд. вес. от 3,1 (у диопсида) до 3,5 (у геденбергита).

**173. Условия генезиса и изменения.** Диопсид – минерал очень распространенный. Он входит в состав некоторых изверженных пород (пироксеновый гранит, диорит, сиенит, пироксенит и др.), являясь в этих случаях *минералом магматического происхождения*. Однако наиболее характерным для диопсида является нахождение его в *контактных месторождениях*, где он входит в состав скарновых образований вместе с волластонитом, гранатом, везувианом и эпидотом; иногда встречаются контактовые образования, почти нацело состоящие из диопсида. В этих случаях *образование диопсида связано с пневмато-гидротермальным процессом*. Иногда диопсид встречается в кристаллических известняках (мраморах) в связи с *региональным метаморфизмом*. Местами он выделяется в значительных количествах. Таковы, например, выделения диопсида (малаколит) в связи с мраморами около Рохлица в Саксонии; диопсиды, выделившиеся в трещинах хлоритового сланца в Циллертале; диопсиды в гранатовых скарнах Ахматовской копи на Урале; диопсиды в трещинах плотного граната (среди серпентинов) в Ала в Пьемонте и ряд других. Образование геденбергита *типично контактовое*, и он встречается главным образом в контактовых месторождениях магнитного железняка.

Минералы этого ряда более устойчивы, чем другие пироксены. Однако, под влиянием процессов метаморфизации (последующие более холодные фазы гидротермального процесса и процессы выветривания на земной поверхности), они в некоторых случаях изменяются и превращаются в серпентин и реже в тальк; иногда они переходят в амфиболы, богатые  $\text{CaSiO}_3$ . Разности, богатые железом (геденбергиты), легко дают лимонит.

### 3. Ряд авгита

**174. Химический состав.** Представители многочисленного ряда авгита дают почти непрерывный переход от метасиликатов к чистым алюмо- и феррисиликатам.

Резкую границу между минералами ряда диопсида и минералами ряда авгита установить невозможно, и по существу мы имеем один непрерывный ряд. Различие между ними сводится к различному содержанию алюмо-(ферри-)силикатов. В то время как в минералах ряда диопсида содержание этих подмесей не превышает 5%, члены ряда авгита содержат большее количество алюмо-(ферри-)силикатов, обыкновенно не менее 10–15% (некоторые *лейк-авгиты, хром-диопсиды, энстатит-авгиты, диаллаги*), а чаще еще значительно более.

Известны разности, заключающие до 60% алюмо-(ферри-)силиката типа  $M(Al, Fe)_2SiO_6$ , а искусственно получены авгиты, содержащие до 73% этого соединения. Еще больше иногда примесь щелочного алюмо-(ферри-)силиката: авгиты переходят непрерывно к чистым (до 100%) соединениям этого состава (эгирин –  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  и т.п.), которые многими авторами и относятся к группе авгитов.

Обыкновенно, однако, в авгитах примесь таких щелочных алюмо- (ферри-) силикатов значительно меньше и в наиболее ими богатых *эгирин-авгитах* едва ли достигает 50%.

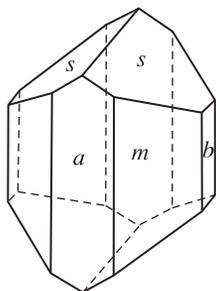


Рис. 14.

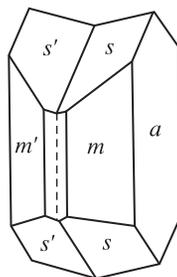


Рис. 15.

В авгитах, весьма обычна, небольшая примесь Ti, достигающая максимума в *титан-авгите*; трудно сказать, в какой форме находится Ti, т.е. замещает ли он изоморфно Si (входя в смесь в форме  $RTiO_3^{IV}$ ), или Al (входя, следовательно, в форме  $RTi_2SiO_6^{II,III}$ ) или оба эти элемента ( $RTi_2TiO_6^{II,III,IV}$ ).

Небольшие количества Cr и V<sup>1</sup> встречаются в авгитах, но не играют в них особенно существенной роли. Эти элементы вероятно замещают Al.

Весьма характерна примесь цеолитной воды. Небольшое количество водорода (при прокаливании минерала удаляется в форме  $H_2O$ ) известно в очень многих авгитах; для некоторых – диаллагов – анализы почти всегда указывают на присутствие небольшого количества (до 2,5%)  $H_2O$ .

Химический состав минералов этого ряда виден из таблицы 12.

**175. Физические свойства.** Минералы эти встречаются в форме отдельных, иногда хорошо образованных кристаллов, а также в зернистых и шестоватых агрегатах. Кристаллы авгита характеризуются развитием форм (110), (100) и (111) (так называемая «авгитовая пара», рис. 14). Нередки двойники по (100) – *авгитовый закон* (рис. 15). Для авгитов очень обычна зернистая структура<sup>2</sup>. Нередко авгиты, выделяясь из расплавленной силикатовой магмы,

<sup>1</sup> Вероятно, в истории ванадия в земной коре ванадиевые пироксены, *лавровиты* (содержащие около 3%  $V_2O_3$ ), окажутся в этом отношении одними из важнейших соединений.

<sup>2</sup> Нередко нахождение различных разностей в одном кристалле или зерне, причем получается характерная зонарная структура. Так, в плутонических породах, богатых щелочами, нередко кристаллы авгита *зонарной структуры*, причем внутреннее ядро состоит из авгита, следующую по направлению к периферии оболочку составляет эгирин-авгит и, наконец, наружный слой образован эгирином.

Таблица 12

	Хром-ди- оксид	Энстатит- авгит	Лейк- авгит	Диалаг	Авгит	Эгирин- авгит	Титан- авгит
SiO <sub>2</sub>	49,4–54,9	47,7–53,5	47,5–53,8	42,2–53,5	40,8–54,9	37,2–51,7	42,1–48,7
TiO <sub>2</sub>	–	0–0,7	0–0,9	0–0,9	0–0,8	0–1,2	2,4–4,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5–7,4	3,0–8,4	4,2–10,8	2,2–15,6	0,9–14,2	0,6–21,5	2,8–10,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–5,9	0,5–6,0	0–2,1	0–6,5	0–12,7	3,8–17,2	3,2–7,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7–2,9	0–1,1	0–0,4	0–0,6	0–1,1	–	–
CaO	13,1–22,1	6,0–11,4	22,4–25,5	6,2–25,6	10,5–24,3	3,9–17,6	16,6–24,2
MgO	12,5–20,1	12,9–22,2	7,5–14,8	7,2–21,6	7,0–19,5	2,2–11,7	10,9–15,4
FeO	2,7–9,7	10,7–22,9	0–7,6	3,0–15,2	0–23,4	0–23,2	2,7–9,7
MnO	0–0,7	0–0,8	0–0,3	0–0,5	0–0,1	–	0–0,4
K <sub>2</sub> O	0–1,5	0–0,4	0–0,3	0–1,2	0–2,6	0,3–4,7	0–0,5
Na <sub>2</sub> O	0–1,3	0–0,8	0–0,9	0–2,2	0–2,6	3,0–10,7	0–1,7
H <sub>2</sub> O	0–1,5	0–0,8	0–0,4	0,6–4,7	0–0,5	–	0–0,1

Таблица 13

Название	<i>Ng</i>	<i>Nm</i>	<i>Np</i>	<i>Ng–Np</i>	<i>cNg</i>	<i>2V</i>
Диопсид	1,681–1,699	1,671–1,677	1,651–1,670	0,028–0,032	36–28°42′	54–59°
Геденбергит	1,730–1,751	1,736–1,745	1,732–1,739	0,018–0,022	47–48°	59–60°
Энстатит-авгит	1,710–1,744	–	1,69–1,714	0,024	44°	40° (до 16°)
Авгит	1,710–1,724	1,692–1,706	1,686–1,700	0,024–0,026	41–49°	58–62°
Эгирин-авгит	1,709–1,749	1,687	1,680–1,720	0,029–0,031	65–75°	60–65°

захватывают огромное количество стекла, микролиты другого авгита, газо-вые включения и т.п., придающие им пойкилитическую структуру.

Все авгиты обладают спайностью по (110); спайность нередко выражена плохо, а у титан-авгитов всегда несовершенная. У *диалага* она почти незаметна и заменена *весьма развитой отдельностью* по (100); на плоскостях отдельности *диалага* обычно наблюдается своеобразный *металлический отлив*<sup>1</sup>.

Цвет у различных разновидностей авгитов неодинаков, но вообще преобладают зеленые тона: *лейк-авгит* – бесцветен; *диалаг* – светлый, зеленый, серый, бурый; *хром-диопсид* – изумрудно-зеленый; *титан-авгит* – фиолетовый до черного (сильно плеохроичен). Тв. 5–6 (у *диалагов* меньше 4–5); уд. вес от 3,2 до 3,6.

Все моноклинные пироксены (от диопсида до эгирин-авгита) характеризуются следующей ориентировкой *эллипсоида оптической упругости*: плоскость оптических осей в них параллельна второму пинакоиду (010), ось *Nm* совпадает со второй кристаллографической осью. При этом угол наклона острой положительной биссектрисы относительно третьей кристаллографической оси (*cNg*) колеблется для различных членов этого ряда от 36 до 75°. Угол

<sup>1</sup> Диалагом называют иногда вообще моноклинные пироксены, как бедные алюмосиликатом (т.е. относящиеся к ряду диопсида), так и богатые им, обладающие вышеуказанной ясною отдельностью по (100).

оптических осей всегда положительный и колеблется в пределах от 40 до 65°. В табл. 13 приводятся оптические константы моноклинных пироксенов, с помощью которых они легко устанавливаются в шлифах под микроскопом.

**176. Условия генезиса.** Авгиты являются чрезвычайно распространенными в земной коре. Они образуются преимущественно *путем кристаллизации из магмы* и играют весьма важную роль в составе горных пород, являясь одной из главных составных частей ряда изверженных пород, как глубинных (некоторые граниты, сиениты, диориты, габбро и др.), так *особенно и излившихся* (диабазы, трахиты, андезиты, базальты, их туфы и вулканические пеплы).

В диабазах, например, количество авгитов доходит до 18–50% породы; авгиты диабазов относительно бедны алюмосиликатами, CaO и богаты FeO и MgO.

Авгиты составляют значительную часть *вулканических пород*, входя в состав лавы современных и более древних вулканов. Этим путем они постоянно образуются в земной коре. Вулканический пепел нередко почти сплошь состоит из кристаллов авгита (окрестности Везувия, вулканы Лаахского озера и т.п.).

*Диаллаги* являются главной составной частью пород группы габбро, в которых нередко образуют главную составную часть.

*Титан-авгиты* встречаются в некоторых базальтовых породах (например в лимбургитах); они очень характерны для лайковых комптонитов, в которых иногда образуют порфиновые выделения.

*Хром-диопсиды* встречаются в оливиновых породах (лерцолитах и др.). По-видимому, некоторые авгиты диабазов и базальтов принадлежат к этой разновидности.

*Эгирин-авгиты* встречаются в некоторых щелочных породах, например в нефелиновых, канкринитовых и т.п. сиенитах (Норвегия, Хибинские и Ловозерские тундры на Кольском полуострове). Не менее часты они и в породах фонолитовой группы.

Другим типом месторождений авгитов является нахождение их в породах метаморфических (гнейсы, кристаллические сланцы), где, впрочем, авгиты встречаются значительно реже роговых обманок.

**177. Изменение.** К сожалению, все физические свойства минералов ряда авгита изучены недостаточно и при обычных определениях пород не всегда делаются различия между находящимися в них авгитами. Анализ авгитов, выделенных из пород, мало. Поэтому можно говорить об изменениях минералов ряда авгита лишь в общих чертах.

Как уже было указано, процессы образования в природе авгитов и роговых обманок могут быть охвачены рамками следующих, четырех поколений (схема устойчивости):

$$\text{Авгиты} \left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ высокая } t \text{ и низкое } p \text{ (вулканические породы и неглубокие плутонические)} \\ 2) \text{ низкая } t \text{ и высокое } p \text{ (верхние части кристаллически-слоистых пород)} \end{array} \right.$$

Роговые обманки  $\left\{ \begin{array}{l} 3) \text{ высокая } t \text{ и высокое } p \text{ (плутонические породы и нижние} \\ \text{части кристаллически-слоистых пород)} \\ 4) \text{ низкая } t \text{ и низкое } p \text{ (вблизи земной поверхности)} \end{array} \right.$

Эта схема подтверждается и лабораторными опытами и изучением взаимных переходов в земной коре авгитов и роговых обманок. Так, еще старинные опыты Розе показали, что после сплавления авгиты выкристаллизовываются в форме авгитов, сплавленные же роговые обманки выкристаллизовываются также в форме авгитов. Таким образом авгит есть та форма, которая выделяется из сплава метасиликата при быстром его застывании. Нагревание роговой обманки превращает ее в авгит, причем переход иногда совершается в твердом состоянии, без сплавления, что видно, например, на некоторых включениях роговой обманки в вулканических породах.

В свою очередь, в *верхней зоне* земной коры авгит медленно переходит в роговую обманку. По-видимому, это процесс, совершающийся в природе в огромных размерах. Впервые Розе обратил внимание на нахождение кристаллов, имеющих наружную форму авгита, но составленных из тончайших волокон, имеющих все свойства роговой обманки. Такие кристаллы были названы им *уралитом*, так как оказались широко распространенными на Урале, исследованием которого занимался Розе. Дальнейшие исследования, главным образом петрографов, указали, что авгиты в древних породах очень часто оказываются подвергшимися превращению в роговую обманку – в уралит, и процесс этот иногда совершается нацело, т.е. в породе, содержащей некогда авгит, он весь перешел в волокнистую роговую обманку. Такой процесс получил название *уралитизации*. Уралитизация не является результатом простой молекулярной перегруппировки: одновременно происходят химические процессы, так как состав уралита не вполне соответствует составу авгита, из которого он произошел. Насколько теперь известны эти *процессы*, мы наблюдаем здесь удаление из авгитов Са и Al (переход их в кальцит, эпидот), превращение FeO в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образование при этом феррисиликатов) и обогащение уралита щелочами и водой (вхождение феррисиликата типа Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). Такие уралиты местами распространены в огромном количестве (Урал, Альпы и пр.).

Наблюдения над некоторыми кристаллически-слоистыми породами указали на многочисленные случаи, когда в природе происходил обратный процесс: превращение роговой обманки в авгит (верхние части метаморфических пород).

Уже давно наблюдался переход авгита в интрузивных породах в роговую обманку, не имеющую свойств уралита. Авгиты сиенитов, авгитовых диоритов, некоторых габбро и т.п., оказываются недошедшими с поверхности, а иногда и целиком, в роговую обманку. Эти псевдоморфозы нельзя смешивать с уралитом. Они происходят в *глубоких участках* земной коры. Процесс их образования отнюдь не может рассматриваться, как молекулярная перегруппировка; они связаны с химическими изменениями исходного метасиликата.

Таким образом мы видим, что существуют определенные условия, когда выделяются те или иные разности метасиликатов и в природе постоянно происходят процессы перехода их из одной разности в другую. По-видимому, в связи с условиями застывания силикатовых магм находится выделение авгитов.



**179. Физические свойства.** Родонит кристаллизуется в триклинной системе; кристаллы встречаются весьма редко и обыкновенно он выделяется в плотных или зернистых массах. Спайность более или менее совершенная по (110) и ( $\bar{1}10$ ), которые образуют между собою угол в  $87^{\circ}38'$ , т.е. очень близкий к углу призмы авгитов. Тв. 5–5,5; уд. вес 3,5–3,7; цвет темно-розовый, розово-красный, красновато-бурый или серый (у железистого родонита – до черного).

**180. Условия генезиса и изменения.** Родонит и бустамит встречаются довольно часто, главным образом в области развития *кристаллических сланцев и метаморфических пород*, нередко на контакте с другими породами. Находятся часто в связи с кварцитами, яшмами и т.п. Генезис их неясен и, может быть, объясняется метасоматическим путем. Из таких месторождений большие массы родонита встречаются на Урале (например, близ дер. Малой Седельниковой в 26 км к ЮЮВ от Свердловска), в Швеции (Пайсберг близ Филиппштадта), в Испании (Куэльва) и др.

Родонит образуется также из водных растворов (в жилах, например в Колорадо, Lake City) и в результате превращения первичных соединений марганца, например франклинитов.

Родонит и его разновидности на земной поверхности очень быстро изменяются, превращаясь в ряд неизученных марганцевых силикатов, богатых  $H_2O$ , карбонатов и выделяя, в конце концов, Mn в форме пиролюзита.

## Семейство амфиболов (роговых обманок)<sup>1</sup>

### Введение

**181.** Семейство амфиболов является еще более распространенным в земной коре, чем семейство пироксенов. Общая формула этих соединений аналогична пироксенам:



Характерными отличительными чертами амфиболов являются следующие главнейшие их свойства:

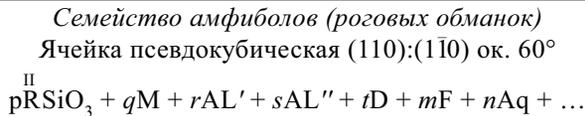
- 1) псевдогексагональная ячейка;
- 2) совершенная спайность по (110) с углом, близким к  $60^{\circ}$ ;
- 3) условия генезиса:  $\begin{cases} \text{высокая } t \text{ и высокое } p \\ \text{низкая } t \text{ и низкое } p \end{cases}$
- 4) бóльшая сложность химического состава: чаще встречаются F, Ti, Zr, V, Sn, щелочи, (OH).

В двойных солях (гр. D) у амфиболов отношение (Mg, Fe) : Ca в среднем приближается к 3, почему формулу их обыкновенно представляли в виде  $Ca(Mg, Fe)_3Si_4O_{12}$ . Госснер (1924 г.) и Кунитц (1929 г.), на основании критического пересмотра химических анализов тремолита (минерал из семейства амфиболов, соответствующий диопсиду из семейства пироксенов), ус-

<sup>1</sup> Название сложилось исторически – рудокопами. Тела эти не являются металлическими рудами, хотя и обладают иногда полуметаллическим блеском, вводившим рудокопов в заблуждение. Обыкновенно термин «амфибол» употребляют для названия всех членов семейств, а «роговой обманкой» называют лишь некоторые глиноземсодержащие моноклинные амфиболы.

тановили в нем наличие конституционной воды и дали ему новую формулу:  $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$ . Варрен (1929 г.) путем детального рентгенометрического анализа установил структуру кристаллов тремолита и подтвердил его формулу, установленную Госснером и Кунитцем<sup>1</sup>.

Кристаллическая система для многих членов этого семейства установлена очень неточно. Считают, что, подобно пироксенам, представители семейства амфиболов кристаллизуются в трех системах: ромбической, моноклинной и триклинной, однако различия здесь выражены значительно слабее. Разности ромбической системы, может быть, принадлежат к моноклинной системе с мимезией оптических свойств. В кристаллических свойствах многих моноклинных амфиболов наблюдаются отклонения от моноклинной системы, и очень вероятно, что некоторые из них в действительности кристаллизуются в триклинной системе.



I Ромбическая система	$(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3 + x\text{AL}$	Ряд антофиллит – жедрит
II Моноклинная система	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ $(\text{Mg, Fe, Ca})\text{SiO}_3 + r\text{AL}' +$ $+ s\text{AL}'' + m\text{F} + n\text{Aq}$ $(\text{Fe, Mg, Ca})\text{SiO}_3 + r\text{AL}' +$ $+ s\text{AL}'' + q\text{M} + m\text{F}$	Ряд тремолит – актинолит » роговой обманки » щелочных амфиболов
III Триклинная система	$(\text{Fe, Mg, Ca})\text{SiO}_3 + x\text{AL} +$ $+ q\text{M}$	Ряд коссирита

Наконец, необходимо отметить, что, в то время как минералы семейства пироксенов, как правило, не обладают плеохроизмом, или обладают им в некоторых случаях в малой степени, минералы сем. амфиболов обладают почти всегда отчетливо выраженным плеохроизмом. Классификация амфиболов может быть в общих чертах представлена схемой, приведенной выше.

#### Ромбические амфиболы

**182.** Ромбические амфиболы распространены очень мало и, в отличие от ромбических пироксенов, не играют в природе сколько-нибудь заметной роли. Из более изученных минералов сюда могут быть отнесены два: *антофиллит* и *жедрит*.

**Химический состав.** Оба эти минерала в основном представляют собой метасиликат магния ( $\text{MgSiO}_3$ ), однако они всегда содержат значительное количество  $\text{FeSiO}_3$  и потому формула растворителя может быть представлена

<sup>1</sup> Условия образования амфиболов, как указывалось выше, отличны от таковых для пироксенов. Наличие в составе амфиболов гидроксила (ОН), или заменяющего его F, и обычное нахождение их в глубинных изверженных породах указывают, что образование амфиболов связано, вероятно, с наличием минерализаторов; на это указывают и случаи искусственного получения амфиболов.

Название	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	CaO	MnO	R <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Антофиллит	50,8–52,2	0,1–4,5	0–3,9	25,9–31,4	6,2–11,4	0–1,2	0–0,9	0–0,2	1,3–3,8
Жедрит	42,9–52,1	8,6–21,8	0–2,8	7,3–27,6	1,9–23,4	0–3,0	0–2,4	0–3,2	1,3–4,5

в виде (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>, в небольшом количестве в них растворены CaSiO<sub>3</sub> и MnSiO<sub>3</sub>. Жедрит включает много (до 30%) алюмосиликатов, которые лишь в небольших количествах входят в состав антофиллита. Химический состав их виден из приведенных чисел анализов (таблица 15).

**183. Физические свойства.** Хорошо образованных кристаллов с развитыми головками для этих минералов неизвестно. Обыкновенно они встречаются в сплошных массах, в лучистых по оси Z широкошестоватых агрегатах, в неделимых которых наблюдаются грани (110), (100) и (010), покрытые вертикальными штрихами. Сп. по (110) довольно совершенная, тв. 5,5–6; уд. вес 3–3,2; цвет печенково-бурый до желтовато-серого.

В некоторых случаях антофиллит представляет собою очень тонковолокнистые агрегаты, и тогда ему дают название *антофиллитового асбеста*.

**184. Условия генезиса и изменения.** Минералы эти встречаются в природе в следующих типах месторождений:

1. Главным образом они находятся в *метаморфических породах*, преимущественно в *их нижних частях* – в области развития гнейсов и кристаллических сланцев. Жедрит, по-видимому, встречается здесь чаще; например, в Бомле в Норвегии он дает разновидность гнейса, названную антофиллитовым гнейсом<sup>1</sup>.

2. Встречаются также в *контактных месторождениях*, где они являются вторичными продуктами; так например нередко слои, богатые антофиллитом на контакте диабазовых пород с гранитами и сиенитами (окр. Мейссена в Саксонии и др.).

3. В некоторых случаях можно заметить, что кристаллы оливина и гиперстена (в перидотитах и т.п.) постепенно превращаются в антофиллит, причем такое изменение начинается с поверхности кристалла и мало-помалу достигает его центра. Так например кристаллы гиперстена из норита окрестностей Авейрона во Франции в значительной мере превращены в антофиллит.

Под влиянием процессов изменения жедрит и особенно антофиллит превращаются в тальк – H<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, а Fe, в них заключенное, в лимонит.

### Моноклинные амфиболы

#### Введение

**185.** Большинство амфиболов кристаллизуется в моноклинной системе. Моноклинные амфиболы обладают еще большим распространением, чем моноклинные пироксены, и к ним относится большое число (до 40) минера-

<sup>1</sup> Обыкновенно не различают эти разности, вследствие чего и произошло название антофиллитового (а не жедритового) гнейса. К сожалению, оптический метод не всегда дает вполне надежные результаты для различия их.

лов. По своему качественному химическому составу они, в общем, аналогичны пироксенам, но, как указано было выше, имеют более сложную структуру. Для многих моноклинных амфиболов характерно богатство щелочами, главным образом соединениями Na. Чисто кальциевого амфибола, аналогичного кальциевому пироксену (волластониту), в природе не известно.

Аналогично моноклинным пироксенам, все моноклинные амфиболы можно поставить в три ряда:

- 1) ряд *тремолита* (*лучистого камня*),
- 2) ряд *роговой обманки*,
- 3) ряд *щелочных амфиболов*, богатых алюмосиликатом.

#### 1. Ряд *тремолита*

**186. Химический состав.** Минералы ряда *тремолита*, с точки зрения их химического состава, являются, в известной мере, аналогами минералов ряда *диопсида*. Растворителем в них обычно служит также известково-магнезиальная или известково-железистая двойная соль или их изоморфная смесь. Отношение в них Mg и Fe к Ca приближается к 3, почему формулы их можно представить в виде  $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{CaFe}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , для изоморфной смеси –  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , или, по новым данным Госснера, Кунитца и Варрена,  $(\text{OH})_2\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$ . *Тремолитом* называют члены ряда, не содержащие FeO или содержащие FeO в незначительном, сравнительно, количестве (до 3%); члены ряда, более богатые окисью железа, носят название *актинолита*, или *лучистого камня*.

Минералы эти содержат обычно небольшое количество (до 6%) изоморфных подмесей алюмо- и феррисиликатов, а также MnO, щелочи, H<sub>2</sub>O и иногда Cr, F и Ti.

Кроме этих минералов, мы имеем еще несколько более редких разновидностей, отличающихся своим химическим составом. *Рихтеритом* называют бедный алюмосиликатами амфибол, содержащий меньшее количество CaO, но довольно значительное количество Na<sub>2</sub>O (до 6,3%) и MnO (до 12,7%); разность *рихтерита*, почти не содержащая MnO (0,36%), но исключительно богатая Na<sub>2</sub>O (12,64%), названа *вальдгеймитом*.

В особый ряд можно выделить моноклинные амфиболы, отвечающие по своему составу ромбическим антофиллитам. Сюда относится *купферит*, приближающийся по своему составу к  $\text{MgSiO}_3$ , и *грюнерит*, почти отвечающий составу  $\text{FeSiO}_3$ . Амфибол состава, промежуточного между *купферитом* и *грюнеритом*, называется *кумингтонитом*  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ . *Даннеморитом* называют минерал этого ряда, содержащий малое количество CaO и много MnO (до 12%); FeO в нем значительно преобладает над MgO –  $(\text{Fe, Mn, Mg})\text{SiO}_3$ .

Колебания в химическом составе этих минералов см. табл. 16.

**187. Физические свойства.** Физические свойства представителей этого ряда изучены недостаточно полно, так как они редко дают хорошо образованные кристаллы, пригодные для детального исследования.

*Тремолит* и *актинолит* обыкновенно образуют длинные призматические кристаллы, вытянутые по оси Z и несущие грани форм (110) и (010), но без конечных плоскостей. *Тремолит* очень часто образует шестоватые, жилковатые агрегаты, *актинолит* – лучистые агрегаты. Кристаллы этих минералов

Таблица 16

	Тремолит	Актинолит	Рихтерит	Даннеморит	Купферит	Грюнерит
SiO <sub>2</sub>	54,3–58,6	51,3–57,4	50,0–56,3	48,3–49,6	51,4–59,3	43,9–47,2
TiO <sub>2</sub>	0–0,2	0–0,3	–	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–3,2	0,2–3,7	0–2,3	0–1,3	0–0,6	1,0–1,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1,6	0–3,1	0–2,1	0–1,8	0–0,3	0–1,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0–0,6	–	–	0–1,2	–
CaO	10,4–15,9	10,5–14,9	5,2–8,4	1,7–3,2	1,3–2,4	0,5–2,6
MgO	21,9–28,9	13,3–24,0	17,8–21,9	5,9–9,6	18,6–31,0	0–1,1
FeO	0–3,0	3,0–9,9	0,2–2,8	25,5–33,7	0–2,1	43,4–52,2
MnO	0–1,8	0–1,6	4,9–12,7	7,3–12,1	0–2,8	–
K <sub>2</sub> O	0–0,9	0–0,5	0,5–5,9	–	0–0,2	–
Na <sub>2</sub> O	0–2,1	0–2,5	1,9–6,3	–	0–0,4	–
Li <sub>2</sub> O	0–0,3	–	0–0,7	–	–	–
H <sub>2</sub> O	1,2–3,3	0–3,4	0,2–2,8	–	–	–
F	0–1,3	0–0,9	0–0,2	–	0–0,2	–

нередко образуют тончайшие нити, отличающиеся большой гибкостью; агрегаты таких тонких волокон тремолита и актинолита, большую часть встречающиеся в тальковых сланцах, известняках, образуют особую разновидность, называемую *тремолитовым* или *актинолитовым асбестом*. Волокна таких образований иногда расположены более или менее параллельно и довольно легко отделяются друг от друга (*горный лен*), а иногда являются спутанными напоподобие войлока (*горный войлок, горная кожа*)<sup>1</sup>.

Плотные разновидности актинолита, обладающие тонкой спутанно-волокнистой микроструктурой, носят название *нефрита*; под микроскопом нефрит оказывается обладающим той же чрезвычайно тонкой структурой, какую в грубом виде дает мягкая горная кожа. Нефрит обладает очень большой вязкостью и наощупь несколько жирен<sup>2</sup>.

Твердость этих минералов 5,5–6; уд. вес 2,9–3,0 у тремолита и 3,03–3,17 у актинолита; сп. по (110) совершенная; цвет у тремолита белый или

<sup>1</sup> Наименование *асбест* применяют к довольно большому числу минералов, отличных друг от друга как по химическому составу, так и по физическим свойствам, но имеющих один общий признак – длино- и тонковолокнистое сложение кристаллических агрегатов. Этот термин не определяет само минерала, а лишь форму его выделения. Поэтому, употребляя слово «асбест», необходимо прибавлять к нему прилагательное, указывающее на минерал, слагающий асбест, например серпентиновый асбест, тремолитовый асбест, актинолитовый асбест и т.д.

<sup>2</sup> Нефрит имеет большой интерес с точки зрения истории культуры. На заре человеческой культуры, когда люди еще не умели добывать металлы, нефрит являлся наилучшим материалом для самых разнообразных изделий. Торговля нефритом производилась в больших размерах.

Известны коренные европейские месторождения нефрита (Силезия, Альпы), которые разрабатывались в доисторическую эпоху. По этому вопросу существует обширная литература. В числе археологических находок на территории Европы попадаются нефритовые изделия, материал которых не европейского происхождения, а по-видимому азиатского.

В Азии коренные месторождения нефрита встречаются в Сибири, Китае, Северном Иране, окраинах Индии. На Востоке нефрит и до настоящего времени является весьма ценным поделочным камнем.

серый, у актинолитов – зеленый разных оттенков (до почти черного у разновидностей, богатых FeO).

**188. Условия генезиса и изменения.** Минералы этой группы являются чрезвычайно характерными по условиям своего образования. *Никогда и нигде они не выделялись из расплавленных силикатных магм.* Наиболее распространен из них актинолит. Условия генезиса их можно свести к следующим типам:

1. Главную область распространения этих тел составляют *кристаллические сланцы*. Актинолит нередко встречается среди них огромными массами, образуя актинолитовые сланцы. Такие сланцы очень распространены в Тироле, Альпах, на Урале. Актинолит входит в состав и некоторых других пород той же группы, например в хлоритовые сланцы и т.п. В той же группе пород – в кристаллических сланцах, в кристаллических известняках – находится тремолит, местами образующий большие скопления. Во всех этих случаях и актинолит и тремолит находятся в местах наиболее сильного *проявления регионального метаморфизма* и образовались, по-видимому, при участии давления в сильно измененных и разрушенных породах. При аналогичных условиях среди метаморфических пород находятся отдельные выделения нефрита, известные в немногих местах земной коры – в китайском Туркестане, в хребте Куэнь-Лунь, Восточной Сибири (система р. Онет, на о-вах Полинзии, в Альпах и др.

2. Совершенно другой способ представляет *образование их при изменении авгитов и оливинов*. Авгиты нередко дают такие изменения; так например диаллаг габбро иногда переходит в актинолит; при превращении оливина в серпентин часть находящейся в нем извести нередко выделяется в форме тремолита. Аналогично изменение серпентина в нефрит, связанное с влиянием давления. Кальций приносится при этом из других минералов, подвергающихся изменению одновременно с магниевыми силикатами (например из алюмосиликатов или карбонатов).

3. Нередко эти минералы выпадают *из водных растворов*, – таковы выделения в пустотах и трещинах тремолитового асбеста и др. Среди таких месторождений асбеста известны старинные месторождения в Тироле, на о-ве Корсика, на Урале в Пышминских горах и др.

4. Иногда эти тела являются *минералами контакта*, например в известняках на контакте их с породами гранитного типа или с кварцевыми жилами. В обоих случаях, очевидно, они (главным образом тремолит) образовались при действии горячих кремневых растворов на  $\text{CaCO}_3$ . Подобного рода месторождения распространены во Франции.

Минералы этого рода, главным образом актинолит и тремолит, постепенно подвергаются изменениям, *по преимуществу в тальк*. Иногда это изменение идет так, что целые слои актинолитового сланца превращаются в тальковый сланец. Разности, богатые Са, дают окенит, апофиллит и т.д. Нередко идут более глубокие изменения, большей частью в разностях, богатых Са и алюмосиликатами: происходит образование кальцита, хлорита, эпидота и пр.

Таблица 17

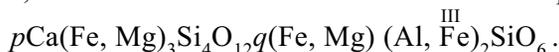
	Обкновенные роговые об- манки	Базальтиче- ские роговые обманки	Эденит	Паргасит	Баркевит	Соретит
SiO <sub>2</sub>	37,1–50,3	39,6–46,5	49,2–57,3	45,5–47,2	37,3–42,3	42,2–43,7
TiO <sub>2</sub>	0–1,4	3,4–6,7	–	0,1–1,2	0,8–1,1	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1–22,7	11,0–18,3	5,1–13,8	10,8–12,3	6,3–12,7	11,0–13,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2–9,3	5,1–15,3	0,1–2,8	0,2–0,8	6,7–10,5	9,6–10,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,5	–	–	–	–	–
CaO	0,8–15,3	10,9–15,8	11,6–16,7	12,2–13,3	9,7–11,4	12,3–13,8
MgO	1,8–21,0	10,4–14,3	16,6–23,4	20,6–21,9	1,1–11,5	11,9–12,8
FeO	4,6–25,3	0,6–11,3	0–3,2	0,4–1,6	9,0–21,7	7,9–9,9
MnO	0–3,0	0–0,3	0,1–0,3	0,1–0,4	0,8–1,9	0–0,2
K <sub>2</sub> O	0–2,9	0,6–2,2	0–0,8	1,4–1,8	1,5–2,7	0,1–0,7
Na <sub>2</sub> O	0–6,1	1,0–3,0	0–1,5	2,5–2,8	2,7–6,1	1,9–2,4
H <sub>2</sub> O	0–2,5	0–0,5	0,4–2,5	0,4–0,9	0,8–1,9	–
F	0–0,7	0–1,1	–	1,8–2,8	–	–

## 2. Ряд роговой обманки

**189. Химический состав.** Ряд роговой обманки содержит наибольшее количество минералов и является наиболее сложным по своему химическому составу. Этот ряд по химическому составу своих минералов оказывается в известной мере параллельным ряду авгита семейства пироксенов – здесь так же, как и там, *большую роль играют подмеси алюмо-(ферри-)силикатов*. В роговых обманках всегда присутствуют щелочи, которые в некоторых разновидностях играют значительную роль, образуя переходы к ряду щелочных роговых обманок. В состав их входит также некоторое количество конституционной воды и иногда F, Ti и Sr. Химический состав членов этого ряда виден из таблицы пределов колебания процентного содержания входящих в них окислов (таблица 17).

Из рассмотрения этой таблицы видно, что мы имеем здесь пять типов соединений<sup>1</sup>.

1. *Обыкновенная роговая обманка* является наименее определенным из всех членов этого ряда, может быть, потому, что в ней сосредоточены весьма разнообразные тела. По мере исследования из нее пришлось выделить другие члены этого ряда. Если мы обратим внимание только на постоянно присутствующие элементы, то химический состав ее может быть выражен:

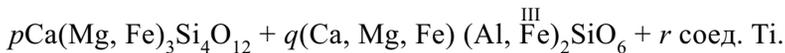


Разности ее, более богатые феррисиликатами, будут называться *соретитом*.

2. Вторым типом является *базальтическая роговая обманка*. Впервые Шнейдер указал на постоянное присутствие Ti в базальтической роговой обманке. Для нас совершенно неясна форма, в какой находится Ti в этих соеди-

<sup>1</sup> Наиболее важными являются 1 и 2.

нениях, может быть, он является аналогом  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и Al, а не Si. Следовательно формула базальтической роговой обманки будет:



Может быть, в состав ее всегда входят алюмо- и феррисиликаты щелочей  $[\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{\text{III}}$ .

3 и 4. Очень близкую группу соединений представляют *эденит* и *паргасит*, бедные феррисиликатами, очень схожие по условиям своего образования. Паргасит отличается большим количеством  $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6^{\text{III}}$  и присутствием значительной подмеси неизвестного нам фтористого соединения.

5. Наконец, последний член ряда *баркевикит* представляет переход к ряду щелочных амфиболов. Это амфибол, богатый щелочами в форме алюмо- и феррисиликатов. Баркевикит близок к арфведсониту.

Кроме этих членов ряда, необходимо отнести сюда еще несколько тел, более или менее резко отличающихся своими оптическими свойствами, но химически плохо изученных. Такова, например, роговая обманка, названная

*катафоритом*, которая является промежуточной между рядом роговых обманок и рядом щелочных амфиболов. Она резко отличается своими оптическими свойствами от всех роговых обманок, так что, по-видимому, заключает в изоморфной смеси какое-то соединение с своеобразным составом; богата Fe, щелочами и Ti. К ней близок *анафорит*, несколько отличающийся от нее составом и положением оптического эллипсоида.

**190. Физические свойства.** Некоторые физические свойства членов этого ряда колеблются весьма значительно, другие почти идентичны для минералов разного состава. Так, кристаллографические элементы, известные для всех членов ряда, позволяют без большой погрешности относить их к одной кристаллической сетке, например к сетке, выведенной Кокшаровым (главным образом на основании измерений Норденшильда):  $a : b : c - 0,548 : 1 : 0,294$ ;  $\beta = 75^\circ 02'$ . С другой стороны, оптические свойства этих тел варьируют в значительной степени.

Роговые обманки нередко дают хорошо образованные столбчатые по оси Z кристаллы с конечными плоскостями (всего известно до 30 простых форм); на них обычно преобладают грани форм: (110), (010), (001), (011), (111). В случаях значительного развития форм (110) и (010) при отсутствии (100) кристаллы роговой обманки приобретают псевдогексагональный габитус (чем легко отличаются от кристаллов авгита, см. рис. 16). Нередки двойники по (100). Спайность довольно совершенная по (110).

Кристаллическая форма роговых обманок в целом ряде случаев возбуждала сомнения. Были измерены кристаллы всех разновидностей, и все они, в об-

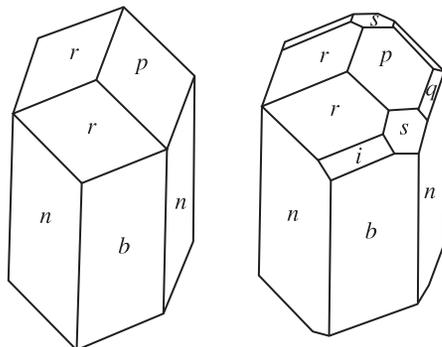


Рис. 16.

щем, дали одну и ту же кристаллическую сетку; однако, вместе с тем, нередко наблюдались отклонения, которые не вполне могли быть объяснены случайными ошибками<sup>1</sup>.

Роговые обманки большею частью встречаются в сплошном виде, в зернистых, лучисто-параллельно- или спутанно-волокнистых агрегатах. Тв. 5,5–6; уд. вес колеблется от 3,0 до 3,4, причем он наибольший для членов ряда, богатых  $\text{FeSiO}_3$  или феррисиликатами (для баркевикита 3,3–3,4), наименьший – для эденита и паргасита. Цвет меняется в зависимости от химического состава, причем эденит и паргасит светло-зеленые или бесцветные, все остальные на вид черные, причем обыкновенная роговая обманка в тонких пластинках зеленая или бурая, базальтическая роговая обманка и катафорит – бурые и красные, баркевикит – бурый.

**191.** Очень интересны изменения, которые происходят в роговых обманках под влиянием химических процессов, идущих в твердом состоянии, без разрушения кристаллической сетки. Явления эти были открыты Шнейдером и позднее подтверждены другими исследователями. При нагревании обыкновенных роговых обманок в атмосфере, содержащей воду, они переходят, по своим оптическим свойствам, в базальтическую роговую обманку. При нагревании происходит окисление  $\text{FeO}$  и постепенно меняются оптические свойства роговых обманок; эллипсоиды оптической упругости изменяют свое положение, и угол одной из их осей с осью  $Z$  кристалла становится равным нулю. То же самое наблюдается для базальтичекских роговых обманок, в которых этот угол не был равен нулю. Эти работы указали нам на одну из причин колебания в оптических свойствах роговых обманок – на влияние температуры. Базальтическая роговая обманка всегда находится в условиях, указывающих на предшествовавшее влияние высокой температуры.

При дальнейшем нагревании роговая обманка переходит в авгит и плавится.

**192. Условия генезиса.** Роговые обманки (в узком смысле этого слова) представляют чрезвычайно распространенные соединения, входящие в зна-

---

<sup>1</sup> Впервые Бейтгаупт заметил в обыкновенных роговых обманках (то же известно для базальтических роговых обманок и баркевикита) отклонения в углах, непонятные для тел моноклинной системы, причем спайность таких роговых обманок была различной степени совершенства по разным плоскостям (110). Наблюдения эти были позднее подтверждены более точными измерениями Скакки и др. над некоторыми роговыми обманками из окрестностей Везувия. Эти отклонения нельзя объяснить случайными ошибками или, как это думал Скакки, принадлежностью роговых обманок к другому классу моноклинной системы. Более вероятно предположение, что они указывают на кристаллизацию этих роговых обманок в *триклинной системе* с большим приближением к системе моноклинной.

В форме кристаллов роговых обманок есть ясное сходство с кристаллической формой пироксенов. *Впервые это* было выяснено Розе: угол (001) : (100) роговой обманки (т.е. угол –  $75^\circ 02'$ ) почти равен углу (101) : (100) авгита ( $74^\circ 30'$ ); углы призмы (110) роговой обманки [(110) : (1 $\bar{1}$ 0) –  $55^\circ 49'$ ] почти равны углам призмы (210) авгита [(210) : (2 $\bar{1}$ 0) =  $55^\circ 26'$ ] и т.д. Мы наблюдаем здесь очень близкое положение плоскостей в некоторых зонах (так называемый «изогонизм»), которое является очень характерным признаком для полиморфных веществ. При выбранном положении (001) эти плоскости в пироксенах и амфиболах почти параллельны (угол  $\beta$  для амфибола  $75^\circ 02'$ , для пироксена  $74^\circ 40'$ ). При очень обычных сростках амфибола и пироксена плоскости (001) их становятся почти параллельными (т.е. оси  $Z$  параллельны друг другу).

чительном количестве в состав земной коры. Условия их генезиса весьма разнообразны:

Высокая $t$	{	1) магмы
Высокое $p$		2) метаморфические породы
		3) контакты
Низкая $t$	{	4) изменение авгитов (вблизи земной поверхности)
Низкое $p$		

1. Обыкновенно роговая обманка в форме зерен входит в состав некоторых, главным образом плутонических и отчасти вулканических пород средней основности. Так, она образует с ортоклазом сиенит, с ортоклазом и кварцем – роговообманковый гранит, с плагиоклазом диорит и роговообманковый андезит и т.д.

В сиенитах количество ее доходит до 34–35%. Сиениты известны в большем количестве во многих местах земной коры.

Роговообманковый гранит встречается, вероятно, чаще сиенита; к нему, например, принадлежит гранит «раппакиви», занимающий значительные пространства в Финляндии, на юге европейской части СССР и т.д.

К этим породам близки различные порфиоровые их разновидности, где роговая обманка выделяется в форме кристаллов первой генерации, давая нередко вполне образованные кристаллы. В меньшем количестве входит она в состав некоторых жильных пород. В породах другого типа, например в гранитах, нефелиновых сиенитах, она редко находится в значительных количествах.

Диоритовые породы, вероятно, являются главным местом скопления роговой обманки – в них она составляет иногда до 40–50% породы.

Не менее распространены роговообманковые андезиты, к числу которых принадлежат лавы многих третичных и современных вулканов (например вулканы Оверни, Трансильвании, Канарских о-вов, Явы и т.д.).

Во всех этих случаях кристаллы роговой обманки образовались при условиях высокой  $t$  и высокого  $p$ , т.е. в глубоких слоях литосферы. В том случае, когда магма, содержащая кристаллы роговой обманки, поднимается из глубины к земной поверхности, то, понятно, параметры  $t$  и  $p$  уменьшаются. При своем дальнейшем поднятии магма может достигнуть, наконец, таких слоев земной коры, в которых величины температуры и давления уже не соответствуют условиям первичного возникновения в глубинах кристаллов роговой обманки. *Начинается процесс их растворения.* При сравнительно медленном подъеме магмы с кристаллами роговой обманки к земной поверхности, последние могут целиком раствориться и перейти в другие, более устойчивые при новых условиях, соединения. Однако в том случае, когда подъем магмы был быстр (лавы вулканов) и излившаяся на земную поверхность магма быстро застывает, процесс полного растворения кристаллов роговой обманки не успевает дойти до конца. Следы этого начавшегося растворения обнаруживаются в том, что кристаллы роговой обманки, находящиеся в таких вулканических породах, *бывают разъедены*, края их как бы оплавлены и т.п. Явление это можно видеть во всех содержащих роговую обманку вулканических породах – базальтах, роговообманковых андезитах, вулканических туффах и пр.

2. Роговая обманка встречается также в *области развития гнейсов и кристаллических сланцев* (в амфиболитовых гнейсах, амфиболитах и т.п.).

3. На местах *контактов гранитных массивов* распространены нередко разности гранита, богатые роговой обманкой. Иногда роговая обманка образуется как минерал контакта и в пустотах лав, при реакциях веществ в паробразном состоянии.

4. Наконец, роговая обманка образуется и в *верхней зоне земной коры*, являясь промежуточной стадией распада авгитов. Часть уралита принадлежит к обыкновенной роговой обманке. Породы, заключающие такую вторичную роговую обманку, чрезвычайно распространены. Местами авгитовые некогда породы целиком перешли в роговообманковые, например диабазы превратились в диориты с волокнистой роговой обманкой (таковы, породы Пиренеев и др.) и т.п.

**193.** Другие члены этого ряда значительно менее распространены: *паргасит* и *эденит* являются, главным образом, *минералами контакта* и находятся преимущественно в богатых Mg известняках или доломитах (о-в Паргас в Финляндии; эденит встречается в Эденвилле в штате Нью-Йорк). Они не образуют значительных скоплений, а дают большею частью отдельные рассеянные в породе зерна. К эдениту относятся некоторые вторичные роговые обманки, происшедшие путем изменений бедных Fe авгитов, главным образом диаллагов – так называемые *смарagdиты*. Иногда диаллаговая порода (например габбро) переходит целиком в роговообманковую, содержащую вместо диаллага эденит (смарagdит), например в Корсике. По-видимому, к эдениту принадлежат некоторые бедные Fe роговые обманки различных пород области кристаллических сланцев и гнейсов.

*Базальтическая роговая обманка*, как показывает само название, находится в *базальтах и других основных породах*<sup>1</sup>. Почти во всяком базальте мы видим такое выделение кристаллов базальтической роговой обманки. Базальтическая роговая обманка находится не столько в самом базальте, сколько в сопровождающих его туффах, бомбах, пепле и т.п. выделениях вулканов. Она образовалась на *некоторой глубине*, в верхних частях застывавшей на глубине магмы; эти части были выброшены, когда магма находилась еще в расплавленном состоянии. Точно так же в виде продукта первой генерации является она в некоторых жильных (средней основности) породах, например в жилах сиенитовой группы.

Аналогично распространение *баркевикита* – в некоторых богатых щелочами породах (например в авгитовых сиенитах Норвегии, мончикитах и т.п.); в нефелиновых сиенитах он встречается, но в небольших количествах.

*Катафорит* в заметных количествах (до 1,5%) встречается в некоторых щелочных породах (фойяитах, грорудитах Южной Норвегии).

**194. Изменения.** Под влиянием процессов метаморфизма роговые обманки в верхней зоне земной коры довольно быстро подвергаются изменению и переходят в *талк, хлорит*<sup>2</sup> и *минералы каолинового строения*<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Может быть встречается в некоторых диоритах.

<sup>2</sup> Для роговой обманки с большою примесью алюмосиликатов хлоритового ряда.

<sup>3</sup> Для роговой обманки с большою примесью алюмосиликатов каолинового ряда.

Таблица 18

	Арфведсонит	Рибеккит	Главкофан
SiO <sub>2</sub>	43,9–49,1	49,5–51,8	52,8–58,5
TiO <sub>2</sub>	–	0–1,4	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4–5,5	0–1,3	6,8–21,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7–4,2	14,5–28,3	4,3–10,9
CaO	2,3–4,7	1,2–3,2	1,0–4,8
MgO	0–0,8	0,1–0,4	4,0–13,1
FeO	27,7–33,4	9,3–21,4	0–15,5
MnO	0–0,5	0,6–1,8	0–0,6
K <sub>2</sub> O	1,1–2,9	0,7–1,4	0–1,0
Na <sub>2</sub> O	7,1–10,5	7,6–8,8	4,8–9,4
H <sub>2</sub> O	0,1–2,1	0–1,3	0,2–2,0

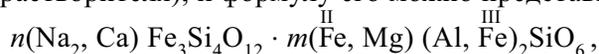
Наиболее обычен переход в хлорит, причем местами роговые обманки во всей породе переходят в хлорит. Менее часты переходы их в эпидот и в слюды биотита (эти последние изменения известны для обыкновенной роговой обманки и баркевикита).

### 3. Ряд щелочных амфиболов

**195. Химический состав.** Этот ряд моноклинных амфиболов включает в себе минералы, богатые щелочами, главным образом соединениями Na. Щелочи входят здесь в состав как группы M – (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), так и группы AL' – (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). Кроме этих соединений Na (и в меньшем количестве аналогичных им соединений K), в состав минералов этого ряда входит в некоторых случаях и группа AL'' – M(Al, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. Растворителем служит метасиликат, в составе которого большую роль обычно играет FeO.

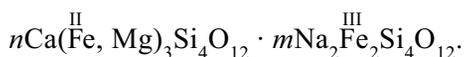
Химический состав некоторых наиболее обычных членов этого ряда виден из таблицы пределов колебаний процентного содержания входящих в них окислов (таблица 18).

*Арфведсонит* является как бы промежуточным членом между рядом тремолита и типичными щелочными амфиболами. Щелочи в нем входят в состав метасиликата (растворителя), и формулу его можно представить в виде:



причем отношение  $n : m$  близко к 10.

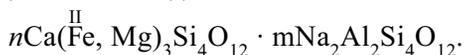
*Рибеккит* содержит значительное количество эгириновой молекулы Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> и в этом отношении является аналогом эгирин-авгита. Его формулу можно представить в виде:



К нему очень близок по составу *родузит*, в котором содержание MgO поднимается иногда до 12%.

*Главкофан* по своему составу является аналогом рибеккита, но отличается от последнего тем, что в него входит не ферри-, а алюмосиликат, и его

формулу можно представить в виде:



Однако в главкофанах, наряду с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , всегда присутствует и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и при этом иногда в довольно значительных количествах. Поэтому можно различать две разновидности главкофана – обычные, бедные феррисиликатам  $\text{Na}_2\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  и богатые им – *железистые главкофаны*<sup>1</sup>; последние являются промежуточными членами ряда рибеккит – главкофан и им дают иногда особые названия (*гастингсит, кроссит*).

**196. Физические свойства.** Минералы эти большею частью не встречаются в хорошо образованных кристаллах. Кристаллическая сетка их, по-видимому, совпадает с сеткой других амфиболов. Они вытянуты по оси *Z* и имеют обычную для амфиболов спайность по (110) с характерным углом около  $56^\circ$ . Они образуют зернистые и часто шестоватые или жилковатые агрегаты. Параллельно-волоконистая разность рибеккита носит название *крокидолита* (*синий асбест*). Тв. 5,5–6,5; уд. вес 3,1–3,5; цвет у арфведсонита вороново-черный, у рибеккита черный, черно-синий, синий, у главкофана синий, серовато- и голубовато-черный, черта голубоватая.

Как указывалось выше, оптические свойства представителей сем. амфиболов довольно непостоянны и, в зависимости от их химического состава, колеблются в довольно широких пределах. Общим свойством для них является *наличие плеохроизма*, который бывает почти всегда выражен весьма отчетливо (в отличие от минералов сем. пироксенов, которые, как правило, плеохроизмом не обладают); для щелочных амфиболов характерным признаком, по которому они отличаются от других амфиболов, является присутствие в цветах плеохроизма *синего и иногда фиолетового цвета*. Плоскость оптических осей у амфиболов параллельна второму пинакоиду (010) и только у некоторых щелочных амфиболов она перпендикулярна (010). В большинстве случаев амфиболы оптически отрицательны (в отличие от всегда положительных пироксенов). Показатели преломления *N<sub>p</sub>*, *N<sub>m</sub>*, *N<sub>g</sub>*, сила двойного лучепреломления *N<sub>g</sub>–N<sub>p</sub>*, угол наклона острой биссектрисы относительно третьей кристаллографической оси (*cN<sub>g</sub>*) и угол оптических осей  $2V$  колеблются в амфиболах в довольно широких пределах. В таблице 19 приводятся оптические константы некоторых (наиболее обычных) амфиболов, с помощью которых они могут устанавливаться в шлифах под микроскопом.

**197. Условия генезиса и изменения.** Условия генезиса минералов ряда щелочных амфиболов представлены следующей схемой:

Высокая <i>t</i>	{	1) <i>метаморфические породы</i> (нижние части)
Высокое <i>p</i>		2) <i>магмы</i>
Низкая <i>t</i>	{	3) <i>из пироксенов</i> (в результате их изменения)
Низкое <i>p</i>		4) <i>из водных растворов</i> (жилы близ земной поверхности)

*Арфведсонит* входит в состав *щелочных горных пород*. Он очень распространен в нефелиновых сиенитах Гренландии и Кольского полуострова.

<sup>1</sup> В таблице анализов они не разделены.

Таблица 19

Название	$Np$	$Ng$	$Ng-Np$	$cNg$	$2V$	Знак
Антофиллит	1,62–1,66	1,63–1,70	0,013–0,024	0	+74 до –56°	±
Тремолит	1,606–1,628	1,620–1,650	0,020–0,028	10–20°	75–87°	–
Актинолит						
Рихтерит	1,615	1,636	0,021	15–20°	68°	–
Обыкновенная роговая обманка	1,61–1,67	1,63–1,70	0,020–0,026	9–27°	82–90°	–
Базальтическая роговая обманка	1,680–1,692	1,752–1,760	до 0,068	0–10°	ок. 80°	–
Паргасит	1,613–1,633	1,633–1,652	0,019–0,020	26–30°	56–63°	+
Баркевикит	1,680	1,701	0,021	10–14°	31–52°	–
Арфведсонит	1,676–1,695	1,686–1,708	до 0,012	14–20°	ок. 90°	±
Рибеккит	1,693	1,697	0,004	0–5°	ок. 90°	±
Главкофан	1,621	1,639	0,018–0,022	4–16°	0–70°	–

Встречается и в ряде других пород (арфведсоштовый гранит, арфведсонитовый трахит и др.).

Рибеккит является также по преимуществу *магматическим минералом*. Он присутствует как составная часть в ряде щелочных горных пород, но редко в больших количествах (рибеккитовый гранит, рибеккитовый сиенит и др.). Такие породы были найдены среди гранитов о-ва Сокотры, известны и в других местах – западный берег Корсики, Добруджа, Колорадо, в сиенитах о-ва Ски, Ольбани США, в трахитах Бер-кума близ Бонна в Абиссинии. По-видимому, рибеккит может встречаться и в области кристаллических сланцев.

*Крокидолит* представляет собою минерал *области кристаллических сланцев*. По-видимому, он является продуктом вторичных реакций, образовавшимся в результате изменения авгитов (аналогично уралиту, смарагдиту). Известно значительное месторождение крокидолита (синий асбест) на Оранжевой горе в Южной Африке, где он образует гнездо в кварцевых сланцах.

*Главкофан* в изверженных породах не встречается и является минералом, характерным для *кристаллических сланцев*. Иногда он образует целые пласты главкофановых сланцев, например на греческом о-ве Сира; кроме того он известен в других местах Греции, в Бретани, в Швейцарии, на Урале и пр. По-видимому, да образовался здесь в некоторых случаях из авгита. К этому последнему типу принадлежат месторождения главкофана в некоторых основных породах (габбро), где он образовался из авгита, аналогично уралиту и смарагдиту (в Альпах, Корсике и т.д.).

*Изменение* этих тел мало изучено. На земной поверхности они довольно устойчивы. Указаны их изменения нацело в хлориты, может быть, в связи с метаморфическими процессами.

#### Триклинные амфиболы

**198.** Группа несомненно триклинных амфиболов очень мало изучена. По-видимому, к ней относится несколько амфиболов (*коссирит*, *энигматит*), образующихся при особых условиях в плутонических или вулканических породах. Их можно соединить в одну группу, близкую по составу к арфведсонит-

ту, от которого она отличается богатством Ti. Химический состав ее выражается следующими числами (в процентах):

SiO <sub>2</sub>	37,9–40,8
TiO <sub>2</sub>	7,6–8,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2–3,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3–5,8
CaO	0,8–1,4
MgO	0,3–0,6
FeO	34,7–35,9
MnO	0,3–0,6
K <sub>2</sub> O	сл. – 0,5
Na <sub>2</sub> O	5,3–6,6
H <sub>2</sub> O	1,3–?

Тела эти черного цвета, имеют близкую кристаллическую сетку (для коссирита из Пантеллерии, по Зелльнеру:  $a : b : c = 0,6686 : 1 : 0,3517$ ;  $\alpha = 90^\circ 5'$ ;  $\beta = 102^\circ 30'$ ;  $\gamma = 90^\circ 18'$ ). Дают двойники по (010); сп. по (110) и (1 $\bar{1}$ 0) с углом  $113^\circ 56'$ ; тв. 5,5; уд. вес 3,7–3,8; пл. оптических осей почти параллельна (010); оптически положительны.

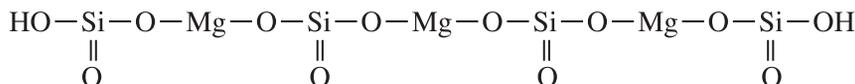
Коссирит известен в пантеллерите<sup>1</sup>, куда он входит как составная часть породы, в большом количестве. На о-ве Пантеллерии коссирит собирается в значительном количестве в песке, происходящем от разрушения содержащих коссирит пород. Энигматит находится в нефелиновых сиенитах Южной Гренландии и Кольского полуострова.

#### *Соли метакремневой кислоты, заключающие молекулы воды*

##### Тальк

**199. Химический состав.** Мы встречаемся здесь с областью явлений, которые (см. Введение) в настоящее время не могут быть вполне определенно выяснены. Можно рассматривать эти тела как кислые соли метакремневых кислот или как оксисоединения. Оба возможные объяснения должны учитываться при нашей работе.

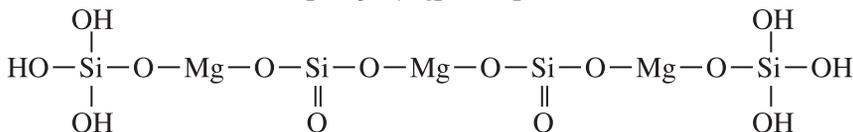
Водные соли, которые могут рассматриваться как кислые соли: метакремневой кислоты, сравнительно мало известны в природе. По-видимому, мы имеем несколько соединений (солей Ca, Mg и др.), очень богатых SiO<sub>2</sub>, которые являются какими-то производными метакремневых кислот. Однако все эти соединения мало изучены, химические формулы и условия нахождения их пока точно не определены. Только одно тело – *тальк* – точно установлено и оказывается весьма распространенным. Это – кислая или оксиметакремневая соль магния<sup>2</sup> – H<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> или 3MgSiO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, т.е. производное (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sup>4</sup>. Структурная формула этого соединения может быть написана в виде:



<sup>1</sup> Вулканическая порода с о-ва Пантеллерии, близкая к липаритам.

<sup>2</sup> Синтез должен решить этот вопрос. Оксигруппа может быть замещена F, а в случае кислой соли водород гидроксильной группы может быть замещен металлом.

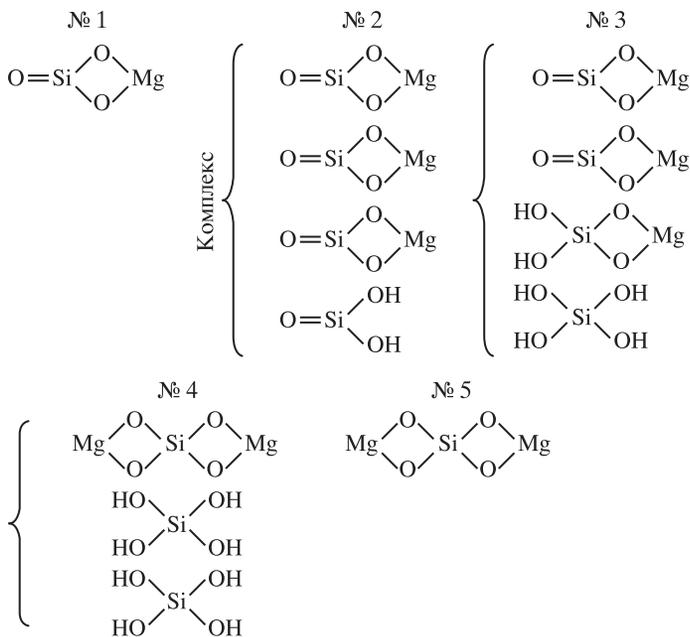
Многочисленные анализы талька показывают значительные колебания содержания в нем  $H_2O$  (от 2,9 до 6%). Поэтому, в случаях меньшего содержания воды, чем это требуется вышеприведенной формулой (4,8%), некоторые приписывают ему формулу  $4MgSiO_3 \cdot H_2SiO_3$ . Наличие во многих случаях большего количества воды показывает, что тальки образуют довольно легко разности, богатые водой, и переходят тогда в соединения типа ортосиликатов. К числу таких более богатых водой тел принадлежит *ренселлярит*, представляющий собою как бы  $H_2Mg_3Si_4O_{12} + 2H_2O$ :



Он отличается от талька бóльшей твердостью (до 4), более легкой разлагаемостью кислотами и пр. Очевидно, при приеме еще двух частиц воды, тальк перейдет в ортосиликат, т.е. исчезнут группы  $>Si=O$ <sup>1</sup>.

Анализы показывают также, что тальки, в которых незаметно физических примесей, все же содержат обычно некоторое количество  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ . Окислы двухвалентных металлов, вероятно,

<sup>1</sup> Следующие параллели наглядно иллюстрируют постепенный переход от метасиликатов к ортосиликатам и обратно:



- № 1 – метасиликат магния  $MgSiO_3$  — энстатит (формула растворителя)
- № 2 – кислая метакремневая соль магния  $H_2Mg_3Si_3O_{12}$  – тальк (формула растворителя)
- № 3 – кислая метакремневая соль магния  $H_6Mg_2Si_3O_{12}$  – ренселлярит (формула растворителя)
- № 4 – кислая ортокремневая соль магния  $H_8Mg_2Si_3O_{12}$  – сепиолит (формула растворителя)
- № 5 – ортосиликатовая соль магния  $Mg_2SiO_4$  форстерит (формула растворителя)

Таблица 20

	Получены анализами	Теоретич.
SiO <sub>2</sub>	59,1–64,40%	63,50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1,8	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1,3	0
CaO	0–1,4	0
MgO	27,1–33,2	31,7
FeO	0–5,1	0
MnO	0–0,6	0
NiO	0–0,5	0
Na <sub>2</sub> O	0–0,2	0
H <sub>2</sub> O	3–6,4	4,8

изоморфно замещают MgO; наличие R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывает, что в тальке, вероятно, могут быть растворены небольшие количества алюмо-(ферри-)силикатов.

Химический состав тальков виден из таблицы колебаний химического состава (таблица 20).

**200. Физические свойства.** Тальк кристаллизуется в моноклинной системе. Только в редких случаях он образует пластинчатые по (001) кристаллы, имеющие вид шестигранных табличек, которые, однако, не допускают точных гониометрических измерений<sup>1</sup>. Подобно слюде и хлориту, тальк обнаруживает весьма совершенную спайность по одному направлению (001); следы спайности наблюдаются еще и по (110). Тальк отличается чрезвычайной способностью к явлениям скольжения – спайные листочки его дают шестилучевую фигуру удара и часто обнаруживают прямолинейные трещины, параллельные линиям удара, по которым нередко листочки разламываются.

Обыкновенно тальк встречается в сплошном виде, образуя скорлуповатые, зернисто-листоватые, чешуйчатые и плотные агрегаты. Плотным разновидностям талька иногда дают особые наименования – *стеатит*, *жировик*.

Тальк очень мягок (он занимает первое место в шкале твердости Мооса), и на плоскости (001) твердость его равна 1; по другим направлениям он, по-видимому, несколько тверже, чем, может быть, и объясняется большая твердость (до 2) разновидностей талька, в которых пластинки расположены; по разным направлениям. Тальк жирен на ощупь. Уд. вес его 2,6–2,8; блеск перламутровый или жирный; цвет его разнообразен: он бывает бесцветен, но чаще окрашен, большую часть в зеленовато-белый или светло-зеленый цвет, а также в зеленовато-серый, желтовато-белый и желтовато-серый цвет.

**201. Рентгенометрические исследования** талька показали, что он имеет структуру, аналогичную структуре других пластинчатых силикатов, обладающих весьма совершенной спайностью по (001) [пирофиллит, слюды, хлориты]. *Кремнекислородные тетраэдры в нем образуют плоскостные*

<sup>1</sup> Вследствие этого кристаллическая система талька долго оставалась с точностью неизвестной; некоторые считали, что он кристаллизуется в моноклинной системе, некоторые – в ромбической системе.

слои (листы). В таком листе основания всех тетраэдров расположены в одной плоскости (рис. 17), вершины их обращены все в одну сторону. Атомы О, лежащие в основании тетраэдров, являются общим для двух смежных тетраэдров, и таким образом каждая смежная пара тетраэдров связана между собою одним общим атомом кислорода. В результате такой общей связи всех кремнекислородных тетраэдров по двум измерениям, получается плоская сетка, петли которой имеют форму шестиугольников. При таком расположении кремнекислородных тетраэдров, каждому атому кремния принадлежат три атома кислорода, общих с атомами кремния соседних тетраэдров и потому не имеющих свободных валентностей, и один атом кислорода (расположенный в вершине тетраэдра), принадлежащий ему целиком и потому имеющий одну свободную валентность. В результате, для всего листа кремнекислородных тетраэдров получается пропорция, которая выражается формулой  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Атомы кислорода, принадлежащие одному лишь кремнекислородному тетраэдру (лежащие в вершине его) и соединенные с Si лишь одной связью, имея свободную валентность, могут соединяться с несколькими атомами металлов – этим путем отдельные кремнекислородные листы скрепляются друг с другом и строят решетку кристалла (рис. 18 – решетка талька).

В тальке (Паулинг, 1930 г.) два смежные листа кремнекислородных тетраэдров повернуты друг к другу своими свободными вершинами, т.е. атомами кислорода со свободными валентностями. Этими свободными валентностями атомы кислорода соединяются с атомами Mg, образующими в свою очередь слой, как бы зажатый между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров и параллельный им [все они параллельны (001) всего кристалла]. Таким образом кремнекислородные листы соединяются попарно друг с другом через слой атомов Mg. Центры гидроксильных групп (ОН) лежат в плоскости атомов О, сидящих в вершине  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, но связаны с атомами Mg промежуточного слоя.

Такие сложные (из трех), слои, слагающие в основном структуру талька, расположены относительно друг друга основаниями своих кремнекислородных тетраэдров, где у О нет свободных валентностей. Поэтому между ними будут действовать лишь вторичные электрические силы (побочные валентности), а потому и связь между ними будет менее прочной; отсюда возникает весьма совершенная спайность талька (слюд, хлоритов и др.) по (001).

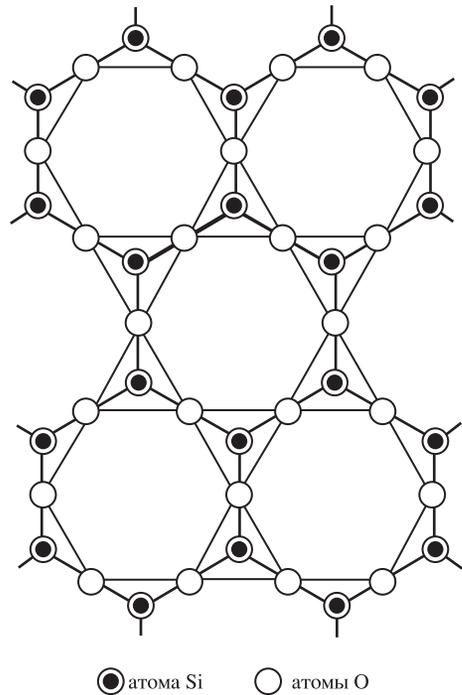


Рис. 17. Слой  $\text{SiO}_4$  тетраэдров в тальке

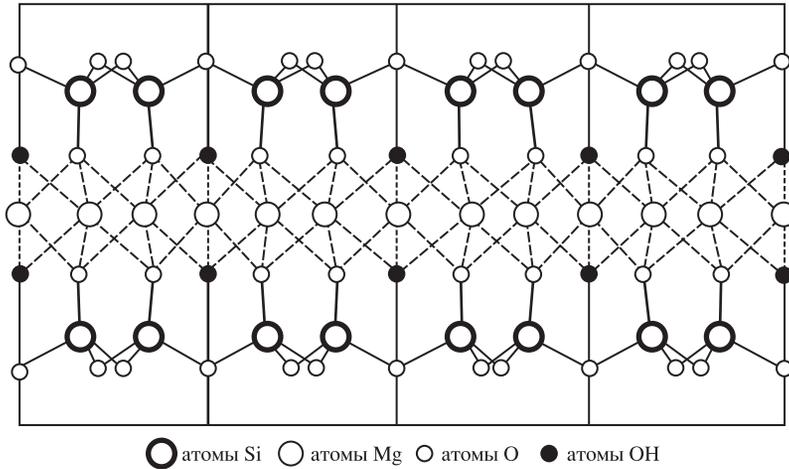
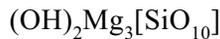


Рис. 18. Структура талька

Исходя из структуры талька, установленной рентгенометрическими исследованиями, Паулинг так изображает его формулу:



или, исходя из послойного расположения атомов, для одного сложного (из трех) слоя талька:



**202. Условия генезиса и изменения.** Тальк является минералом весьма частым и местами скопляется в больших количествах. Генезис его связан, главным образом, с *водными растворами* (по преимуществу горячими), а также в некоторых случаях с процессами *регионального и динамического метаморфизма*. Тальк встречается главным образом в *верхних частях* метаморфических пород и в областях развития кристаллических сланцев.

Месторождения талька, в зависимости от характера вмещающих пород и условий их образования, можно подразделить на несколько типов:

1) месторождения среди озмеевикованных ультраосновных изверженных пород, как интрузивных (перидотиты, дуниты, пироксениты и др.), так и эффузивных (пикриты);

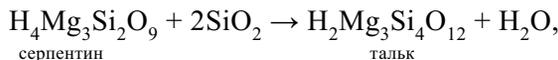
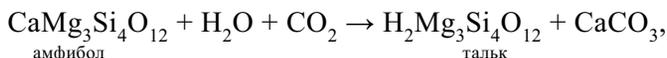
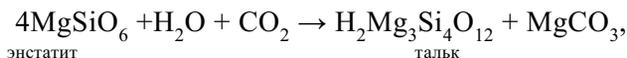
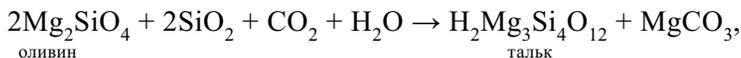
2) месторождения, связанные с толщами карбонатных пород (доломиты, известняки, магнезиты) и глинистых сланцев;

3) месторождения кристаллического талька в виде жил среди стеатита или серпентинита;

4) месторождения среди кристаллических сланцев.

1. В первом типе месторождений тальк образовался в результате *изменения первичных минералов породы* – оливина, пироксена и амфибола, или серпентина и хлорита, являющихся также продуктом изменения этих первичных минералов, но образовавшихся в более раннюю фазу постмагматического процесса. Превращение этих минералов в тальк протекало под влиянием *горячих вод*, содержащих в растворе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Схема протекавших при этом

реакций может быть представлена в следующем виде:

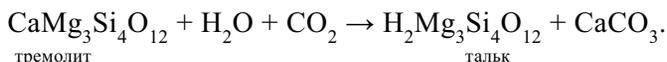


При образовании талька, как это видно из указанных реакций, происходит выделение углекислых солей Ca и Mg, которые или выносятся растворами или остаются на месте, образуя вместе с тальком породу, носящую название *талькового камня*. В случае нахождения в породе талька совместно с другими силикатами, не подвергающимися превращению в тальк, и с карбонатами, такую породу называют *горшечным камнем*.

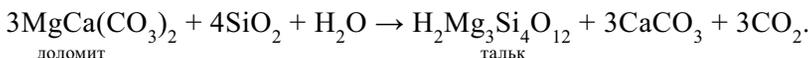
Источником горячих растворов, вызвавших оталькование ультраосновных пород, могла быть как сама магма этих ультраосновных интрузий, так и магма кислых интрузий, более молодых по возрасту сравнительно с ультраосновными; последнее в большинстве случаев является более вероятным.

Такого типа месторождения имеют широкое распространение в областях развития озмеевикованных массивов ультраосновных пород. Они известны в очень многих местах на Урале (почти по всему его протяжению с севера на юг), в Ю. Осетии, в США, в Канаде и др.

2. В месторождениях, связанных с карбонатными породами, тальк образуется также *под влиянием гидротермальных процессов*. Обыкновенно эти месторождения находятся в доломитах вблизи контакта их с интрузивными телами кислых пород. Горячие воды, содержащие SiO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и выделяющиеся из этих интрузивов, проникали в доломиты и, метаморфизуя их, превращали в тальк. Процесс этот в большинстве случаев, вероятно, шел в два этапа: сначала, при более высокой температуре, доломит превращался в тремолит, который в дальнейшем, уже при более низкой температуре, превращался в тальк. Схема протекавших при этом реакций может быть представлена так:



Однако не исключается возможность допущения, что тальк мог образоваться непосредственно из доломита по схеме:



Такого типа месторождения талька, содержащие значительные скопления его, известны во многих странах (Канада, США, Франция, Австрийские Аль-

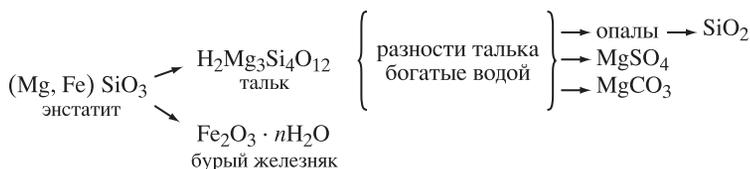
пы и др.). В небольших количествах тальк встречается в очень многих контактовых месторождениях.

3. В месторождениях, имеющих вид жил среди тальковых или серпентиновых пород, скопляется обычно кристаллический, часто крупнолистоватый тальк. Образование его связано, по-видимому, *со вторичной перекристаллизацией из водных растворов*.

4. В области кристаллических сланцев тальк встречается очень часто и образует иногда значительные скопления (тальково-сланцевый гнейс, тальково-сланцевый сланец, тальково-хлоритовый сланец и др.). Образование его здесь связано главным образом с *динамометаморфическими процессами*.

Тальк образует псевдоморфозы по очень многим минералам.

На земной поверхности тальк *неустойчив* и подвергается разложению, переходя в опалы и кварц, с одной стороны, и в карбонаты и сульфата, с другой:



## Продукты присоединения к метасиликатам

### Апофиллит

**203. Химический состав.** Группа эта довольно распространена в природе, но до сих пор весьма загадочна. По своему характеру, она, несомненно, принадлежит к *диссоциационным системам*. Анализ относящихся сюда соединений представляет значительные трудности, чем, может быть, объясняется и неясность их формулы. Наиболее вероятная общая химическая формула группы апофиллита может быть представлена в виде:  $nH_2CaSi_2O_6 \cdot A \cdot mAq$  (где  $mAq$  – цеолитная вода); в наилучше изученных случаях она приближается к  $8H_2CaSi_2O_6 \cdot K_2O \cdot 8H_2O$ .

Как видно из этой формулы, взгляд на химическую конституцию апофиллита зависит от того значения, какое мы будем придавать  $8H_2O$ , которые выделяются при  $240-260^\circ$  и вновь поглощаются апофиллитом при стоянии на воздухе.

Химический состав апофиллитов виден из приводимых колебаний чисел анализов (в процентах):

SiO <sub>2</sub>	50,2–53,3	K <sub>2</sub> O	3,1–6,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1,8	Na <sub>2</sub> O	0–1,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	0–0,5
CaO	23,2–26,7	H <sub>2</sub> O	15,4–17,0
MgO	0–0,5	F	0–2,2

<sup>1</sup> Нахождение в этой группе минералов аммония (неорганического происхождения) чрезвычайно характерно. По-видимому, N в форме NH<sub>4</sub> находится в глубоких частях литосферы.

По-видимому, наиболее резкое отличие различных апофиллитов представляет нахождение и отсутствие в них фтора. Есть два апофиллита: 1) содержащий и 2) не содержащий фтор, т.е. может быть:



изоморфную смесь которых представляют обычные его разновидности.

Однако структура группы А, куда, по-видимому, входят Н, F, К,  $\text{NH}_4$ , неясна и данные формулы являются довольно гипотетическими схемами. Колебания

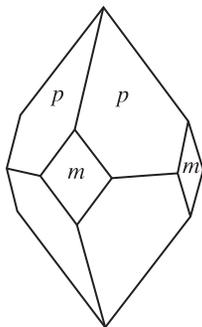


Рис. 19

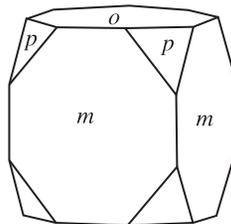


Рис. 20

оптических свойств апофиллитов (одни оптически положительны, другие – отрицательны) также указывают, что они представляют изоморфную смесь тел с разными оптическими свойствами (разной группой А?).

При действии кислот апофиллит разрушается и кремнезем выпадает в виде *слизи* (иногда порошковатый).

Многие исследователи относят апофиллит к цеолитам (в силу цеолитного характера части своей воды этого соединения), однако этому противоречит резкое различие алюмосиликатов (к которым принадлежат цеолиты) от простых силикатов<sup>1</sup>.

Мы будем различать два разных апофиллита –  $\alpha$  и  $\beta$ , отличающиеся характером группы А:  $\alpha$ -апофиллит не содержит фтора, а  $\beta$ -апофиллит содержит в группе А фтористое тело ( $\text{KF}$ ?).

**204. Физические свойства.** Физические (главным образом оптические) свойства  $\alpha$ - и  $\beta$ -апофиллитов весьма своеобразны. Апофиллит, вследствие цеолитного характера части своей воды, при ее потере или поглощении распадается на участки разного состава и разных оптических свойств, правильно ориентированные и вызывающие своеобразные оптические аномалии.

Соединения эти кристаллизуются в квадратной системе и дают часто прекрасно образованные кристаллы, причем кристаллические сетки  $\alpha$ - и  $\beta$ -апофиллита несколько отличаются ( $a : c = 1 : 1,25 \pm$ ). Господствующими формами являются (111), (100) и (001) (рис. 19). Угол  $\rho$  граней (111) у апофиллита равен  $60^\circ 32'$ ; у октаэдра этот угол равен  $54^\circ 44' 08''$ . Поэтому, при одинаковом развитии у апофиллита граней (100) и (001), в присутствии граней

<sup>1</sup> В апофиллитах несомненно входит иногда в состав тела алюминий (какой-нибудь алюмосиликат?). Опыты Фромме (1909) не оставляют в этом никакого сомнения.

(111), получаются кристаллы, внешне весьма похожие на комбинацию куба с октаэдром (рис. 20). Апофиллит встречается иногда в кристаллах, очень, богатых простыми формами, число которых для него известно до 50. Наиболее обычный облик кристаллов  $\beta$ -апофиллита *призматический*, а  $\alpha$ -апофиллита – таблитчатый. Наблюдаются также зернистые, таблитчатые и реже лучистые агрегаты. Спайность по (001) совершенная и по (100) мало совершенная. Минерал хрупкий. Тв. 4,5–5; уд. вес 2,3–2,4; блеск стеклянный, но на плоскостях спайности (001) характерно перламутровый. Большею частью прозрачен или просвечивает. Бесцветен, иногда окрашен в различные светлые цвета.

**205. Условия генезиса и изменения.** Месторождения апофиллита, аналогично цеолитам, приурочены частью к *вулканическим породам*, частью к *верхним частям конкреционных и пегматитовых жил*. Всякое вулканическое извержение, выделяющее магму, богатую кальцием, сопровождается образованием апофиллита; тот же апофиллит образуется на *контактах* таких пород. Апофиллит образуется также из *горячих водных растворов* в жилах или пустотах изверженных пород, богатых метасиликатами Са, и на их контактах. Жильные месторождения апофиллита известны, например, на Гарце (Андреасберг) около Фрейберга и Консберга. Месторождения, приуроченные к вулканическим породам, известны в Верхней Италии, в Чехии, в Исландии, в СССР апофиллит известен в Прибайкалье, в Нерчинском округе.

Апофиллиты в жеодах вулканических пород находятся совместно с цеолитами, кварцем, кальцитом.

На земной поверхности апофиллит легко подвергается выветриванию. Конечными продуктами выветривания являются кальцит и кварц.

## СЛОЖНЫЕ СИЛИКАТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

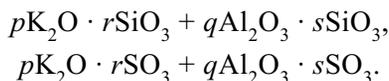
### ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

**206.** Сложные силикаты представляют собою очень распространенные соединения. Подобно тому как белковые вещества играют; в химии животных организмов первенствующую роль, так точно и сложные силикаты занимают первое место в общей химии земной коры. Сюда относится около половины всех известных в настоящее время для земной коры минералов. В состав сложных силикатов входят следующие элементы: Si, Al, O, H, Fe, Mn, Ni, Co, Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Li, Cs, Rb, Tl, Cl, F, B, Be, Ti, Zr, V, Pb, Ce, La, Pr, Y, Nd, U, Sn, Sb, Dy, Eu, Sc, N, S, C, Cr, Yt, Er, Ho, Cd, Tb, Nb, Sa, Ta, Th, Tu. Таким образом наиболее распространенные элементы (как O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H) входят в состав сложных силикатов. Очевидно, что, при таком разнообразии входящих в состав этих минералов элементов, химическая структура их также весьма разнообразна.

Химический характер многих сложных силикатов для нас неясен. Однако в настоящее время он выяснен в значительной степени по отношению к наиболее важным минералам этой группы. На них мы, главным образом, и остановимся.

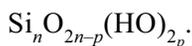
Первые представления об этих соединениях были очень смутны. В начале XIX столетия Берцелиус впервые указал на то, что  $\text{SiO}_2$  надо считать кислотным ангидридом<sup>1</sup>.

Уже тогда он выяснил, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не имеет характера резко выраженного основания, а отдельные исследователи, как например Бонсдорф, придавали  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характер *кислотного ангидрида*. Господствовало, однако, представление об алюмосиликатах как о двойных солях кремневой кислоты. В них находили аналогию с квасцами, например :



Ошибочное, господствовавшее в то время представление о кремневом ангидриде, как  $\text{SiO}_3$ , еще более способствовало укоренению такого взгляда. Для исследователей того времени казалось удобным такое представление. Но в скором времени убедились, что истинная формула кремневого ангидрида не  $\text{SiO}_3$ , а  $\text{SiO}_2$ . Аналогия с квасцами, на которой, в сущности, базировалось все первоначальное представление о кремнеглиноземистых соединениях, была потеряна. Однако, долго и позже окись алюминия приравнивалась к, другим окислам металлов, представляющим несомненные основания.

Этот взгляд в шестидесятых годах получил опору в теории Вюртца, по которой сложные силикаты являются солями сложных *поликремневых кислот* общей формулы:



Но мы уже раньше видели, что никаких фактов, говорящих в пользу реального существования таких поликремневых кислот, мы не имеем.

В дальнейшем Чермак и его ученики, изучая действие кислот на различные силикаты, пытались выделить эти поликремневые кислоты. Выделенные ими «поликремневые кислоты» в действительности являются коллоидными соединениями, смесью твердого и жидкого тел. Их состав колеблется в зависимости от условий опыта и окружающей среды. Поэтому выводы Чермака и его учеников о существовании поликремневых кислот противоречат действительности, поскольку эти кислоты являются коллоидами. С другой стороны, из этой теории необходимо вытекает признание за  $\text{Al}_2\text{O}_3$  основных свойств, что явно противоречит современным фактическим данным.

Но и признания поликремневых кислот было недостаточно, для объяснения состава природных соединений. Пришлось допустить существование *сложных радикалов*, замещающих водород «поликремневых кислот», например  $(\text{AlO})$ ,  $(\text{FeO})$ ,  $(\text{CrO})$  и др. Эти «радикалы» не проявлялись ни в каких свойствах тел и являлись совершенно произвольной гипотезой. Этим путем оказалось возможным кое-как объяснить состав многих природных соединений. Однако при этом каждый исследователь обыкновенно давал тому или иному природному соединению этих классов свою собственную формулу; этот факт, неизбежно вытекающий из самого (метода работы, вносит обык-

<sup>1</sup> В то время формулу кремневого ангидрида писали в виде  $\text{SiO}_3$ .

новенно только лишнюю путаницу в далеко неясную и без того область исследований. И в то же время ряд природных соединений остается совершенно необъяснимым и непонятым. Поэтому в дальнейшем изложении мы не будем придерживаться этих воззрений и в основу рассмотрения сложных силикатов положим другую теорию.

В шестидесятых годах в неорганической химии возникло новое воззрение, данное Мариньяком и американским химиком Джиббсом. Развилась мысль о *комплексных соединениях*. Было указано на то обстоятельство, что целый ряд окислов способен соединяться между собою, не давая солей, образуя так называемые «комплексные группы» (комплексные окислы). Первые работы Джиббса и Мариньяка были произведены над окислами В, Р, As, W, Мо, которые, как оказалось, обладают чрезвычайно резко выраженной способностью образовывать подобные группы. Эти комплексные окислы обладают всеми свойствами простых окислов, способны давать соли с другими окислами (комплексные соли) и т.д.

Свойства таких комплексных солей были изучены довольно хорошо для некоторых элементов. Оказалось вполне возможным приложить эту теорию и к сложным силикатам. Мы будем рассматривать их как *соли и производные сложных (комплексных) кремневых кислот*.

С катионами кремнезем дает простые силикаты. Соединения из трех элементов – металла (катион), кремния и кислорода – являются солями. Такие же соединения из трех элементов – металла или металлоида (анион), кремния и кислорода – дают сложные (комплексные) ангидриды. Гидратами и солями последних будут соединения из четырех элементов – катион (металл или водород с зарядом+), анион (металл или металлоид с зарядом –), кремний, кислород.

Среди сложных силикатов *на первом месте стоят алюмосиликаты*, что является следствием огромного количества алюминия в составе земной коры (более 9% по весу) и того, что подавляющая по весу часть атомов алюминия связана с кремнием. В термодинамических полях земной коры *и кремнезем и глинозем являются кислотными ангидридами и потому в алюмосиликатах играют одинаковую роль*.

Новые данные только все более и более упрочивают такое представление о природных алюмосиликатах и других их аналогах.

Итак, сложные силикаты представляют собою соли сложных (комплексных) кислот, которые в свою очередь являются производными комплексных ангидридов. Это наглядно можно уяснить себе из следующей схемы (см. табл. 21).

Число теоретически возможных производных [кислот и тем более солей (средние, кислые) и продуктов присоединения к ним] от каждого комплексного ангидрида, очевидно, будет очень велико и быстро возрастает с увеличением коэффициентов  $p$  и  $q$  в комплексном ангидриде<sup>1</sup>. Однако, как мы увидим далее, не все теоретически возможные комплексные ангидриды и их производные гидраты и соли существуют в природе.

<sup>1</sup> Число теоретически возможных кислот, как это не трудно вывести, равно количеству атомов кислорода, находящихся в комплексном ангидриде т.е.  $3p + 2q$  (для кремнеалюминиевых кислот и им подобных).

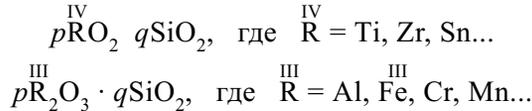
Простой ангидрид	Простые кислоты	Простые силикаты
SiO <sub>2</sub>	Мета SiO(OH) <sub>2</sub>	SiO(OM) <sub>2</sub> <sup>I</sup> – метасиликат
	Орто Si(OH) <sub>4</sub>	Si(OM) <sub>4</sub> <sup>I</sup> – ортосиликат
Комплексный ангидрид	Комплексные кислоты	Сложные силикаты
pAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · qSiO <sub>2</sub>	p = 1 { Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OM) <sub>2</sub> <sup>I</sup>
	q = 1 { Al <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> и т.д.	Al <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (OM) <sub>4</sub> <sup>I</sup> и т.д.
	p = 1 { Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OM) <sub>2</sub> <sup>I</sup>
	q = 2 { Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> и т.д.	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OM) <sub>4</sub> <sup>I</sup> и т.д.

Прежде чем рассматривать сложные силикаты (соли комплексных кислот), мы рассмотрим природные комплексные ангидриды и комплексные гидраты.

### КОМПЛЕКСНЫЕ АНГИДРИДЫ

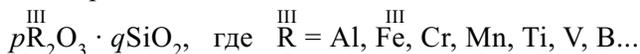
**207.** Кремнезем образует в земной коре сложные ангидриды с большим числом окислов: с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> и т.д. Большею частью эти ангидриды находятся в природе в составе более или менее сложных солей или гидратов.

Большинство из них очень редкие тела, но два ряда сложных ангидридов представляют в этом отношении исключение; это:



В первой серии наиболее важны окислы, у которых  $p = q = 1$ , т.е. ангидриды TiO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub>, дающие соли или находящиеся в свободном состоянии, как например кремнециркониевый сложный ангидрид, очень обычный минерал циркон (ZrSiO<sub>4</sub>).

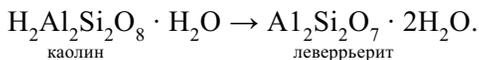
Но в общем масштабе геологических и геохимических явлений земной коры преобладает другая группа сложных ангидридов – ангидридов изоморфного ряда алюминия. Она включает элементы, наиболее распространенные после кислорода и кремния, как-то: алюминий и железо. Это комплексы:



Огромное большинство этих соединений известно в природе в виде их производных – гидратов и солей; однако существуют несколько довольно обычных минералов, представляющих собою сложные ангидриды в свободном состоянии. Между ними наиболее важны две группы: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> – группа *силлиманита* и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> группа *леверрьерита*, которая содержит в природных условиях более или менее значительное количество лабильной

воды; эта вода почти не меняет свойств леверрьерита и выделяется уже три температуры ниже 300 °С.

*Леверрьерит* был открыт Термье в 1889 г.<sup>1</sup>, но считался очень редким минералом. Это, по-видимому, неверно. Есть ряд, к сожалению, мало изученных минералов, относящихся, вероятно, к той же группе ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot n \text{aq}$ ). Существует мнение, которое, по-видимому, отвечает действительности, что леверрьерит и близкие ему тела очень многочисленны и обычны в земной коре. Леверрьериты, вероятно, образуются в начальных стадиях метаморфизма каолина, сопровождаемого потерей воды



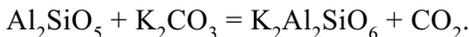
Может быть, существует еще несколько сложных ангидридов, редко обращающих на себя внимание минералогов; но, в общем, можно сказать, что сложные свободные ангидриды кремния, не связанные с окислами металлов, не могут быть сравниваемы по своему избытку со свободным ангидридом простых силикатов, с  $\text{SiO}_2$ , который один образует 12,8% массы земной коры.

Свободные железокремневые ангидриды неизвестны. В общем, они гораздо менее устойчивы, так же как соответствующие им кислоты и соли.

Более подробно мы рассмотрим минералы группы силлиманита и циркона.

### Группа силлиманита

**208.** В природе известны три минерала – *силлиманит*, *дистен* и *андалузит*, состав которых может быть выражен формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Тела эти не являются алюминиевой солью простого кремневого ангидрида  $\text{SiO}_2$ , а представляют собою *комплексный ангидрид*, кислород которого, как кислород всякого кислотного ангидрида, способен замещаться гидроксильными группами, образуя соответствующий гидрат ангидрида, т.е. кислоту; водород гидроксильных групп последней способен, в свою очередь, замещаться металлом, причем образуется соль; например простым сплавлением  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  с поташом можно получить калиевую соль, т.е. алюмосиликат калия:



$\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$  можно рассматривать как калиевую соль кислоты  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ .

Эти минералы обычно заключают в своем составе некоторые примеси – часто некоторое количество Al замещено Fe, Mn, Cr. Раньше мы видели, что природные  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают высоко развитою способностью растворять небольшие количества различных веществ (аметисты, морионы, рубины, сапфиры и пр.). Эта способность к образованию слабоокрашенных твердых растворов остается в полной силе и в том случае, когда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  дают комплексный окисел – ангидрид.

Силлиманит, дистен и андалузит, имея одинаковую эмпирическую формулу  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , обладают неодинаковой кристаллической структурой и обнаруживают большие различия в своих физических свойствах; несколько различны и условия, при которых они образуются в природе. Эти обстоятельства

<sup>1</sup> Этот минерал был встречен несколько раз до Термье; его принимали за остатки организмов.

позволяли думать, что силлиманит, дистен и андалузит представляют собою различные полиморфные модификации  $Al_2SiO_5$ ; это мнение подтверждалось также тем обстоятельством, что многие авторы указывали на превращение при высоких температурах дистена и андалузита в силлиманит. Считали, что дистен при нагревании его до  $1300^\circ$  превращается в тонковолокнистый силлиманит; что андалузит при нагревании сначала переходит в дистен, а при  $1300^\circ$  превращается в силлиманит (обратного перехода силлиманита в дистен и андалузит не наблюдалось).

Однако ряд работ, произведенных в последнее десятилетие различными исследованиями, главным образом Грейгом (1925 г.), по изучению системы  $Al_2O_3-SiO_2$  и изменений дистена, андалузита и силлиманита при высоких температурах, показал, что взаимных переходов друг в друга эти минералы не дают, а все превращаются в комплексный ангидрид состава  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , носящий название *муллита*. По данным Грейга, муллит является единственным устойчивым при высоких температурах алюмокремневым комплексным ангидридом, в который при нагревании переходят все минералы состава  $Al_2SiO_5$ . У дистена такое превращение начинается около  $1200^\circ$  и заканчивается при  $1360^\circ$ ; андалузит начинает превращаться в муллит при  $1400^\circ$ , а силлиманит только при  $1550^\circ$ .

Муллит и силлиманит чрезвычайно близки по своим физическим и химическим свойствам (см. ниже), и различать их является делом весьма не простым. Муллит, хотя и был открыт еще в 1865 г. С. Клер-Девиллем, долгое время не обращал на себя должного внимания и не был достаточно изучен, вследствие чего почти всегда определялся как силлиманит. Поэтому указания старых авторов на переход дистена и андалузита, при высоких температурах, в силлиманит не являются вполне достоверными, и более вероятно, что они наблюдали превращение этих минералов в муллит. Если к этому прибавить, что многие авторы приписывали силлиманиту, дистену и андалузиту неодинаковые структурные формулы, то не исключается возможность предположения, что эти минералы не являются полиморфными модификациями, а представляют собою различные химические изомеры, т.е., имея одинаковый химический состав, отвечающий формуле  $Al_2SiO_5$ , они имеют различное химическое строение.

**209. Дистен (кианит)** кристаллизуется в триклинной системе. Обычно содержит некоторое количество  $Fe_2O_3$  (до 2%). Иногда образует столбчатые и таблитчато-призматические кристаллы, вытянутые по оси Z, богатые простыми формами (их известно около 25). Весьма обычны двойники (нередко полисинтетические) по (100). Кристаллы почти всегда не имеют ясно образованных концов; большею частью кианит встречается в широко-лучистых агрегатах. Сп. совершенная по (100) и менее совершенная по (010). Блеск стеклянный, а на плоскостях спайности (100) перламутровый. Окраска в большинстве случаев характерная синяя, почему минерал и получил название кианита («кианос» по-гречески синий); однако встречаются дистены и других цветов – бесцветные, зеленоватые, желтоватые. Для дистена весьма характерна резко выраженная анизотропия твердости – на плоскостях (100) параллельно (010) твердость равна 4,5, а параллельно (001) она достигает 7. Уд. вес 3,5–3,7.

**210.** *Андалузит* кристаллизуется в ромбической системе. Очень часто содержит довольно значительное количество  $Fe_2O_3$  (до 5,7%). Довольно обычно нахождение в нем небольших количеств  $Mn_2O_3$  (до 0,4%); однако в отдельных редких случаях содержание  $Mn_2O_3$  поднимается весьма значительно (до 6,9% – *марганцовый андалузит*). Иногда анализы обнаруживают в нем присутствие  $TiO_2$ . Поэтому для андалузитов, содержащих заметное количество  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  и  $TiO_2$ , может быть дана формула  $(A, Fe, Mn)_2(Si, Ti)O_5$ .

Кристаллы андалузита, достигающие иногда довольно больших размеров, имеют столбчатый габитус и характеризуются преобладающим развитием форм (110), (001) и (101). Угол призмы (110) : (110) очень близок к прямому ( $89^\circ 12'$ ), почему кристаллы андалузита имеют псевдоквадратный облик. Андалузит встречается также в лучисто-шестоватых и зернистых агрегатах. Отчетливой спайности не обнаруживает; следы ее обнаруживаются по (110). Излом неровный и занозистый. Блеск слабый, стеклянный; цвет разнообразный – бывает бесцветным, но чаще окрашен в серый, желтый, красный, бурый и зеленый цвет; тв. 7–7,5; уд. вес 3,1–3,2.

Необходимо указать на особую разновидность – *хиастолит* (*крестовый камень*), представляющий собою андалузит с углистыми включениями или пустотами, расположенными в кристалле так, что в поперечном сечении получается черный крест, лежащий на общем сером фоне.

**211.** Силлиманит кристаллизуется также в ромбической системе. Анализы показывают обычно и в нем наличие небольших количеств  $Fe_2O_3$  (до 2,3%). Обычно он встречается в виде бесцветных, реже серых или бурых тонких призматических по оси Z кристаллов, шестиков или тончайших иголок (всегда без правильно ограниченных концов), образующих включения в некоторых горных породах, иногда дает шестоватые, жилковатые и спутанно-волокнистые агрегаты. Спайность довольно совершенная по (010); тв. 6–7; уд. вес 3,23.

**212.** Как указывалось выше, к силлиманиту чрезвычайно близок по своим внешним признакам и физическим свойствам *муллит*, представляющий собою также комплексный алюмокремневый ангидрид, состав которого может быть выражен формулой  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Он также кристаллизуется в ромбической системе и кристаллы его имеют удлинённый, игольчатый или волокнистый облик, очень напоминающий кристаллы силлиманита. До последнего времени, когда были точно установлены оптические константы муллита, он принимался, обычно, за силлиманит. Муллит известен в базальтах о-ва Мулл (Западная Шотландия) и в составе глинистых включений некоторых третичных долеритов. Искусственно он постоянно получается при высокотемпературном обжиге глинистых каолиновых материалов, имеющем место в керамической промышленности (см. ниже об отношении каолина к высоким температурам).

В таблице 22 приводится сопоставление некоторых физических свойств дистена, андалузита, силлиманита и муллита.

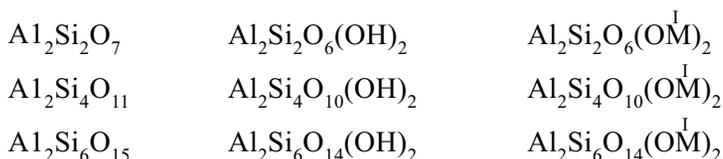
**213. Условия образования в природе.** Месторождения этих минералов могут быть представлены следующей схемой:

Дистен	}	кристаллические сланцы	
Андалузит			контакты
Силлиманит			кристаллические сланцы магмы кислые или богатые Al.

Название	Кристаллическая система	Отношение осей $a : b : c$	Тв.	Уд. вес	$N_g$	$N_p$	$N_p - N_g$	$2V$
Дистен	Триклинная	0,90 : 1 : 0,71	4,5–7	3,5–3,7	1,728	1,713	0,015	–82,5°
Андалузит	Ромбическая	0,98 : 1 : 0,70	7–7,5	3,1–3,2	1,639	1,629	0,010	–(83–85°)
Силлиманит	»	0,97 : 1 : 1,34	6–7	3,23	1,677	1,657	0,020	+(30–55°)
Муллит	»	0,98 : 1 : ?	–	3,03	1,654	1,642	0,012	+(45–50°)

Таким образом, мы видим, что минералы эти образуются или при высоком давлении, или при высокой температуре. Все эти тела по своей химической природе, как это, отчасти, было выше указано, тесно связаны с комплексными алюмокремневыми гидратами. Из них они, главным образом, в природе образуются и в них переходят (на земной поверхности).

Большинство глин, как мы увидим подробнее далее, в значительной мере состоят из двухосновных гидратов теоретических ангидридов (комплексных окислов) или их солей:



Повсюду в природе мы видим, что, как только такая глина начинает подвергаться, высокому давлению или высокой температуре, комплексные гидраты, ее слагающие, начинают распадаться на более устойчивые, при данных условиях, минералы группы силлиманита,  $\text{SiO}_2$  и элементы воды. Например, один из наиболее обычных минералов этого типа – каолин, формула которого  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , распадается при высокой температуре или при высоком давлении по следующему уравнению:



В аналогичных условиях иногда переходят в минералы этой группы и соли комплексных алюмокремневых кислот (алюмосиликаты), например слюды.

В силу этого, вообще характерно отсутствие комплексных алюмокремневых гидратов в слоях, подвергшихся большому давлению, – в этом случае они переходят или в алюмосиликаты или в минералы группы силлиманита, главным образом, в дистен. На контактах глинистых пород с расплавленной магмой эти процессы идут нередко в огромных размерах иногда на несколько километров от плоскости контакта можно наблюдать переход глинистых пород в породы андалузитовые.

В настоящее время существует другой взгляд на генезис минералов группы силлиманита. Изучение некоторых крупных месторождений силлиманита, андалузита и кианита показало, что образование их обусловлено не только высокой температурой или высоким давлением, а также и процессами пнев-

*мато-гидротермальной переработки* различных первичных пород. Несомненная генетическая связь этих месторождений с кислыми интрузивами и наличие в них таких минералов, как турмалин, топаз, гранат, корунд, пирит, рутил, иногда циркон, касситерит и др., показывают, что образование их связано с эманациями кислой магмы, под влиянием которых и происходило выделение минералов группы силлиманита. В некоторых случаях под влиянием постмагматических агентов происходила переработка первичных глинистых осадочных или полевошпатовых изверженных пород и метасоматическое замещение их андалузитом, силлиманитом или кианитом. Однако, иногда приходится допускать, что  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , из которых формировался  $Al_2SiO_5$ , выносились из магмы вместе с горячими флюидами  $H_2O$ , В и F. Процессы эти происходили при температуре ниже  $575^\circ$ , так как кварц, парагенетически связанный с минералами группы силлиманита, относится к низкотемпературной модификации ( $\beta$ -кварц).

*Дистен* встречается, главным образом, в *кристаллических сланцах*, часто совместно со ставролитом, гранатом, рутилом (кианитовый сланец, кианитовый гранулит). В контактах образуется реже. В изверженных породах, как магматический минерал, неизвестен. Крупные промышленные месторождения кианита известны в Сев. Индии, в Сев. Каролине США и др. В пределах СССР месторождения кианита известны на восточном склоне Среднего и Южного Урала (Борисовское и Михайловское в Кочкарском р-не, Мало-Каслинское), в Шуерецком районе Сев. Карелии, на Кольском полуострове и др.

*Андалузит* – *типичный контактовый минерал*; наиболее часто встречается в контактах кислых интрузивных пород с глинистыми сланцами. В кристаллических сланцах встречается, но реже (андалузитовый гранулит, андалузитовый гнейс). Нередок в пегматитовых жилах, но, по-видимому, образуется здесь при поглощении остаточным расплавом глинистых пород. Иногда образует крупные промышленные месторождения – Уайт Маунтин, Калифорния, США; урочище Семиз-бугу в Казахской АССР.

*Силлиманит* встречается в *изверженных породах*, где образуется, по-видимому, в результате вплавления глиноземистых осадочных пород. Известен среди кристаллических сланцев (силлиманитовый гнейс, силлиманитовый гранулит) и в контактовых месторождениях. Крупные промышленные месторождения силлиманита известны в Сев. Индии, где он встречается вместе с корундом.

Образование того или иного минерала группы силлиманита обусловлено, вероятно, главным образом, *величиною давления*, при котором оно происходило, – при наибольшем давлении образуется, по-видимому, кианит, при среднем – силлиманит, при наименьшем – андалузит.

**214.** В поверхностной зоне земной коры и на земной поверхности  $Al_2SiO_5$  переходит в мусковит (под влиянием раствора щелочей), в хлоритоиды (под влиянием раствора солей Ca, Mg) и редко в каолин. Андалузит изменяется гораздо легче дистена, который, нередко, встречается в россыпях. Кристаллы андалузита часто бывают покрыты слоем слюды, вследствие начавшегося его превращения.

## Группа циркона

**215.** Химический состав. Как указывалось выше, химический состав у циркона отвечает формуле  $ZrSiO_4$  и он может рассматриваться, как комплексный ангидрид ряда  $pR^{IV}O_2 \cdot qSiO_2$ , в котором  $p = q = 1$ , а  $R^{IV} = Zr (ZrO_2 \cdot SiO_2)$ .

Согласно этой формуле, в цирконе должно содержаться 32,99%  $SiO_2$  и 67,01%  $ZrO_2$ . Однако, химические анализы циркона всегда показывают колебания в нем  $SiO_2$  (32,44–34,50%) и  $ZrO_2$  (64,25–67,30%), а также присутствие  $Fe_2O_3$  (до 0,35%) и небольших количеств  $H_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $TR$  и др. Согласно работам Хевеши (1924 г.), в цирконах всегда находится гафний ( $HfO_2$ ), содержание которого колеблется в пределах от 1,0 до 6,0%.

Известны разновидности циркона – *малакон*, *альвит* и *циртолит*, довольно заметно отличающиеся по своему химическому составу, внешнему виду и парагенезису. В таблице 23 дается их химический состав (в процентах).

По данным Хевеши, они содержат также значительное количество  $HfO_2$  (малаконы до 4%, альвит до 15% и циртолит до 5,5%). Как видно из таблицы 23, малакон, альвит и циртолит существенно отличаются от циркона и являются минералами колеблющегося химического состава. Прежде их считали продуктами выветривания или разложения циркона, однако, этот взгляд вряд ли отвечает действительности. Химическая формула этих минералов еще совершенно не выяснена и самая принадлежность их к цирконам остается неясной.

**216. Физические свойства.** Циркон кристаллизуется в квадратной системе, в классе восьмигранной бипирамоды ( $c, L^4, 4L^2 5P$ ). Отношение осей  $a : c = 1 : 0,6404$ . Для цирконов характерна их большая способность к образованию правильных кристаллов и идиоморфных выделений, достигающих, иногда, довольно значительной величины (до нескольких сантиметров). Преобладающим развитием на них пользуются формы (100), (110), (111) и иногда (311); всего достоверно известно около 20 простых форм. Кристаллы циркона имеют чаще призматический габитус, но иногда (в щелочных породах) встреча-

Таблица 23

	Малакон	Альвит	Циртолит
$SiO_2$	22,53–24,33	26,10	26,38–27,66
$ZrO_2$	57,42–67,78	32,48	41,78–60,73
$SnO_2$	0–0,61	–	–
$Al_2O_3$	–	14,73	0–3,98
$Fe_2O_3$	3,47–4,93	5,51	–
$Ce_2O_3$	0–0,10	3,27	–
$Y_2O_3$	–	1,03	2,07–8,49
$U_3O_8$	0–0,33	–	0–1,59
$CaO$	0,41–3,93	2,44	0–5,06
$MgO$	0–0,70	1,05	0–1,10
$FeO$	–	–	0–3,63
$MnO$	0–0,27	0,27	–
$H_2O$	1,84–9,53	8,84	4,56–12,07

ются бипирамидальные кристаллы, на которых грани призматической зоны развиты незначительно или даже отсутствуют вовсе. Нередки двойники по (101). Спайность по (110) мало совершенная. Блеск циркона алмазный до стеклянного, в изломе несколько жирный. Цвет очень разнообразный – начиная от бесцветных, наблюдаются цирконы светло-желтые, темно-желтые, коричневые, коричнево-красные, серые, желто-зеленые, зеленые, желто-бурые, красно-коричневые и даже черные, но наиболее обычны желтые и бурые тона. Тв. 7–8, но у малакона, альвита и циртолита до 6 и даже ниже. Уд. вес циркона колеблется в широких пределах от 3,98 до 4,74 (чаще 4,3–4,6).

Цирконы, и особенно малакон, альвит и циртолит, в большинстве случаев радиоактивны.

Показатели преломления у циркона очень высокие и колеблются в широких пределах.  $N_g = 1,968–2,01$ ,  $N_p = 1,923–1,96$ . Двупреломление высокое и колеблется от 0,044 до 0,062. Однако иногда наблюдается понижение двупреломления, даже до изотропности в некоторых разновидностях циркона. Так, малаконы характеризуются значительно более низким двупреломлением, циртолиты являются преимущественно изотропными или слабо двупреломляющими; их оптическая изотропия объясняется, быть может, *метамиктовым состоянием*.

**217. Условия образования в природе.** Циркон является довольно распространенным минералом и типы месторождений его довольно разнообразны. Он встречается:

- 1) в изверженных породах,
- 2) в породах кристаллически слоистых,
- 3) в пегматитовых жилах,
- 4) в контактах,
- 5) в россыпях.

1. *В изверженных породах* (кислых и средних) циркон пользуется очень широким распространением, но почти исключительно, как акцессорный второстепенный минерал, в виде микроскопически малых выделений. Среди интрузивных пород циркон часто встречается в гранитах, сиенитах, нефелиновых сиенитах, гранодиоритах, гранитогнейсах; реже и менее всего обычен он в основных породах типа габбро. Среди эффузивных пород циркон наблюдается в базальтах, долеритах, трахитах и т.д. В этих породах циркон выделяется из магмы одним из первых, и потому кристаллы его оказываются включенными во все другие минералы застывшей породы и хорошо образованными.

Но в магматических породах наблюдается и другой способ происхождения циркона: он является иногда *новейшей* составной частью их, образуясь пневматолитически из каких-то летучих соединений. Так, в нефелиновых породах Мадагаскара, где количество циркона достигает 7%, он образовался из позднейших эманаций в породу, уже начавшую затвердевать (по Лакруа). В эгириновых гранитах того же острова он выделился при распадении ранее образовавшегося риббекита, по которому дает псевдоморфозы.

2. Циркон часто встречается также в *породах кристаллически слоистых* (гнейсы, слюдяные сланцы, глинистые сланцы и т.д.), но здесь он наблюдается, главным образом, в виде округлых, окатанных зерен или закругленных кристаллов. Это показывает, что он образовался не *in situ* и является здесь вторичным минералом.

По форме зерен циркона можно судить о происхождении кристаллического сланца и гнейса: если гнейс произошел из породы осадочной, то, обычно, цирконы в нем хорошо окатаны.

Для цирконов, входящих в состав горных пород, характерна их способность образовывать во включающих их минералах (биотит, пироксен, роговая обманка, кордиерит и некоторые другие), так называемые, «*плеохроичные дворики*», т.е. более густо окрашенные участки непосредственно около включений циркона. Эта способность объясняется, вероятно, их радиоактивностью.

3. Наибольшее значение имеет образование циркона в *пегматитовых жилах*, где он встречается, нередко, в крупных хорошо образованных кристаллах и дает иногда значительные скопления, имеющие промышленный интерес. Циркон встречается в *гранитных пегматитах* и в *пегматитовых жилах щелочных пород*.

В гранитных пегматитах *чистой линии* (по Ферсману) циркон встречается сравнительно редко. Его образование приурочено еще к магматическому этапу или к самому началу пегматитового этапа застывания остаточного расплава. Значительно большим распространением в этом типе жил пользуется малакон, альвит и циртолит, причем образование их приурочено к более поздней пегматоидо-пневматолитической стадии пегматитового процесса. Месторождения альвита известны в Норвегии (ломки Альве вблизи Арендаля), циртолита – в Канаде, Сев. Карелии. В гранитных пегматитовых *жилах контактных* или *мигматических* циркон встречается гораздо чаще. Примерами такого типа месторождений циркона могут служить месторождения Мадагаскара, Арриез во Франции, Слюдянка, Ильменские горы на Урале и др.

Наиболее широко распространены месторождения циркона в *пегматитовых жилах щелочных пород* – нефелиновых сиенитов. Выделение циркона в пегматитовых жилах этого типа бывает во многих случаях весьма обильно и приурочено, как к ранней магматической, так и к более поздней пневматолитической стадии пегматитового процесса (Лангензундфиорд в Норвегии, Хибинские тундры, Вишневые горы, Ильменские горы и др).

Иногда в щелочных породах наблюдается выделение циркона в результате разрушения ранее образовавшихся сложных цирконо-силикатов – эвдиалита, катаплеита (Норвегия, Гренландия).

4. В месторождениях *контактово-метаморфических* циркон встречается, но довольно редко. Так, в Тироле он встречен в жиле среди хлоритового сланца, совместно с типичными контактными минералами – со сфеном, диопсидом, гранатом, везувианом, кальцитом. Иногда отдельные кристаллы циркона встречаются вместе с типично контактными минералами в осадочных породах в непосредственной близости от контакта их с кислыми интрузиями. Образование циркона в этих случаях связано, по-видимому, с пневмато-гидротермальными процессами, приуроченными к кислой интрузии.

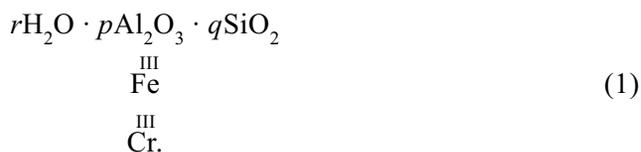
5. Циркон – *минерал очень стойкий*. Поэтому, при разрушении горных пород и пегматитовых жил, содержащих циркон, он *попадает в россыти*, где скопляется иногда в значительных количествах. Такого типа месторождения циркона в промышленном отношении являются наиболее важными. Они известны во Флориде и Виргинии США, в Бразилии и Индии.

## КОМПЛЕКСНЫЕ ГИДРАТЫ

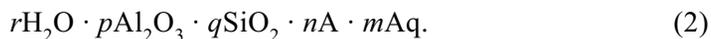
**218.** Гидраты сложных кремневых соединений – комплексных ангидридов – встречаются в природе в больших количествах и более многочисленны, чем свободные комплексные ангидриды.

В соответствии с существованием двух рядов сложных ангидридов –  $pR^{IV}O_2 \cdot qSiO_2$  (где  $R = Ti, Zr, Sn...$ ) и  $pR^{III}O_3 \cdot qSiO_2$  (где  $R = Al, Fe, Cr...$ ), можно ожидать существования двух рядов сложных гидратов. Однако, свободные сложные гидраты первого ряда, являющиеся производными  $pR^{IV}O_2 \cdot qSiO_2$ , пока в природе не встречены и известны лишь их соли (титаносиликаты, цирконосиликаты). Свободные сложные гидраты, являющиеся производными ангидридов  $pR^{III}O_3 \cdot qSiO_2$  встречаются в природе очень часто, довольно многочисленны и разнообразны. Наиболее распространены и имеют наибольшее значение алюмокремневые гидраты; феррикремневые и хромокремневые свободные гидраты встречаются гораздо реже и чаще известны в форме изоморфных подмесей к алюмокремневым гидратам.

Поэтому, говоря о природных свободных комплексных гидратах, мы можем пока говорить только о *природных алюмо-(ферри-, хромокремневых гидратах)*. Их общая формула может быть выражена так:



Однако, большинство природных алюмокремневых гидратов имеет более сложный состав. Усложнение состава выражается в том, что эти тела очень часто содержат цеолитную воду, а также дают продукты присоединения, включая в себе группу А, причем эта группа большею частью также представляет собою  $H_2O$ . Таким образом, в составе природных алюмокремневых гидратов может находиться вода различного характера: водород одной части воды («гидратной») способен замещаться металлом, причем образуются соли комплексных гидратов (*алюмосиликаты*); водород воды, входящей в состав группы А, *этим свойством не обладает* и представляет собою составную часть воды иного характера (выделяется, обычно, при более низкой температуре, чем первая вода); наконец, вода цеолитная обладает особыми свойствами воды растворенной и выделяется при еще более низкой температуре. Поэтому, более общая формула для природных алюмокремневых гидратов может быть представлена в виде формулы (2), причем коэффициенты  $n$  и  $m$  могут быть равны нулю:

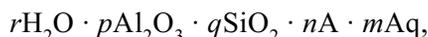


Может существовать много различных рядов алюмокремневых гидратов, являющихся производными различных рядов алюмокремневых ангидридов и химически отвечающих разным сложным кислотам. В природе особенно большое значение имеет ряд алюмокремневых гидратов, играющих большую роль в истории кремния, алюминия, водорода и кислорода и связанных между собою по своей химической структуре. Это ряд, который можно назвать

рядом алюмокремневых гидратов каолинового строения. В дальнейшем, описывая природные алюмокремневые гидраты, мы их разделим на ряд алюмокремневых гидратов каолинового строения и ряд алюмокремневых гидратов, не имеющих каолинового строения.

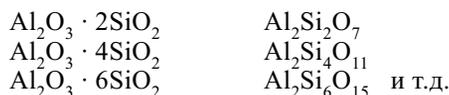
### Алюмокремневые гидраты каолинового строения

219. Все природные алюмокремневые гидраты каолинового строения имеют общую формулу:

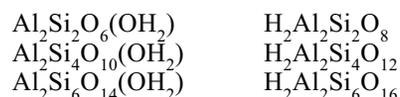


в которой  $r - p = 1$ ;  $q = 2, 4, 6, (8)\dots$ ;  $n = 0, 1, 2$ ;  $m$  может быть равно нулю.

Таким образом, эти соединения являются гидратами комплексных ангидридов  $p\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ , где  $p = 1$ , а  $q = 2, 4, 6, (8)\dots$ , т.е. четному числу:



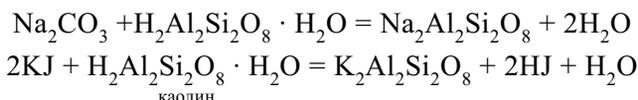
Замещая один кислород этих ангидридов двумя гидроксильными группами (OH), мы получаем свободные двухосновные алюмокремневые кислоты:



Такие свободные кислоты существуют и известны в природных условиях, но, как указывалось выше, они часто дают продукты присоединения, включая в себя группу А (обычно  $\text{H}_2\text{O}$ ), причем число групп А в них не превышает двух, и иногда они содержат цеолитную воду ( $m\text{Aq}$ ). Al может изоморфно замещаться Fe или Cr (может быть, Ti, в силу чего мы имеем аналогичные ряды для железных и хромовых соединений):



Все эти соединения, несомненно, являются кислотами и дают явно кислую реакцию на лакмус. Они вступают в реакцию с солями, вытесняя из них кислоту, например:



В природных условиях мы знаем огромное количество солей (алюмосиликаты каолинового строения), являющихся производными этих кислот.

Данные химии алюмосиликатов и история этих тел в земной коре дают основание придавать алюмокремневым гидратам каолинового ряда и всем их производным одно и то же строение, в котором характерно нахождение *одного и того же прочного ядра атомов*. Существование этого комплекса выявляется не только путем изучения химических и минералогических данных, — оно может сейчас быть выведено и из рентгенограмм, из данных кристаллохи-

мии. Эмпирическая формула такого общего всем этим телам комплекса, сохраняющегося в огромном количестве химических реакций, выражается как  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

**220.** Во всех этих соединениях легче разобраться, пользуясь структурными формулами. Для выведения соответствующих структурных формул можно использовать следующие основные свойства алюмокремневых гидратов каолинового строения.

1. Наиболее характерною чертою всех этих соединений является крайняя устойчивость частицы  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (каолиновой кислоты) или, вернее,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , – так называемого, «каолинового ядра». Все соли, являющиеся производными этих сложных гидратов (алюмосиликаты каолинового строения), при своем распадении на земной поверхности переходят в эту каолиновую частицу. Синтетически получены десятки и сотни соединений, в которых сохранилось это ядро. При целом ряде химических реакций оно остается неизменным и необходимы особые усилия, особые формы энергии, чтобы разрушить это очень устойчивое «каолиновое ядро». Это свойство удобнее всего выразить, приняв для каолинового ядра «кольцевое строение», символически выражая этим трудность разрыва этой кольцевой цепи атомов – молекулы каолинового ядра – и сохранение связи между ними в огромной массе природных и искусственных химических реакций.

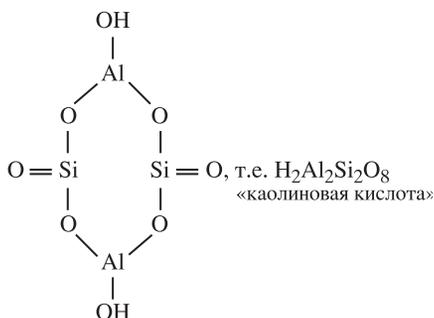
2. Второй характерной чертой этих алюмокремневых гидратов является способность их давать соли. Это свойство заставляет допускать существование в каолиновой частице двух гидроксильных групп – (ОН), водород которых способен замещаться металлом. При этом все алюмокремневые гидраты каолинового ряда содержат две гидроксильные группы. Очень характерно при этом, что отношение между  $\overset{\text{I}}{\text{M}}$  (металлом) и Al в каолиновом ядре всегда равно единице, следовательно, есть какое-то соотношение между двумя группами (ОН) и двумя атомами алюминия, присутствующими всегда в этих сложных гидратах.

3. При разрушении каолиновой частицы, т.е. при разрыве связи между Al и Si, образуются алюминаты, а не силикаты. Следовательно, необходимо допустить, что гидроксильные группы тесно связаны с алюминием.

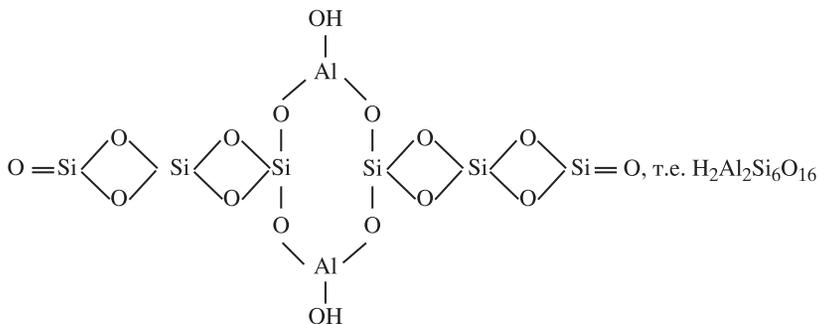
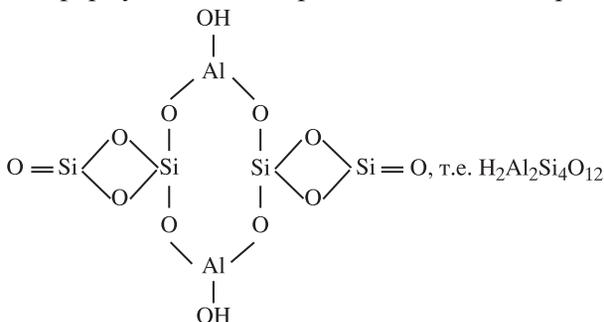
4. Количество частиц кремнезема, которые могут входить в состав соединений каолинового строения, всегда четное, причем для гидратов мы имеем  $2\text{SiO}_2$ ,  $4\text{SiO}_2$  и  $6\text{SiO}_2$ , тогда как для солей, в которых можно считать доказанным существование каолинового ядра, могут быть случаи 8, 10 и 12  $\text{SiO}_2$ . Очевидно, такая способность присоединять четное количество молекул  $\text{SiO}_2$  и терять их, без разрушения каолинового ядра, должна быть выражена в структурной формуле алюмокремневых гидратов каолинового ряда.

5. Наконец, очень типична способность этих гидратов и их солей давать продукты присоединения и включать оксигруппы (см. Введение), в которых на одну частицу гидрата или его соли (или на несколько частиц его соли) приходится не больше двух частиц постороннего ядру тела А. В гидратах известны только оксигруппы.

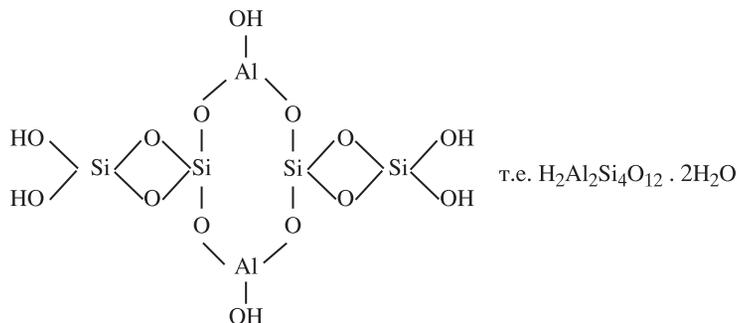
Принимая все это во внимание, структурную формулу каолинового ядра и каолиновой кислоты можно представить в следующем виде:



В случае присоединения к этому кольцу частиц  $\text{SiO}_2$ , они для сохранения симметричности в формуле должны присоединяться попарно:



Точно так же только в боковой цепи может присоединиться тело А и при этом в числе не больше двух, например,  $\text{H}_2\text{O}$ :



Эти формулы устанавливают четыре положения: 1) замкнутая кольцевая форма химического строения каолинового ядра, объясняющая устойчивость этих тел; 2) все атомы О этих тел соединены с атомами Al и Si; 3) Al и Si не связаны непосредственно между собой, а связаны через кислород; 4) кислород или отвечающие ему группы гидроксила в кислотах соединены с атомами алюминия, а не кремния.

При допущении четырехвалентности алюминия в алюмокремневых гидратах и алюмосиликатах, эти формулы претерпевают некоторые изменения, однако, изменения эти не нарушают наших представлений о химическом строении этих тел и большинство основных положений остается в силе (см. Введение § 39–40).

**221.** Алюмокремневые гидраты каолинового ряда широко известны в природе. Они играют большую роль в строении верхней геосферы земного шара. Мы их всюду встречаем в верхних слоях земной коры: в глинах, в конгломератах, в глинистых сланцах, в почвах, а также в лёссе. Они всюду находятся в изобилии, часто образуя главную часть осадочных пород. Они собираются в моренах ледников, на дне озер, в болотах, в дельтах рек. Они образуют илы дна океанических глубин и покрывают в еще больших количествах просторы континентов. В значительной части из них состоят мощные отложения последних оледенений Евразии, С. Америки, а также и Гренландии. Из состава осадочных пород, по Кларку, следует, что количество алюмокремневых гидратов каолинового ряда не может превышать 1% общей массы земной коры. Однако, эти определения, по-видимому, слишком низки.

Несмотря на обилие этих соединений в верхних зонах земной коры, количество точно установленных минералов, представляющих собою алюмокремневые гидраты каолинового строения, сравнительно очень невелико, многие из них изучены весьма недостаточно и считаются чрезвычайно редкими. Это зависит, вероятно, от того, что минералы этой группы входят, главным образом, в состав мелкообломочных, часто высоко дисперсных горных пород, образуя весьма разнообразные смеси. Имея близкий химический состав и аналогичное химическое строение, минералы эти обладают, обычно, довольно близкими химическими и физическими свойствами, поэтому выделение их и определение представляет большие трудности, а во многих случаях является делом невыполнимым при существующих методах исследования.

Все известные природные алюмокремневые гидраты каолинового строения можно разбить на три ряда, в зависимости от состава комплексного ангидрида, производными которого они являются:

- 1) гидраты, производные ангидрида  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,
  - 2) гидраты, производные ангидрида  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ,
  - 3) гидраты, производные ангидрида  $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$ .
- В таком порядке мы их и рассмотрим.

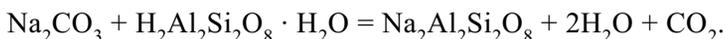
### Гидраты, производные ангидрида $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

**222.** Этот ряд гидратов является наиболее богатым по числу известных минералов, слагающих его, и имеет наиболее важное значение. Здесь известны следующие минералы:

Ректорит	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ <sup>1</sup>
Каолин, диккит и накрит	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ньютонит	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Галуазит	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Фаратзит	$\text{H}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Милошит	$\text{H}_2(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Гизингерит	$\text{FeO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (?)$
Волконскоит	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**223.** *Ректорит* по составу близок к чистой каолиновой кислоте  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Установлен в небольшом числе случаев в составе глин. Представляет собою белое, чешуйчатое, жирное на ощупь вещество. Твердость его меньше, чем твердость талька (меньше единицы).

**224.** *Каолин*<sup>2</sup> является самым распространенным и наиболее изученным из всех алюмокремневых гидратов. Он, как гидрат комплексного ангидрида  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , представляет собою кислоту и легко дает соли. Так например, простым сплавлением каолина с содой мы получаем натровую соль алюмокремневой кислоты, или, иначе говоря, алюмосиликат натрия. Реакция эта идет по следующему уравнению:



Однако, каолин не является чистой кислотой  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , соль которой получается при его сплавлении с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В нем есть еще одна частица  $\text{H}_2\text{O}$ , водород которой не способен замещаться металлом – оксигруппа. Какие бы реакции образования солей каолина мы ни изучали, всегда получаем из ка-

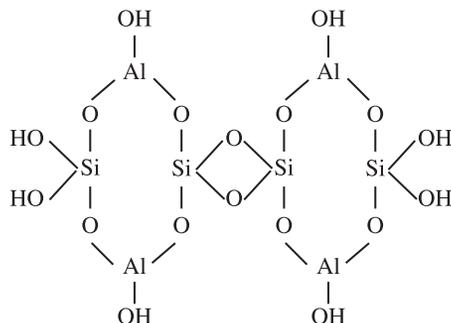
олина тело состава  $\overset{1}{\text{M}}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому каолин мы должны считать продуктом присоединения к каолиновой кислоте ( $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), где в боковой цепи находится  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>). Таким образом, состав каолина мы можем выразить формулой  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или, как ее часто пишут, –  $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ . Однако,

<sup>1</sup> Новые работы требуют проверки этого соединения.

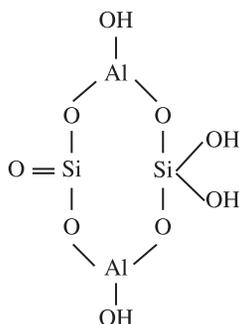
<sup>2</sup> В названиях этого минерала и слагаемой им породы существует некоторая путаница – некоторые авторы минерал называют «каолином», а породу, им слагаемую, «каолинитом», другие, наоборот, – минерал называют «каолинитом», а породу – «каолином». В соответствии с существующей в петрографии номенклатурой горных пород, быть может, правильнее минерал этот называть каолином, а породу каолинитом, аналогично другим подобным случаям: минерал – лабрадор, порода – лабрадорит; минерал – альбит, порода – альбитит; минерал – серпентин, порода – серпентинит и т.д.

<sup>3</sup> Как указывалось во Введении (§ 63), здесь мы имеем, может быть, не продукты присоединения, а оксислюмокремневые кислоты.

может быть лучше брать удвоенную формулу  $2\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при которой структурная формула каолина принимает вид:



Структурная формула, соответствующая  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (если две гидроксильных группы не являются оксигруппами), будет асимметричной:



почему тело, ею выражаемое, должно быть мало устойчивым, между тем каолин, как мы увидим далее, является минералом очень устойчивым. Асимметричный, мало устойчивый изомер каолина, вероятно, встречается в природе и им, может быть, является редкий минерал ньютонит.

**225.** Чрезвычайно интересно и важно изучение *отношения каолина к высоким температурам*. На основании большого ряда экспериментов, произведенных многими исследователями, в настоящее время можно считать установленным, что на кривой нагревания каолина (рис. 21) около  $530\text{--}560^\circ$  наблюдается остановка (горизонтальный участок), отвечающая эндотермической реакции, и около  $930\text{--}970^\circ$  – резкий вертикальный скачок, указывающий на экзотермический характер процесса. Химизм этих двух процессов, благодаря ряду произведенных различными авторами исследований, можно считать в достаточной мере выясненным. Эндотермическая остановка при  $530\text{--}560^\circ$  отвечает дегидратации каолина. Специальные работы по изучению условий обезвоживания каолина (рис. 22) показали, что вода выделяется частью постепенно при нагревании, по мере повышения температуры, частью – на горизонтальном участке, при постоянной температуре; это подтверждает наличие в каолине двух типов воды, имеющих неодинаковый характер. При  $550^\circ$  выделение воды заканчивается, причем распада каолиновой частицы на свободные кремнезем и глинозем не происходит, а сохраняется алюмокремневый ангидрид состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  («каолиновое ядро»), которому некоторые авторы дают название *метакаолина (метанакрита)*. Это каолиновое ядро

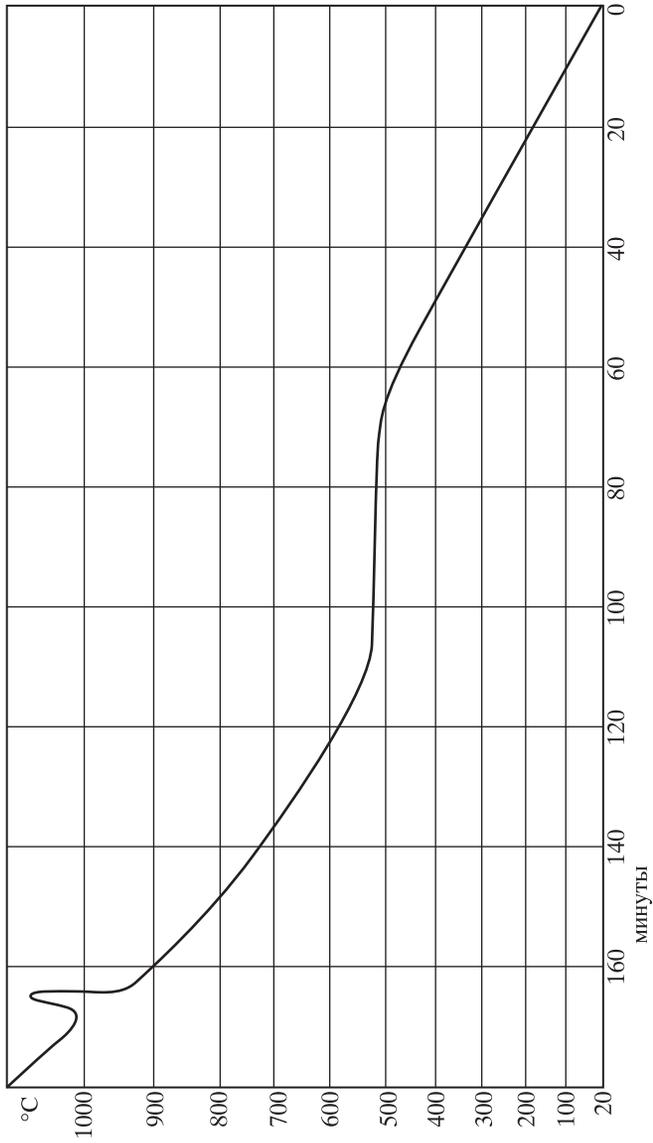


Рис. 21. Кривая нагревания каолина, записанная методом «постоянной разности»

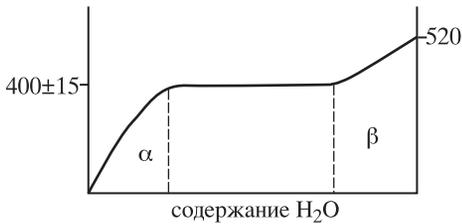


Рис. 22. Кривая обезвоживания каолина по Г.Г. Уразову

образование силлиманитоподобного ангидрида состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , который при  $1200\text{--}1300^\circ$  превращается в муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Таким образом, всю схему изменений каолина при нагревания можно представить в следующем виде:

- 1) каолин  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_{28} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $<100^\circ$ ),
- 2) каолиновый ангидрид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $550^\circ$ ),
- 3) свободные окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$  ( $930^\circ$ ),
- 4) силлиманитоподобный ангидрид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (ок.  $1000^\circ$ ),
- 5) муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $1200\text{--}1300^\circ$ ).

Необходимо отметить, что некоторые авторы (А.С. Гинзберг, 1926 г.) возражают против образования силлиманитоподобного ангидрида  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и полагают, что при температуре  $>1000^\circ$  непосредственно из свободных окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  образуется муллит.

Эти исследования каолина указывают на три весьма важных обстоятельства: 1) на наличие в каолине воды, имеющей неодинаковый характер; 2) на устойчивость каолинового ядра; 3) на выделение тепла, при разрушении каолинового ядра, указывающее, что каолиновое ядро, а стало быть и все соединения, его содержащие, являются соединениями эндотермическими, т.е. образуются с поглощением тепла.

**226.** Весьма интересно и имеет в некоторых случаях большое значение отношение каолина к кислотам. На свежий (не прокаленный) каолин кислоты почти не действуют; 10%-ной соляной кислотой он почти совершенно не разлагается. Если каолин прокалить при температуре в  $600^\circ$ , причем, как мы видели, образуется метакаолин, то 10%  $\text{HCl}$  разлагает его полностью и притом довольно легко. После прокаливания каолина при температуре выше  $900^\circ$ , когда происходит распад его на свободные окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , или образование муллита, 10%  $\text{HCl}$  опять перестает на него действовать. На таком различном отношении кислот на свежий и прокаленный каолин, главным образом, основан так называемый «рациональный анализ» глин (П.А. Земятченский), с помощью которого удалось установить природу и минералогический состав многих глин и других мелкообломочных образований.

**227.** Каолин кристаллизуется в моноклинной системе и дает тонкие, мелкие, псевдогексагональные пластинки (чешуйки). Кристаллохимическая структура его аналогична структуре других пластинчатых минералов (талк, слюда и др.), кремнекислородные тетраэдры которых образуют слои; поэтому каолин обладает совершенной спайностью по (001). Чешуйки каолина бесцветны или имеют белый цвет; блеск их на спайных плоскостях перламут-

(метакаолин) остается устойчивым при дальнейшем нагревании вплоть до  $930^\circ$ , когда происходит его распад на свободные окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , причем распад этот сопровождается значительным выделением тепла, что и обнаруживается наличием на кривой нагревания экзотермического скачка. При дальнейшем нагревании, при температуре около  $1000^\circ$ , происходит соединение свободных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

образование силлиманитоподобного ангидрида состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , который при  $1200\text{--}1300^\circ$  превращается в муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Таким образом, всю схему изменений каолина при нагревания можно представить в следующем виде:

- 1) каолин  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_{28} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $<100^\circ$ ),
- 2) каолиновый ангидрид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $550^\circ$ ),
- 3) свободные окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$  ( $930^\circ$ ),
- 4) силлиманитоподобный ангидрид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (ок.  $1000^\circ$ ),
- 5) муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $1200\text{--}1300^\circ$ ).

Необходимо отметить, что некоторые авторы (А.С. Гинзберг, 1926 г.) возражают против образования силлиманитоподобного ангидрида  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и полагают, что при температуре  $>1000^\circ$  непосредственно из свободных окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  образуется муллит.

Эти исследования каолина указывают на три весьма важных обстоятельства: 1) на наличие в каолине воды, имеющей неодинаковый характер; 2) на устойчивость каолинового ядра; 3) на выделение тепла, при разрушении каолинового ядра, указывающее, что каолиновое ядро, а стало быть и все соединения, его содержащие, являются соединениями эндотермическими, т.е. образуются с поглощением тепла.

**226.** Весьма интересно и имеет в некоторых случаях большое значение отношение каолина к кислотам. На свежий (не прокаленный) каолин кислоты почти не действуют; 10%-ной соляной кислотой он почти совершенно не разлагается. Если каолин прокалить при температуре в  $600^\circ$ , причем, как мы видели, образуется метакаолин, то 10%  $\text{HCl}$  разлагает его полностью и притом довольно легко. После прокаливания каолина при температуре выше  $900^\circ$ , когда происходит распад его на свободные окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , или образование муллита, 10%  $\text{HCl}$  опять перестает на него действовать. На таком различном отношении кислот на свежий и прокаленный каолин, главным образом, основан так называемый «рациональный анализ» глин (П.А. Земятченский), с помощью которого удалось установить природу и минералогический состав многих глин и других мелкообломочных образований.

**227.** Каолин кристаллизуется в моноклинной системе и дает тонкие, мелкие, псевдогексагональные пластинки (чешуйки). Кристаллохимическая структура его аналогична структуре других пластинчатых минералов (талк, слюда и др.), кремнекислородные тетраэдры которых образуют слои; поэтому каолин обладает совершенной спайностью по (001). Чешуйки каолина бесцветны или имеют белый цвет; блеск их на спайных плоскостях перламут-

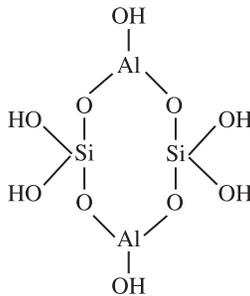
ровый; тв. 1 или несколько больше; уд. вес 2,4–2,6;  $N_g - 1,567$ ,  $N_m - 1,565$ ,  $N_p - 1,561$ ,  $N_g - N_p = 0,006$ ,  $2V = \pm 68^\circ$ .

Различают три минерала – *каолин*, *накрит* и *диккит*, одинаковые по химическому составу, но несколько отличающиеся по своей структуре (рентгенометрически их можно различать) и по оптическим свойствам; условия образования их различны. Это явление требует сейчас точного исследования с химической точки зрения. Его нельзя объяснить полиморфизмом или полимерией. Вероятно, мы имеем здесь дело с изомерией.

В огромном большинстве случаев каолин не дает ясно образованных, сколько-нибудь значительных по размеру пластинок, а является в форме белых (или окрашенных посторонними примесями), рыхлых, землистых или плотных масс. Чаще всего он вместе с другими минералами входит в состав глин и других мелкообломочных образований. Глины, очень богатые каолином, носят название *каолиновых глин*; мелкообломочные горные породы, по преимуществу сложенные из каолина, носят название *каолинита*.

**228.** *Ньютонит*, как указано выше, может быть, является асимметричным изомером каолина и состав его отвечает формуле  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ . Однако анализы показывают в нем содержание значительно большего количества  $H_2O$  (до 23,7%), почему необходимо допустить наличие в нем еще двух частиц цеолитной воды. Встречается очень редко.

**229.** *Галлуизит* по своему химическому составу отвечает формуле  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ , т.е. может рассматриваться, как продукт присоединения к каолиновой кислоте, в котором на одну частицу кислоты содержится две частицы группы А (т.е.  $2H_2O$ ). Его структурная формула может быть представлена в виде:



Галлуизит обычно содержит некоторый избыток воды (вероятно, цеолитной или гидроскопической). Встречается в виде аморфных, белых или слегка окрашенных, похожих на воск, желваков, может быть, представляющих собою коллоидальные тела. С водой не дает пластичной массы. Тв. 1,5–2; уд. вес 2–2,2.

**230.** *Фаратзит* по своему составу отвечает формуле  $H_2(Al, Fe)_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ , т.е. является аналогом каолина, в котором, некоторая часть  $Al_2O_3$  изоморфно замещена  $Fe_2O_3$ . Встречен на Мадагаскаре (Лакруа). Чрезвычайно редок.

*Милошит* по своему составу отвечает формуле  $H_2(Al, Cr)_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ , т.е. является аналогом каолина, в котором часть  $Al_2O_3$  изоморфна замещена  $Cr_2O_3$ . Чрезвычайно редок.

*Гизингерит* по своему составу отвечает формуле  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Количество содержащейся в нем воды, а также характер ее точно не установлены. Представляет собою пример свободного феррикремневого гидрата каолинового строения. Очень редок.

**231.** *Волконскоит* имеет весьма колеблющийся химический состав, но все же может рассматриваться, как каолин, в котором большая часть  $\text{Al}_2\text{O}_3$  замещена  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (содержит до 22,8%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); таким образом, формула его приближается к  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Образует плотные почкообразные, жирные на ощупь массы травяно-зеленого цвета с раковистым изломом. Тв. 1–2,5; уд. вес 2,2–2,3. Встречен в восточной части Горьковского края и в Вотской автономной области, в виде тонких пропластков в осадочных породах.

### Гидраты, производные ангидрида $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$

**232.** В этом ряду известны всего лишь два минерала – пиррофиллит и монтмориллонит.

*Пиррофиллит* по своему составу отвечает формуле  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . Вода из пиррофиллита выделяется при  $730^\circ$ , причем на кривой нагревания получается отчетливая эндотермическая остановка (Н.С. Курнаков и В.В. Черных).

Пиррофиллит образует пластинчато-шестоватые, пластинчато-лучистые или плотные агрегаты, похожие на тальк; встречается также в виде плотных масс, похожих на тальковый сланец. Кристаллическая система точно не установлена – или моноклинная, или ромбическая. Рентгеновскими исследованиями установлено, что кристаллическая структура пиррофиллита аналогична структуре талька (см. § 200) различие сводится лишь к тому, что атомы магния, составляющие в тальке промежуточный слой, зажатый между двумя слоями кремне-кислородных тетраэдров, заменены в пиррофиллите атомами алюминия (3 атома Mg на 2 атома Al). Спайность, как и в тальке, весьма совершенная по одному направлению, параллельному оси шестиков [вероятно по (001)]. Блеск перламутровый; цвет светло-яблочно-зеленый или зеленовато-желтовато и серо-белый; тв. 1; уд. вес 2,8–2,9; оптически двуосен;  $N_g = 1,600$ ,  $N_m = 1,588$ ;  $N_p = 1,552$ ,  $N_g - N_p = 0,048$ ,  $2V = -(53-60^\circ)$ .

Плотный пиррофиллит иногда известен под именем *агальматолита*; однако это название нередко применяют и для других мягких поделочных камней иного состава.

Пиррофиллит обычно считался редким минералом, однако за последние годы он обнаружен в ряде месторождений.

*Монтмориллонит* отвечает формуле  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т.е. представляет собою продукт присоединения к пиррофиллитовой кислоте. Встречается редко и изучен недостаточно. Он указывается под целым рядом различных наименований, которые, по существу, являются синонимами монтмориллонита.

### Гидраты, производные ангидрида $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$

**233.** Алюмосиликаты, являющиеся солями кислоты  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  в природе, как увидим далее, довольно многочисленны и широко распространены. Однако, свободные алюмокремневые гидраты этого состава почти неизвестны. Единственным минералом, который может быть отнесен к этому ряду, является *термьерит*. Это очень редкий и плохо изученный минерал, состав которого выражают формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Главная масса воды в нем

имеет, вероятно, цеолитный характер и количество ее весьма непостоянно. В сухом состоянии он содержит лишь 6,68–6,86% H<sub>2</sub>O, но при погружении в воду он может поглотить ее 72,4%. Цвет светло-серый; излом раковистый; тв. 2; уд. вес насыщенного водно термьерита равен 1,54. Оптически почти изотропен ( $N_g - N_p = 0,002$ );  $N_m = 1,403$ . Требуется проверка. К сожалению, эти гидраты – важные минералы в биосфере – химически изучены недостаточно.

### Нахождение, образование, изменение в природе

**234.** Алюмокремневые гидраты каолинового строения, как указывалось выше, широко известны в природе. Они являются характерными поверхностными минералами, минералами коры выветривания и входят, главным образом, в состав глин<sup>1</sup> и других осадочных мелкообломочных горных пород.

Генезис их может быть сведен к следующим трем типам:

1. В огромном большинстве случаев алюмокремневые гидраты каолинового строения (из них наиболее часто каолин) являются *продуктом выветривания на земной поверхности алюмосиликатов, содержащих в своем составе каолиновое ядро*, – полевых шпатов, слюд и пр. Этот процесс выветривания полевошпатовых и других соответствующих пород в огромных размерах идет всюду и постоянно в природе. Под влиянием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O полевые шпаты разлагаются, «выщелачиваются»: в раствор переходят все щелочи (K, Na...) и вместе с ними часть SiO<sub>2</sub>. Процесс этот можно наблюдать и при искусственных условиях, так например, если порошок какого-нибудь полевого шпата, например ортоклаза, поместить в обыкновенную, содержащую CO<sub>2</sub>, воду, то уже через короткое время можно заметить, что вода обладает щелочной реакцией. Процесс этот идет гораздо быстрее, если мы станем взбалтывать порошок ортоклаза в воде или растирать его (тотчас вода обнаруживает щелочную реакцию). Сущность процесса можно выразить следующим уравнением:



В природе первая стадия выветривания полевых шпатов (или вообще алюмосиликатов каолинового строения) выражается в особом рода помутнении, что уже указывает на начавшийся процесс выщелачивания. При дальнейшем действии атмосферных агентов – CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O – некоторые алюмосиликаты це-

<sup>1</sup> Прежде самое понятие «глина» отождествлялось с понятием об алюмокремневых гидратах каолинового строения и считалось, что всякая глина непременно состоит, главным образом, из этого типа соединений; находящиеся в глине в большем или меньшем количестве минералы иного состава и строения трактовались, как *примеси к глине*. Однако, путем «рационального анализа» глин и их физико-химического исследования было установлено, что существует целый ряд глин, в состав которых вовсе не входят алюмокремневые гидраты каолинового строения, например, широко известная синяя кембрийская глина (П.А. Земятченский). Поэтому теперь под словом «глина» разумеют всякую осадочную мелкообломочную горную породу независимо от ее минералогического состава), обладающую в большей или меньшей мере пластичностью: это свойство, присущее глинам, является, главным образом функцией высокодисперсного состояния частиц их слагающих.

Однако употребляют название «каолиновые глины» для рассматриваемой группы гидратов, тем более, что применение рентгеновского анализа для почв и глин указывает на широкое распространение в них каолиновой структуры, не открываемой рациональным анализом.

ликом переходят (по вышеприведенному уравнению) в нерастворимый каолин и растворимые в воде карбонаты щелочей + гидраты химически выделившегося от распада алюмосиликата кремнезема. Продукты этого разрушения часто не остаются на месте, а вымываются водами и отлагаются, нередко, далеко от места своего образования.

Кварц, который входит вместе с полевым шпатом в состав выветривающейся горной породы (например в состав гранита), при этом почти не растворяется в воде. Когда процесс каолинизации гранита нацело совершился, получается тесная смесь каолина с зернами кварца – первоначальной составной частью гранита. Такие зерна кварца носят на себе, иногда, еще ясные следы соприкосновения различных граней полевых шпатов и угловаты. Только в случае дальнейшей переработки водой, вследствие взаимного перетирания, зерна кварца получают округлую форму и образуют обыкновенный кварцевый песок. В растворенном состоянии уносится, главным образом, тот  $\text{SiO}_2$ , который выделяется при изменении самого полевого шпата.

Таким образом, мы встречаемся здесь с тем фактом, что на земной поверхности  $\text{CO}_2$  вытесняет не только простые кремневые кислоты из их солей, но и сложные алюмокремневые кислоты из соответствующих соединений. В природе этот процесс усиливается вследствие механического разрушения различных полевошпатовых и других горных пород, так как получается естественное истирание частиц в присутствии воды, распыление их действием ветров и т.д.

Этот процесс идет в огромных размерах в связи с механической деятельностью текучей воды (рек, морского прибоя, приливов и отливов и т.д.) или ледников. Так он шел в грандиозных размерах на всей площади средней и северной европейской части СССР (до областей Воронежской, Киевской, Полтавской и т.д.) в послетретичный период (так называемый «ледниковый период»). С севера надвигались огромные массы льда (в несколько сот метров мощностью), захватывая при своем движении на юг обломки массивных пород Финляндии, Карелии и пр., истирая их друг о друга и о дно движущегося ледника. С течением времени, климатические условия страны изменились, ледниковый покров начал подвергаться сильному таянию и отступать к северу. Обломки массивных финляндских и других пород, принесенные ледником, стали подвергаться еще более резкому действию текучих вод, причем шло их механическое и химическое разрушение. В результате этого образовались широко распространенные и всем известные продукты этого выветривания – пласты глин<sup>1</sup> и пески, гранитные и другие валуны<sup>2</sup> гальки, гравий и тому подобный материал ледниковой морены. В этой морене значительная часть глины является новообразованием.

2. Наряду с таким выветриванием, под влиянием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , в связи с механической энергией растирания, разложение алюмосиликатов каолинового строения в соответствующие алюмокремневые гидраты идет в почвах

<sup>1</sup> Вполне понятно, что эта обыкновенная ледниковая глина содержит в своем составе не только каолин, но и ряд других различных минералов: зерна кварца,  $\text{CaCO}_3$ , водные и безводные окислы железа, остатки неразрушенных полевых шпатов, листочки слюды,  $\text{FeS}_2$  и пр.

<sup>2</sup> Окатанные обломки массивных или кристаллически-слоистых горных пород, уцелевшие от разрушения.

и в верхних слоях земной коры *под влиянием микроорганизмов и органических кислот* – продуктов жизнедеятельности организмов («гуммусовых тел»). К сожалению, этот процесс, играющий на земной поверхности огромную роль, очень мало изучен.

Действие организмов, по-видимому, двоякого рода. С одной стороны, действует  $\text{CO}_2$ , выделение которой сопровождает их жизнь. Она разлагает алюмосиликаты каолинового строения по вышеприведенной схеме. С другой стороны, действуют более сложные тела, получаемые разложением организмов, скопляющиеся на земной поверхности и переходящие в водные растворы. Особенно много таких продуктов в болотных водах в виде различных производных гуминовых и креновых кислот. Непосредственное разложение ими алюмосиликатов до алюмокремневых гидратов вызывает сомнение у некоторых исследователей (Глинка), но несомненна своеобразная роль их в процессе отделения алюмокремневых гидратов от феррисиликатов. Эти тела дают легкорастворимые соединения с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и этим путем отделяют сложные продукты распада алюмосиликатов, богатых феррисиликатами, как показал Стремме. И в этом случае получают алюмокремневые гидраты, главным образом каолин, а феррисиликаты уходят в виде растворов или золя. Очень возможно, что этим путем в третичную эпоху образовалось известное месторождение каолинита около Мейссена. Участие микроорганизмов, приводящее дальше к разложению каолинов – к образованию бокситов и распадению каолинового ядра – несомненно имеет место и ведет к образованию каолиновых земель, например в Индиане, по Логану. Этот процесс требует изучения.

3. Наконец, образование алюмокремневых гидратов каолинового строения является иногда результатом разложения алюмосиликатов под влиянием действия на них горячей воды, фтористых, борных и других соединений, т.е. *под влиянием пневмато-гидротермальных процессов*. Этим путем образуется каолин, имеющий в этом случае, обыкновенно, явно кристаллическое строение (ширит) и пирофиллит. Для последнего этот способ образования является наиболее характерным – во всех месторождениях, где пирофиллит встречается в более значительных количествах (Березовский завод на Среднем Урале, Чистогоровское месторождение вблизи Миаса на Южном Урале, Арканзас и Сев. Каролина США и др.); образование его под влиянием постмагматических процессов, связанных с кислой интрузией, несомненно. Необходимо отметить, что образование пирофиллита связано, по-видимому, с превращением альбита ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ). Процессы этого рода дают, нередко, огромные скопления каолина, примером чего могут служить значительные месторождения каолинита среди Корнваллийского гранитного массива, связанные с выделением турмалина, цинвальдита и пр.

Необходимо подчеркнуть, что во всех вышеуказанных – случаях алюмокремневые гидраты каолинового строения *образовались путем превращения алюмосиликатов, уже содержащих «каолиновое ядро»*, созданное раньше в фреатических или ювенильных областях. Каолиновое ядро, как это отмечалось выше, является соединением *эндотермическим*, т.е. образуется с поглощением тепла. Поэтому оно может образоваться только в среде, *обладающей большой свободной энергией*. При высоких температурах каолиновое ядро устойчиво и может образоваться в результате простого взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$

и  $\text{SiO}_2$  (идет синтез каолинового ядра). Самая низкая температура, установленная для его синтеза, равна  $170^\circ$  (при высоком давлении). Потому алюмокремневые гидраты каолинового строения, равно как вообще все вадозные минералы с каолиновым ядром, являются продуктами превращения других (фреатических или ювенильных) минералов каолинового строения.

**235.** Алюмокремневые гидраты каолинового строения являются соединениями, довольно устойчивыми на земной поверхности и, в общем, постоянно здесь скопляются. Однако, есть ряд процессов, ведущих к их разрушению. Это реакции, связанные с разрушением каолинового ядра. Они происходят частью под влиянием организмов, частью под влиянием действия сильных кислот, выделяющихся в связи с вулканическими извержениями ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$  и др.) или некоторыми своеобразными химическими процессами выветривания. Так,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выделяющаяся при выветривании пирита, разрушая каолин, образует квасцы и сульфат глинозема. Тот же процесс идет в сольфатарах в местах выделения  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$ . Всюду диатомовые водоросли и, может быть, радиолярии, усваяя  $\text{SiO}_2$ , способны разрушать взмученные частицы каолина. Наконец, в почвах тот же процесс идет под влиянием других организмов, дающих гидрат глинозема. В более глубоких частях земной коры алюмокремневые гидраты каолинового строения неустойчивы и постепенно переходят, главным образом, в слюды, частью в минералы группы силлиманита. Этот процесс выделения  $\text{H}_2\text{O}$  и образования соли алюмокремневой кислоты (например слюды) идет очень энергично под влиянием увеличения давления и температуры.

Все сказанное об изменении алюмокремневых гидратов каолинового строения может быть представлено следующей схемой:

<i>А. Процессы разрушения каолинового ядра</i>	}	1) действие $\text{H}_2\text{SO}_4$ – образование сульфатов Al
		2) действие организмов (диатомей, радиолярий...)
		3) действие гуминовых кислот (процессы, идущие в почвах)
		4) контакты с магмами (образование минералов гр. силлиманита)
<i>В. Процессы перехода в алюмосиликаты без разрушения каолинового ядра</i>		5) образование слюд и других алюмосиликатов каолинового строения

**Алюмокремневые гидраты,  
не имеющие каолинового строения**

**236.** Гидраты этого ряда теоретически могут быть очень разнообразны и многочисленны. Однако мы знаем очень немного, сравнительно, редких минералов, которые могут быть отнесены в эту группу, причем обычно они содержат в своем составе нечетное число частиц  $\text{SiO}_2$ . Причина малочисленности и редкости этих минералов, может быть, лежит в их малой устойчивости, (они не имеют кольцевого строения) и потому недолговечности. Однако, может быть, они не так малочисленны, и редки в природе, как это нам кажется, но мы не знаем их, вследствие трудности выделения из мелкообломочных пород, в состав которых они входят, и недостаточности методов определения.

Более обычными и лучше изученными из них являются следующие.

**237.** *Аллофан.* Химический состав его может быть выражен формулой  $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , т.е. минерал этот представляет собой свободный алюмо-

кремневый гидрат, являющийся производным ангидрида ряда силлиманита. Содержание  $H_2O$  в нем несколько колеблется и иногда бывает меньше. Кривые нагревания и кривые обезвоживания показывают, что вода из аллофана выделяется легко при температуре  $100\text{--}220^\circ$ . Значительное количество воды, иногда до двух третей ее содержания, выделяется крайне легко при низких температурах, уподобляясь цеолитной воде. На кривой нагревания при  $940\text{--}970^\circ$  получается экзотермический эффект, связанный, вероятно, с распадом  $Al_2SiO_5$  и превращением его в муллит. Аллофан легко разлагается кислотами с выделением студнеобразного кремнезема.

Аллофан обычно встречается в аморфных стекловатых массах, внешне похожих на опал. Иногда бесцветен, но часто окрашен в желтый, бурый, черный, чаще всего в голубой или зеленый (от примеси меди) цвет; блеск стеклянный; излом раковистый до неровного; хрупок; тв. 3; уд. вес  $1,8\text{--}2$ ; просвечивает или полупрозрачен; оптически изотропен;  $Nm = 1,47\text{--}1,49$ .

Аллофан является продуктом поверхностного разложения некоторых алюмосиликатов и входит, вероятно, в состав некоторых особого типа «аллофановидных» глин. В более крупных выделениях он известен в трещинах, и пустотах некоторых руд, по преимуществу медных, бурых железняков, иногда в «месторождениях бурого угля. В некоторых из этих случаев возможно гидротермальное образование аллофана (в самые последние стадии этого процесса). Месторождение аллофана известно в Хакасской области Западной Сибири.

**238.** *Кочит* по своему составу отвечает формуле  $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$ . Минерал такого состава был указан еще в 1870 г. Шерером, который, однако, не обратил на него внимания и не дал ему особого названия. Только в 1924 г. Шукузукэ Коцу вновь встретил этот минерал в Японии, довольно тщательно изучил его и дал название кочита. Кочит обнаружен в хорошо образованных кристаллах кубической системы, или в виде их агрегата, в липарите. Цвет его белый или розовый (вследствие присутствия Fe); уд. вес  $2,93$ ; оптически изотропен:  $Nm = 1,59$ .

**239.** *Бейделлит* по своему составу отвечает формуле  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$ . Известна разновидность бейделлита, богатая железом – *феррибейделлит*; в нем содержится до  $18,34\%$   $Fe_2O_3$  и  $12,22\%$   $Al_2O_3$ , почему формула его может быть представлена в виде  $(Fe, Al)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$ . Образует тонкие пластинки, вероятно, ромбической системы. Цвет белый, красноватый, буровато-серый; блеск от стеклянного до смоляного;  $Ng = 1,536$ ;  $Np = 1,494$ ;  $Ng-Np = 0,042$ ;  $2V = 9\text{--}16^\circ$ . Встречен в глинах – Бейделль, Колорадо, США.

**240.** *Нонтронит* по своему составу приближается к формуле  $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$ . Химические анализы нонтронитов указывают на почти постоянное присутствие в них  $Al_2O_3$ , содержание которого колеблется от 0 до  $10,9\%$ . Поэтому мы имеем, по существу, изоморфный ряд бейделлит – нонтронит, для которого можно дать следующую формулу:  $R_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ , где  $R = Al, Fe$ , а  $n$  колеблется от 2 до 6. Нонтронитом можно называть минералы, в которых отношение  $Fe_2O_3 : Al_2O_3$  больше  $1,5 : 1$ .

Изучение условий дегидратации нонтронита показывает, что вода из него удаляется очень легко и уже при температуре в  $50^\circ$  он теряет более  $50\%$   $H_2O$ ; при нагревании до  $100^\circ$  он теряет около  $85\%$  содержащейся в нем воды. Обезвоженный при низких температурах, нонтронит при стоянии на влажном

воздухе впитывает воду обратно. Поэтому главную массу воды нонтронита можно принять за воду цеолитную.

Кислотами нонтронит легко и полностью разлагается, причем выпадает студнеобразная кремневая кислота.

Встречается, большею частью, в скрытокристаллическом виде, образуя плотные или землистые массы. Под микроскопом представляется в виде неправильных мелких листочков или тонких волоконцев. Кристаллическая система точно не установлена – ромбическая или моноклинная. Спайность по одному направлению, вероятно, по (001). Цвет зеленовато-желтый, фишашково-зеленый, буровато-зеленый; матовый, излом землистый. Обычно: несколько жирен на ощупь, Тв. 1–2. Уд. вес 2,27–2,29. Оптические константы колеблются:  $N_p = 1,560–1,625$ ;  $N_g = 1,585–1,655$ ;  $N_g - N_p = 0,025–0,030$ .

*Хлоропалом* называют нонтронит в смеси с опалом (его пронизывающим). Тв. его значительно больше (до 4,5); излом раковистый.

Нонтронит образуется при разрушении роговых обманок, богатых феррисиликатами, и других силикатов, богатых Fe (пироксенов, железистых змевинов и пр.). Выделение его связано с процессами выветривания, а также с последними, самыми холодными, фазами гидротермального процесса. Сколько-нибудь значительных скоплений не образует, но встречается во многих месторождениях: Нонтрон во Франции на буром железнике; некоторые рудники Андреасберга на Гарце в Германии; Баженовские асбестовые копи на Урале; Изумрудные копи на Урале и др.

Нонтронит – минерал *мало устойчивый* и легко разлагается с образованием лимонита и опала.

К этому же ряду относится не малое число других минералов (самоит, ионит, аноксит и др.), но находки их единичны, не всегда достоверны и минералы изучены совершенно недостаточно.

## АЛЮМОКРЕМНЕВЫЕ ГАЛОИДАНГИДРИДЫ

**241.** *Топаз* представляет собою оксифтористое соединение, состав которого может быть выражен формулою  $Al_2SiO_4(F, OH)_2$ . Это соединение является производным алюмокремневого ангидрида  $Al_2SiO_5$ , и его можно рассматривать, как изоморфную смесь фтористого ангидрида  $Al_2SiO_4F_2$  и оксиангидрида  $Al_2SiO_4(OH)_2$ . Фтористый ангидрид  $Al_2SiO_4F_2$  всегда значительно преобладает и является как бы растворителем; содержание частицы  $Al_2SiO_4(OH)_2$  колеблется в пределах от 0 до 25%. Колебания в составе топазов можно видеть из следующих чисел содержания в них различных окислов:

$SiO_2$	30,0–33,5 %
$Al_2O_3$	54,5–57,4 »
F	14,4–19,5 »
$H_2O$	0–2,1 »

В редких случаях анализы показывают содержание в них незначительных количеств  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и  $CaO$ .

Топаз кристаллизуется в ромбической системе, в классе ромбической бипирамиды ( $C$ ,  $3L^2$ ,  $3P$ ), и образует, обычно, кристаллы, часто весьма совершенные по своему образованию и иногда весьма значительные по величине (до нескольких десятков килограммов весом). Облик кристаллов обычно

призматический, вследствие преобладающего развития форм (110) и (120) (рис. 23); призматические грани обычно бывают покрыты тонкими вертикальными штрихами. Числе простых форм, известных для топаза, весьма велико (до 140). Спайность совершенная по (001).

Цвет топазов довольно разнообразен – они бывают бесцветны и иногда водянопрозрачны, но часто окрашены в светлые оттенки желтого, голубого, розового, фиолетового и зеленого цветов. Блеск стеклянный, на спайных плоскостях перламутровый. Излом раковистый (как у кварца) до неровного.

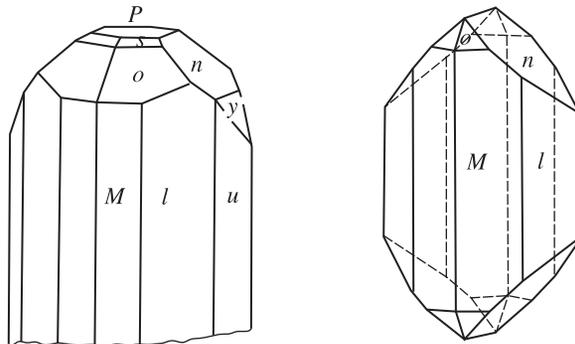


Рис. 23

Тв. 8; уд. вес 3,5;  $N_g = 1,618-1,637$ ;  $N_m = 1,610-1,631$ ;  $N_p = 1,607-1,629$ ;  $N_g-N_p = 0,008-0,010$ ;  $2V$  от  $+49$  до  $+66^\circ$ .

Способы образования топаза довольно определены. Он образуется из летучих фтористых соединений при пневматолитических процессах, связанных с кислыми интрузиями. Многие элементы (Si, Al, W, Sn, Be, Li и др.) в соединении с  $F(SiF_4, AlF_3, SnF_4$  и т.д.) являются легко летучими; в этом виде они выделяются из глубин магматического очага и скопляются в различного типа месторождениях. Таким путем образуется и топаз, частью непосредственно выделяясь из летучих продуктов, частью – при действии паров фтористых соединений на алюмосиликаты. Кроме того, топаз образуется из горячих водных растворов, богатых F, B, Sn, W и др., т.е. в первые наиболее горячие фазы гидротермальных процессов. Парагенезис топаза очень характерен – он встречается совместно с кварцем, полевым шпатом, слюдами (часто литиевыми), оловянным камнем, турмалином, флюоритом, бериллом, вольфрамитом и шеелитом.

Топаз является весьма обычным минералом пегматитовых жил, где он образуется в различные моменты их формирования. Он выделяется в пневматолитический этап застывания остаточного расплава (фазы D, E, F и G, по Ферсману), а также и в более поздний этап, когда происходят процессы гидротермального замещения пегматитового тела под влиянием эманации и растворов, поднимающихся из глубин магматического очага. Время и условия образования топаза довольно отчетливо сказываются на его внешнем облике и свойствах, а потому топаз является одним из характерных для пегматитовых жил типоморфных минералов. Топаз выделяется в пегматитовых жилах, нередко в значительных количествах, и иногда образует очень крупные кристаллы. Наиболее значительные месторождения такого типа известны на Урале в районе минеральных копей дд. Мурзинки, Алабашки, в Ильменских

горах; в Нерчинском округе Восточной Сибири – в районах Борщовочного и Адун-Чолонгского (Шерловая гора) кряжей; в Монголии, на о-ве Эльба и др.

Весьма часто топаз встречается в *штокверках* и в *ручных пневматоли-товых жилах* совместно с оловянным камнем, вольфрамитом, турмалином, литиевыми слюдами и др. Иногда под влиянием пневматогидротермальных процессов породы гранитного типа превращаются в так называемый «грей-зен», представляющий собою бесполовошпатовую мелкозернистую породу, состоящую, главным образом, из кварца и слюды и содержащую обычно топаз и оловянный камень. Такого типа месторождения топаза довольно многочисленны; наиболее известные находятся в Рудном кряже (Альтенберг), в Корнваллисе, в Тасмании, в Мексике и пр.

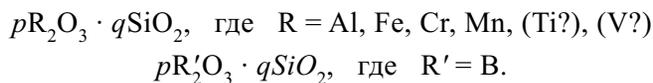
Иногда *сланцы* в контакте с гранитом, метаморфизуются под влиянием фтористых эманаций и обогащаются топазом, образуя так называемый топазовый роговик.

Топаз является *минералом очень устойчивым* и с большим трудом подвергается процессам вторичного изменения. Известны случаи «разъедания» топаза, причем на гранях его получаются естественные фигуры вытравления, или, более редко, вся верхушка кристалла топаза оказывается разъеденной. Процесс такого рода разъедания приурочен, по-видимому, к более холодным фазам гидротермального процесса и связан со щелочными растворами; при этом топаз сопровождается выделениями вторичной калиевой слюды (серицита), которая иногда проникает по трещинкам спайности и во внутрь кристалла. На земной поверхности по отношению к процессам выветривания топаз очень устойчив, поэтому *он часто встречается в россыпях*, где иногда скопляется в заметных количествах (р. Сарнарка на Южном Урале, россыпи Рудного кряжа, Минас-Герас в Бразилии и др.).

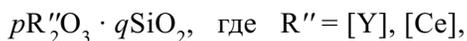
Топаз употребляется как драгоценный камень второго класса, а также в качестве абразивного материала.

**242.** На основании характера кислотного комплекса, все сложные силикаты можно подразделить на следующие отделы:

I. К первому отделу можно отнести соединения, являющиеся производными комплексных ангидридов общей формулы:



Таким образом, это будут алюмо-, ферри-, хромо-, марганцо-, титано- (?), ванадио- (?) и боросиликаты<sup>1</sup>. Сюда же можно отнести, очень характерную группу соединений общей формулы:



причем символ [Y] означает все иттровые элементы (т.е. Y, Yt, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Sc, [Ce] – все церовые элементы (т.е. Ce, La, Pr, Nd, Sa). Эта группа имеет большую аналогию с первой группой и образует иттро-, церо-

<sup>1</sup> Боросиликаты, в силу некоторых особенностей своего состава, генезиса и пр., стоят несколько особо от алюмо-, ферри- и т.д. силикатов.

силикаты. Значительное число иттроцеровых минералов относится к этому отделу.

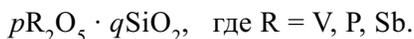
Необходимо заметить, что Ce совсем не представляет собою редкого элемента; он гораздо более распространен, чем, например, такие обычные элементы, как Pb, Zn, Cu, Ag и т.д.; то же относится и к La, который является более распространенным, чем Cu и т.д. Бели же рассмотрение этих элементов не входит в обычные курсы химии, то только вследствие некоторой неясности их химических свойств. В настоящее время едва ли можно считать ошибочным тот вывод, что формулу главных природных соединений, в которых встречаются [Ce] и [Y], мы можем дать с достаточной точностью, если будем соединять все элементы каждого ряда вместе.

II. Второй отдел составляют соединения, являющиеся производными комплексных ангидридов общей формулы:



т.е. титано-цирконо-станносиликаты.

III. Наконец, есть еще отдел сложных силикатов, являющихся производными комплексных ангидридов общей формулы:



Вероятно, этот отдел сложных силикатов окажется гораздо более распространенным, чем это известно в настоящее время. Фосфорнокремнеземистые соединения получены искусственно; они входят, например, в состав «томазовых шлаков» (известное удобрительное вещество). Для ванадиосиликатов не совсем ясен характер ванадия и, может быть, эти соединения могут быть сведены к производным комплексного ангидрида типа  $p\text{V}_5\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ . Группа эта очень мало изучена.

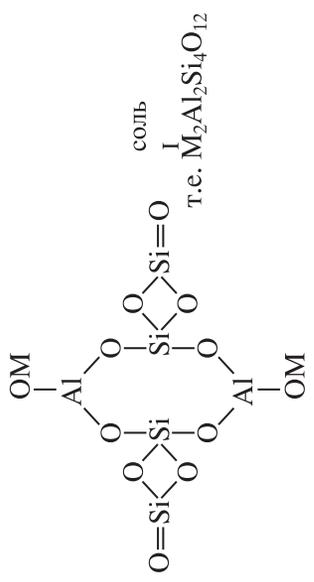
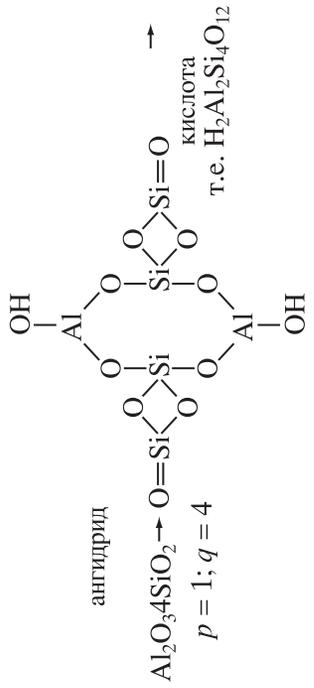
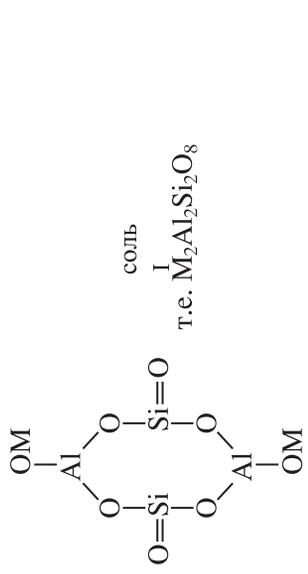
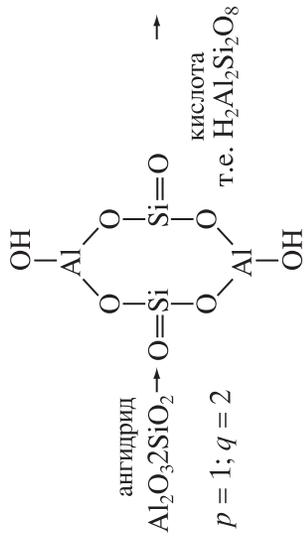
## АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

### *Введение*

**243.** Соединения, относящиеся к этому отделу, являются самыми важными и обычными среди всех сложных силикатов, е частности, и всех минералов земной коры, вообще. В зависимости от своего состава и химической структуры, соединения этого отдела могут быть подразделены на 5 подотделов:

- 1) соли алюмокремневых кислот каолинового строения и продукты присоединения к ним;
- 2) диссоциационные системы этих тел;
- 3) слюды;
- 4) хлориты;
- 5) хлоритоиды.

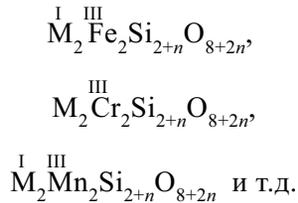
Из этих подотделов наиболее важными являются соли алюмокремневых кислот каолинового строения и продукты присоединения к ним. Структуру этих соединений легко уяснить себе, исходя из свойств алюмокремневых гидратов каолинового строения. Строение этих алюмосиликатов видно из следующих структурных формул:



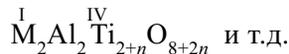
и т.д.

Исходя из этих формул, можно отметить, что общая формула солей комплексных кислот каолинового ряда будет:  $M_2^I Al_2 Si_{2+n} O_{8+2n}$ . Количество атомов Si, отнесенное к  $M_2$  (количество атомов одновалентного металла), никогда не бывает больше 12, а равно 2, 4, 6, 8, 10 или 12. Таким образом, количество атомов Si, приходящихся на  $M_2$ , всегда четное. Отсюда следует, что  $n = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ . Как мы: видели, *это стоит в связи с кольцевым строением каолинового ядра*.

Очевидно, все, что мы говорим об алюмосиликатах, может быть отнесено и к аналогичным им соединениям Fe, Cr, Mn и т.д., т.е. и для них существуют комплексные соли –



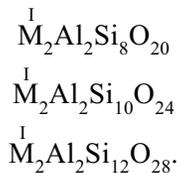
Однако в природе, кроме феррисиликатов, эти тела известны лишь в форме изоморфных подмесей к алюмо- и феррисиликатам. С другой стороны, в виде изоморфных примесей наблюдаются алломититаниты, алюмоцирконаты и т.д., которым мы вынуждены придавать такие же формулы:



Обращаясь к наиболее важным солям каолинового ряда – алюмосиликатам, можно различить среди них три группы:

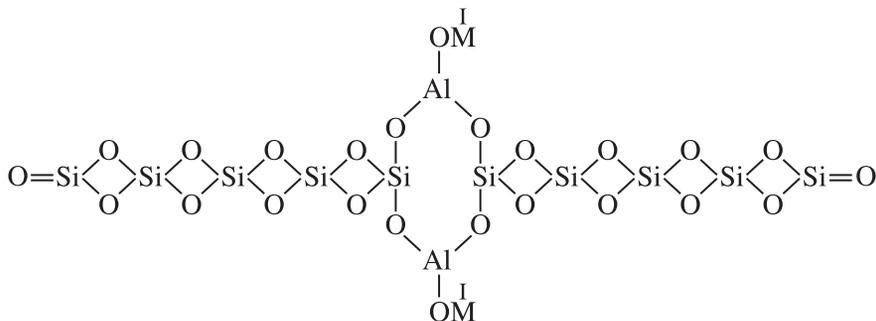
- |  |                                 |
|--|---------------------------------|
| 1. $M_2^I Al_2 Si_2 O_6$ гр. факелита          | } $M^I = K, Na, Li, Rb, Cs, Ti$ |
| 2. $M_2^I Al_2 Si_4 O_{12}$ гр. лейцита        |                                 |
| 3. $M_2^I Al_2 Si_6 O_{16}$ гр. полевых шпатов |                                 |

Несомненно, существуют соединения (соли или ядра в продуктах; присоединения) типа:



Некоторые, отвечающие им, соединения легко получают синтетическим путем. В природе они являются *редкими неустойчивыми минералами* (известны только для Li, H и K). Все эти соединения могут быть легко приведены, путем некоторых реакций к каолиновому ядру, как наиболее устойчивому на земной поверхности соединению. Неустойчивость их, может быть, связана с большой сложностью их молекулы.

Так например, для  $M_2Al_2Si_{10}O_{24}$  следующую структурную формулу:



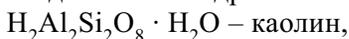
Очевидно, на земной поверхности эти боковые цепи  $SiO_2$  неустойчивы и при выветривании минерала отпадают.

Для всех солей каолинового ряда, как искусственных, так и природных, характерно, что они могут быть легко синтетически получены из каолина при действии на него различных солей. Все природные минералы этого ряда переходят на земной поверхности в алюмокремневые гидраты каолинового строения. Они легко теряют металлы и искусственным путем, тоже давая близкие к гидратам этого типа тела.

Чрезвычайно характерным свойством этих тел является их способность давать изоморфные смеси. При этом тела разных групп дают их иногда так же легко, как тела одной группы. Так например,  $CaAl_2Si_2O_8$  (гр. факелита) легко дает изоморфную смесь с  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  (гр. полевых шпатов) и т.д.

Все эти свойства солей каолинового ряда характерны для тел кольцевого строения, как это выяснено в химии углерода.

**244.** Наряду с солями, мы встречаем в природе еще *продукты присоединения к солям алюмокремневых кислот каолинового строения*. При рассмотрении гидратов этого типа мы уже встречались с таким явлением. Продуктом присоединения к гидратам было  $H_2O$ , например:



То же самое мы видим здесь. Однако, продуктом присоединения в сложных силикатах может быть не только  $H_2O$ , но и целый ряд других комплексов элементов –  $NaCl$ ,  $Ca(OH)_2$  и т.д. (аналогично тому, что было указано для ортосиликатов).

Общая формула продуктов присоединения будет:



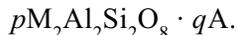
где  $q$  всегда равно 1 или 2. Это тесно связано с характером каолинового ядра. Очень своеобразно то, что в продуктах присоединения, обычно, соединяются вместе несколько каолиновых ядер (аналогичные явления известны в органических соединениях, например, для нафталинов). Наиболее обычны тела, где  $p = 1, 2$  или 3, например гроссуляр –  $CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ , эпидот –  $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$  и т.д.

Для продуктов присоединения к солям каолинового строения характерно, что все они, подобно солям, могут быть синтетически получены из каолина и

легко в него переходят. В природе на земной поверхности они также все переходят в гидраты каолинового строения.

Можно различать три главных группы продуктов присоединения:

1. Продукты присоединения к гр. факелита:



2. Продукты присоединения к гр. лейцита:



3. Продукты присоединения к гр. полевых шпатов:

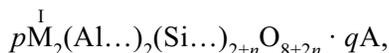


Вопрос о существовании продуктов присоединения к более сложным ядрам, например:



является, при современном положении наших знаний в этой области, совершенно невыясненным. В природе этих тел, по-видимому, нет.

**245.** Итак, общая формула этих соединений может быть выражена следующим образом:



где  $p = 1, 2, 3\dots$  (по-видимому, до 5);  $q = 1$  или  $2$ ;  $n = 0, 2, 4$ ;  $A = NaCl, Ca(OH)_2$  и т.д.

Необходимо заметить, что она представляет собою лишь схему для удобного выражения химического состава. Так например, формула содалита с этой точки зрения будет:



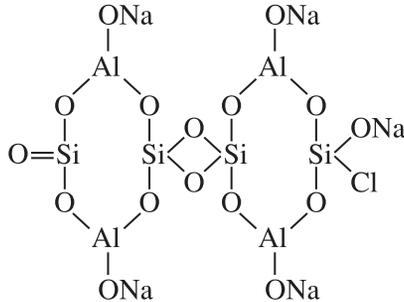
Однако, на самом деле в содалите нет частицы  $NaCl$ , элементы  $Na$  и  $Cl$  находятся там в других формах, т.е. мы отнюдь не имеем здесь молекулярного соединения.

На это указывает, между прочим, окраска продуктов присоединения, в том числе и содалита. Для всех продуктов присоединения к каолиновому ядру чрезвычайно характерна их окрашенность. Очевидно, продукты присоединения к солям глин образуют *своеобразные хромогенные структуры*. В частности, для содалита, как  $Na_2Al_2Si_2O_8$ , так и  $NaCl$ , вещества в отдельности бесцветные, однако, содалит окрашен в голубой цвет. Очевидно, окраска зависит здесь от конституции данного тела, а не от свойств, входящих в это соединение элементов.

С другой стороны, эти соединения сохраняют многие черты алюмосиликатов каолинового строения, т.е. присоединение группы  $A$  происходит в них без нарушения структуры прежнего соединения. Так, путем простых реакций отщепления (например при нагревании и т.п.) эти продукты легко возвращаются к исходному каолиновому ядру; действие некоторых веществ (например,  $H_2O, CO_2$ ) приводит их к одним и тем же продуктам – к алюмокремневым гидратам каолинового ряда.

Кроме того, крайне характерно отношение между коэффициентами  $p$  и  $q$ : никогда не наблюдается, чтобы  $q$  было больше 2. Доказательством того, что группа А не входит в ядро соединения, служит то обстоятельство, что группа эта подвижна и может замещаться другими соединениями; при этом, основное соединение, составляющее ядро, не разрушается.

Все это указывает на то, что элементы группы А находятся в боковой цепи основного каолинового ядра. Так например, соединение:  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}^1$ , где  $p = 2$ ,  $q = 1$  и  $A = \text{NaCl}$ , может быть выражено следующей структурной формулой, передающей все вышеупомянутые особенности данных тел вообще, а содалита в частности:



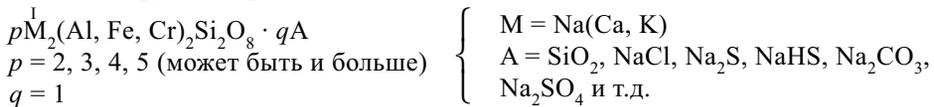
Из этой формулы ясно видно отсутствие здесь  $\text{NaCl}$  как такового.

В состав алюмосиликатов каолинового строения (и их аналогов) и продуктов присоединения к ним входят почти все те элементы, которые входят вообще в состав сложных силикатов.

Классификация их может основываться с одной стороны на химическом составе того ядра, в боковой цепи которого расположены элементы группы А, с другой стороны, на характере самой группы А.

а) Наиболее распространены продукты присоединения к ядру  $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . В этой группе мы имеем целый ряд очень важных минералов, например:

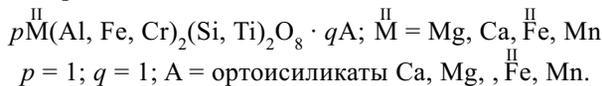
Группа нефелина



Группа эпидота:



Группа гранатов:



Кроме этих трех групп минералов, имеются и другие, например, группа везувиана, пренита, кордиерита и т.д. Относящиеся сюда минералы играют крупную роль в истории земной коры. Для хлора, серы, углерода они являют-

<sup>1</sup> Содалит.

ся одной из первичных форм соединений, выделяясь в связи с магматическими процессами.

Ядро их обычно содержит Na и Ca. Характерна бедность его K и Mg.

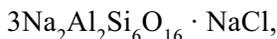
б) Среди продуктов присоединения к солям типа  $\overset{I}{M}_2Al_2Si_4O_{12}$  мы имеем только одну распространенную группу – это группа берилла:



где A = BeSiO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, может быть, CaSiO<sub>3</sub>, FeSiO<sub>3</sub> и Be<sub>2</sub>HSiO<sub>4</sub>. Другие продукты присоединения к ядру группы лейцита почти неизвестны.

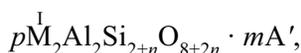
с) В столь же малом числе известны продукты присоединения к более богатому SiO<sub>2</sub> ядру  $\overset{I}{M}_2Al_2Si_6O_{16}$ .

Можно отметить лишь только одну группу скаполита:



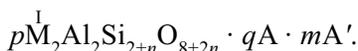
которая, обычно, является в изоморфной смеси с  $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$ . Уже на этом примере мы видим, что, подобно солям, и продукты присоединения к разным ядрам способны давать изоморфные смеси.

**246.** Среди наиболее изученных групп следующего подотдела производных алюмокремневых кислот каолинового строения – *диссоциационных систем* – очень важной является *группа цеолитов*. Цеолиты являются солями группы факелита, лейцита и полевых шпатов, в которых растворены, главным образом, элементы воды, т.е. общая формула этих тел будет:



где A' – подвижная составная часть (большую часть H<sub>2</sub>O).

В числе цеолитов есть, однако, одна группа, в которой помимо соли каолинового строения находится и продукт присоединения к ней, т.е.



Это *группа натролита*, возбуждающая, однако, споры в своем химическом составе и строении.

В диссоциационных системах мы имеем алюмосиликаты Na, K, NH<sub>4</sub>, Ca, Ba, Sr, Cs, Li, богатые водой.

**247.** Следующий подотдел алюмосиликатов – *слюды* – *содержит* довольно большое число наиболее обычных и в то же время: чрезвычайно сложных по своему составу минералов. Слюды тесно примыкают к подотделу диссоциационных систем – они во многих случаях являются телами переменного состава и, нередко, несомненно, содержат цеолитную воду. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению слюд, их химический состав и химическая конституция до настоящего времени не могут считаться окончательно установленными.

Слюды, несомненно, содержат в своем составе каолиновое ядро, что вытекает как из химического их изучения, так и из положения и в природе – многие слюды образуются в результате метаморфизации *алюмосиликатов каолинового строения* (полевые шпаты, лейцит и др.) и, в свою очередь, сами превращаются в каолин. Ядру слюды, имеющему каолиновое строение (мус-

ковит), приписывали состав  $(\text{HM})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , где  $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ , т.е. считали его кислой солью каолиновой кислоты, в которой та или иная часть водорода замещена металлом. Однако пересчет большого числа наиболее достоверных анализов слюд, произведенный рядом авторов, показывает, что отношение в них  $\text{OH} : \text{K}$  всегда равно 2, что позволяет для мусковита дать общую эмпирическую формулу в виде  $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$  или  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ . В слюдах всегда содержатся две гидроксильных группы (ОН), водород которых неспособен замещаться металлом (аналогично гидроксильным группам каолина, стоящим в боковой цепи). Поэтому, вряд ли возможно считать мусковит кислой солью каолиновой кислоты и можно предполагать, что гидроксильные группы (ОН) обладают здесь какими-то иными химическими функциями. Как указывалось в Введении (§§ 63, 71 и 72), в этом случае можно предполагать наличие оксисоединения и считать мусковит производным оксиалюмокремневой кислоты каолинового строения.

Сложность состава и строения этих тел увеличивается еще вследствие того, что в них входят магнезиальные алюмосиликаты *иного, не каолинового строения*, – хлориты, изученные, как увидим ниже, недостаточно, почему их химический состав и конституция являются еще менее ясными. Неясен и характер соединений в слюдах мусковитовой и хлоритовой частиц – может быть, мы имеем здесь двойные соединения или их изоморфную смесь. Некоторые слюды представляют собою как бы переход к хлоритам.

Слюды в настоящее время довольно хорошо изучены рентгенометрически. На основании этих исследований им приписывается определенная кристаллохимическая структура и они все укладываются в довольно стройный ряд. Однако, эти структуры стоят в противоречии с наличием в слюдах каолинового ядра и части  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приходится приписывать функции основного окисла (две трети атомов Al занимают в структуре место, аналогичное месту атомов Mg в тальке). Поэтому, как указывалось в Введении (§ 44), правильность кристаллохимической структуры слюд возбуждает сомнение и требует проверки.

**248.** Следующий подотдел алюмосиликатов – *хлориты* – содержит, вероятно, очень большое число различных минералов, причем минералы эти пользуются широким распространением в природе. Несмотря на наличие нескольких крупных и ценных работ, посвященных изучению хлоритов, изученность этого подотдела алюмосиликатов весьма недостаточна. В настоящее время мы не только не имеем сколько-нибудь определенного представления о химическом составе и химической конституции хлоритов, но, во многих случаях, оказываемся не в состоянии различать друг от друга отдельные минеральные виды этого подотдела алюмосиликатов, несмотря на значительное, по-видимому, различие в их составе.

Можно считать несомненным, что *хлориты не имеют кольцевого каолинового строения* и химическая конституция их иная. Переходы от производных алюмокремневых гидратов каолинового строения в хлориты совершаются в исключительных условиях, при применении большой энергии, и связаны с полным разрушением каолинового ядра. Так, мы никогда не наблюдаем перехода в них минералов группы лейцита, или полевых шпатов, или соответствующих продуктов присоединения, путем обычных процессов выветривания.

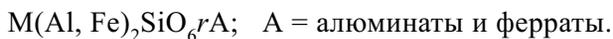
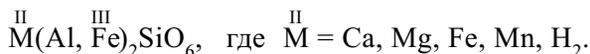
Хлориты образуются лишь иногда из этих тел при сложных явлениях метаморфизма. *Хлориты не переходят в алюмокремневые гидраты каолинового строения и из них не образуются.*

Для некоторых хлоритов установлено, что они являются солями, производными комплексного ангидрида  $p\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ , где  $p = 1$ , а  $q = 3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), т.е. алюмокремневого ангидрида с *нечетным числом*  $\text{SiO}_2$  в его частице. Может быть, в этом и заключается существенное отличие алюмосиликатов хлоритового строения от алюмосиликатов каолинового строения, в которых, как мы видели, число  $\text{SiO}_2$  в частице всегда четное.

В хлоритах всегда содержится некоторое число гидроксильных групп (ОН), водород которых не замещен металлом, почему их считали кислыми солями многоосновных алюмокремневых кислот; вероятнее, что здесь, как и в слюдах, мы имеем *оксисоединения*. Усложнение состава хлоритов выражается еще в том, что в некоторых случаях они содержат цеолитную воду и, может быть, иногда являются продуктами присоединения, включая в свой состав, аналогично алюмосиликатам каолинового строения, некоторые группы А. В состав хлоритов входят, главным образом, Mg, Fe, (Mn), тогда как *щелочи и кальций никогда не играют в них заметной роли* (в алюмосиликатах каолинового строения мы видели обратную картину). Очень часты примеси соответствующих феррисиликатов, иногда хромсиликатов и манганосиликатов. Хромсиликаты хлоритового строения, в отличие от хромсиликатов каолинового строения зеленого цвета, *имеют розовый цвет*. Очень характерно отношение к выветриванию железистых, богатых феррисиликатом, хлоритов – закись железа в них окисляется, и хлориты этого рода легко распадаются, давая гидраты окиси железа и производные опалов.

Химия этого подотдела, алюмосиликатов оставляет открытыми очень много вопросов, на которые пока нельзя дать ответа.

**249.** Химический характер *хлоритоидов* так же во многом неясен, как и характер хлоритов, и во многих случаях их, вероятно, путают друг с другом<sup>1</sup>. Хлоритоиды с химической точки зрения можно рассматривать, как соли *алюмокремневых ангидридов группы силлиманита* ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) и продукты присоединения к ним:

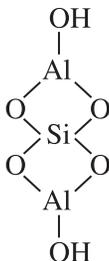


Структурные формулы этих тел резко отличаются от структурных формул солей каолинового строения.

Все последние заключают в себе каолиновое ядро кольцевого строения. Между тем в хлоритоидах никакого кольцевого строения не наблюдается и

<sup>1</sup> Большой запутанности этих соединений способствовали, между прочим, случайные роковые ошибки двух выдающихся исследователей – Чермака и Клерка, которые независимо друг от друга как исходные тела для исследования хлоритов, взяли не хлориты, а разные хлоритоиды. Очевидно, все выводы их покоились на ложном основании и только еще более затемнили для позднейших ученых истинную природу этих соединений. По внешнему виду хлориты и хлоритоиды очень сходны и отличать их на вид является иногда делом очень трудным, почти невозможным.

«хлоритоидное ядро» имеет совершенно другой вид:



Сложность химического характера хлоритоидов обусловлена большим процентным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в количествах, заставляющих допускать присутствие в боковой цепи алюминатов. Однако, необходимо указать, что эта группа тел химически изучена очень мало и их строение не может считаться установленным.

Наконец, необходимо указать, что известно небольшое число редких алюмосиликатов, в которых *весьма велико содержание*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти алюмосиликаты, вероятно, нужно рассматривать, как производные алюмокремневых ангидридов  $p\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ , где  $p > q$ .

### Соли алюмокремневых кислот каолинового строения

#### Группа факелита

**250.** Чистые представители солей  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в природе не играют заметной роли. Соли калия –  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и лития –  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  являются очень редкими минералами (*факелит* и *эйкриптит*), образовавшимися в каких-то особых, неповторяющихся часто условиях. Соли кальция –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит) и может быть натрия –  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (карнегит), обычно, встречаются в изоморфной смеси со щелочными солями кислоты  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , образуя важную группу плагиоклазов, и потому их удобнее рассмотреть с солями этой кислоты – полевыми шпатами. Другие химические элементы не дают в природе солей этой кислоты или их соли являются исключительно в виде изоморфных подмесей в той же группе полевых шпатов (например,  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и т.д.).

Причина этого нам неясна, так как соли кислоты  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  искусственно получаются чрезвычайно легко и очень характерны и своеобразны в своих свойствах. В то же время и продукты присоединения к ним очень обычны в природе.

Можно думать, что отсутствие или редкость их в чистом виде в природе обусловлены сложностью природных магм – главного источника средних солей алюмокремневых кислот. Соли  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  искусственно образуются *при отсутствии избытка*  $\text{SiO}_2$ ; поэтому они, вероятно, и не могут выделиться в кислых магмах. В магмах же основных и средних присутствие Ca, Mg и Fe вызывает образование силикатов, а не алюмосиликатов.

Необходимо здесь привести некоторые данные, полученные синтезом. Алюмосиликат калия известен в двух полиморфных разновидностях:  $\alpha\text{-K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  – кристаллизуется в ромбической системе и устойчив при температурах выше  $1540^\circ$  и  $\beta\text{-K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  – кристаллизуется в гексагональной системе и устойчив при температурах ниже  $1540^\circ$ . Чрезвычайно своеобразна слабая способность

его давать продукты присоединения. Опыты Лемберга и Вейберга показали, что при всех условиях, при которых натровая соль дает продукты присоединения, калиевая выпадает в чистом виде (например, при избытке  $K_2CO_3$ ,  $KCl$ ,  $KF$  и т.д.). И в природе, как мы увидим далее, продукты присоединения к ядру  $K_2Al_2Si_2O_8$  известны лишь в изоморфной подмеси. При высокой температуре  $K_2Al_2Si_2O_8$  разлагается на  $K_2Al_2SiO_6$  и  $SiO_2$  (опыты Вейберга).

Алюмосиликат натрия искусственно получен в трех полиморфных модификациях: гексагональная модификация  $Na_2Al_2Si_2O_8$  устойчива при температурах ниже  $1248^\circ$ ; при нагревании до  $1248^\circ$  она переходит в триклинную модификацию, которая при более низких температурах является метастабильной (получена Тугутом и позднее Боуеном); при охлаждении этой модификации до  $62^\circ$  Боуен и Грейг получили новую разновидность, кристаллизующуюся в кубической системе. Алюмосиликат натрия –  $Na_2Al_2Si_2O_8$ , в отличие от  $K_2Al_2Si_2O_8$ , чрезвычайно легко дает продукты присоединения типа  $p(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot qA$ ; такого типа продукты присоединения очень легко получают искусственно, а также известны и в природе, где они образуют важную группу нефелина. Алюмосиликат кальция  $CaAl_2Si_2O_8$  также очень легко дает продукты присоединения; чистая соль этого состава кристаллизуется в триклинной системе и по физическим свойствам близка к щелочным солям кислоты  $H_2Al_2Si_6O_{16}$ .

Характерно, что  $FeAl_2Si_2O_8$ ,  $MgAl_2Si_2O_8$  и  $MnAl_2Si_2O_8$  дают исключительно продукты присоединения, преимущественно в среде богатой  $SiO_2$ , образуясь сложными процессами, частью связанными с давлением, частью с пневматоллизом. Только в этих условиях встречаются и соответствующие производные  $H_2Al_2Si_2O_8$ ,  $H_2Cr_2Si_2O_8$  и т.д., неизвестные совсем для щелочных металлов.

*Факелит (калиофиллит)* по составу близко отвечает теоретической формуле (содержит небольшое количество  $Na_2O$  и  $CaO$ ). Легко разлагается  $HCl$  с выделением студенистого кремнезема. Кристаллизуется в гексагональной системе и образует кристаллы, имеющие вид тонких игл. Обыкновенно бесцветен, прозрачен и обладает стекляннным блеском. Спайность по (0001); тв. 6; уд. вес 2,63.

Минерал очень редкий. Известен на Монте-Сомма в породе, состоящей из авгита и слюды, и реже в сером зернистом известняке.

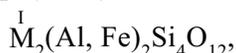
*Эйкриптит* встречен лишь в виде микроскопических кристаллов в Браншвилле в Коннектикуте совместно с альбитом, с которым он образует сплошную массу, возникшую в результате изменения сподумена. Полностью разлагается  $HCl$  с выделением студенистого кремнезема. Кристаллизуется в гексагональной системе. Тв. 5 – 6; уд. вес 2,67.

### Группа лейцита

**251.** Минералы группы лейцита с химической точки зрения можно рассматривать, как производные пирофиллита, т.е. кислоты.



Общая их химическая формула будет:



где  $M = K, Na, Li, (Ca), (Cs), (Rb)$ .

Таблица 24

	Лейцит	Жадеит	Эгирин	Сподумен
SiO <sub>2</sub>	54,5–57,8	50,8–59,8	49,5–53,8	61,9–64,4
TiO <sub>2</sub>	–	0–0,3	0–1,2	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,1–25,1	19,1–27,1	0,8–3,9	23,4–29,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,7	0,2–6,4	22,2–32,1	0–2,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0–0,1	–	0–0,18
CaO	0–1,8	0,4–5,1	0–5,9	0–1,0
MgO	–	0–3,2	0–1,5	0–0,2
FeO	–	0,3–1,9	0,8–5,2	0–1,1
MnO	–	–	0,1–1,5	0–0,6
Li <sub>2</sub> O	–	–	–	3,8–7,6
Na <sub>2</sub> O	0,3–6,4	11,4–15,6	9,5–13,6	0,3–1,8
K <sub>2</sub> O	12,5–21,1	0–1,1	0–0,5	0–1,4
H <sub>2</sub> O	0–2,1	0–2,3	0–0,6	0–0,5

Они играют видную роль в истории Li и K в земной коре. В меньшем количестве наблюдается в них Na, Cs, Rb, Ca, Mg, Mn, Fe, Cr.

В состав группы входят следующие минералы:

*Лейцит* – K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (растворитель)

*Жадеит* – Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> »

*Эгирин* – Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> »

*Сподумен* – Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> »

Группа эта с химической точки зрения очень проста. В природе, обыкновенно, наблюдаются изоморфные смеси нескольких аналогичных соединений. Так, лейциты заключают Ca, Na, в сподуменах находят Na, K и Ca, в эгиринах Ca и т.д. Количество этих примесей большею частью невелико, но все же можно различать кальциевые и натровые лейциты, натровые сподумены и т.д.

Для эгирина и жадеита характерна способность давать изоморфные смеси с метасиликатами Mg, Fe, (Ca), (Na), главным образом, с авгитами (эгиринавит). Кристаллическая сетка этих минералов близка к сетке пироксенов.

В таблице 24 приводятся крайние числа анализов этих минералов.

**252. Лейцит.** Наибольшее значение из всех вышеуказанных минералов принадлежит лейциту. Он гораздо более распространен, чем остальные минералы этой группы. Некоторые горные породы («лейцитовые») на 30–40% состоят из лейцита.

Искусственный алюмосиликат калия K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> известен в двух полиморфных разностях: α-K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> – кристаллизуется в кубической системе и устойчив при температурах выше 629°; β-K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> – устойчив при температурах ниже 620° и кристаллизуется в какой-то из двуосных систем, по видимому, в ромбической.

Природный лейцит, обыкновенно, встречается в виде прекрасно образованных отдельных полиэдров, внешне довольно точно отвечающих форме трапецоэдра (211) кубической системы (рис. 24), развитых со всех сторон, что стоит в тесной связи с условиями его генезиса (одна из первых генераций при

застывании магмы – отсюда свободное развитие граней). Сrostки полиэдров или зернистые их агрегаты встречаются сравнительно редко.

Однако, исследования показали, что трапецоэдры лейцита при обыкновенной температуре не представляют собою формы, которую действительно можно было бы отнести к полногранному классу кубической системы. Гранные углы их не вполне соответствуют углам трапецоэдра (211) кубической системы; они действуют на поляризованный свет и в действительности состоят из полисинтетических двойниковых пластинок (ромбической (?) системы); система штрихов, ясно выраженная на гранях полиэдров лейцита, является прямым следствием полисинтетического двойникового, сложения. При нагревании кристаллов лейцита до  $630^\circ$  двойниковое строение их исчезает, кристаллы уже не действуют на поляризованный свет, они изотропны – мы имеем перед собою тело кубической системы. При охлаждении совершается обратный процесс – кристаллы становятся двоякопреломляющими, твердое вещество снова приобретает полисинтетическое двойниковое строение. Все это совершенно определенно показывает, что при выделении из магмы при температура выше  $630^\circ$  образуется  $\alpha$ -лейцит, кристаллизующийся в трапецоэдрах кубической системы; при охлаждении (ниже  $620^\circ$ )  $\alpha$ -лейцит превращается в  $\beta$ -лейцит и однородный монокристалл  $\alpha$ -лейцита превращается в полисинтетический двойник, сложенный из массы неделимых ромбического  $\beta$ -лейцита. Иными словами, в трапецоэдре лейцита, мы имеем псевдоморфозу  $\beta$ -лейцита по  $\alpha$ -лейциту.

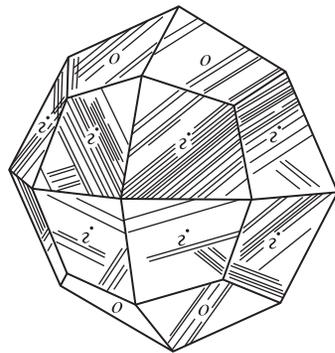


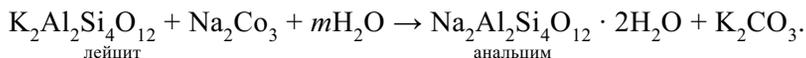
Рис. 24

Цвет лейцита серовато-белый или пепельно-серый, реже желтовато- и красновато-белый. Блеск стеклянный, в изломе жирный. Тв. 5,5–6; уд. вес 2,45–2,50; полупрозрачен или просвечивает в краях;  $N_g = 1,509$ ;  $N_p = 1,508$ ;  $N_g - N_p = 0,001$ .

Лейцит является *характерным магматическим минералом* и встречается очень часто в *основных и средних вулканических породах*, образовавшихся в третичный период или в таких, образование которых относится уже к современной эпохе; в этих породах нередко образуются шпирь, состоящие почти сплошь из лейцита. Обыкновенно, магмы (лавы), бедные Si и богатые K, выделяют всегда K в форме лейцита, причем лейцит совместно с кварцем не встречается (лейцитовый базальт, лейцитовый фонолит, лейцитовый трахит, лейцитовый сиенит и др.).

Лейцит – *минерал неустойчивый* и быстро подвергается процессам изменения. Этому способствует то обстоятельство, что при переходе кристаллов лейцита из кубической системы в ромбическую (при охлаждении лав) меняются их удельные объемы. В силу этого, кубические кристаллы – сrostки лейцита – обыкновенно бывают покрыты трещинами, что, конечно, еще больше способствует процессам изменения. В поверхностной зоне земной коры лейцит, в конечном итоге, переходит в алюмокремневые гидраты каолинового строения (каолин). Но иногда переход этот совершается постепенно и можно наблюдать промежуточную стадию процесса – переход лейцита в

мусковит (серицит). Особенно характерен переход лейцита в цеолиты (анальцит); этот процесс, часто в больших масштабах, идет в почвах, содержащих лейцит и Na-соли, например:



При этом *K* выделяется в легко усвояемой для растений форме, почему почвы, богатые лейцитом, бывают плодородны. Известны случаи превращения лейцита в ортоклаз. Нередки псевдоморфозы по лейциту («псевдолейцит»), выполненные ортоклазом, серицитом, альбитом и нефелином в разных комбинациях и в разных соотношениях.

**253.** *Жадеит* по своим кристаллическим свойствам весьма близок к пироксенам, к которым его многие и причисляют (частица  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , как мы видели, весьма часто входит, как изоморфная подмесь, в пироксены – гр. AL').

В отдельных кристаллах жадеит не известен; он образует, обыкновенно, плотные массы тонковолокнистого строения, весьма вязкие и обнаруживающие занозистый излом (по внешнему виду напоминает нефрит). Микроскопические исследования показывают, что он кристаллизуется в моноклинной системе и обладает спайностью по двум направлениям с углом около  $87^\circ$ , вероятно, по (110). Цвет жадеита от яблочно- до изумрудно-зеленого, иногда голубовато-зеленый и зеленовато-белый. Тв. 6,5 – 7; уд. вес 3,2–3,4; просвечивает; блеск слабый стеклянный, иногда перламутровый;  $N_g$  – 1,667;  $N_m$  – 1,659;  $N_p$  – 1,655;  $N_g - N_p = 0,012$ ; угол погасания с  $N_g = 30 - 35^\circ$ ;  $2V$  до  $+72^\circ$ .

Генезис жадеита тесно связан с процессами, *идушими в метаморфических породах*; он известен среди кристаллически-слоистых пород, образовавшихся под влиянием регионального метаморфизма, и на контактах (аналогично нефриту, с которым он вместе иногда и наблюдается). Коренные месторождения жадеита немногочисленны; он известен в Альпах близ Нейенбургского озера, на восточной окраине Памира – на реке Тунге, притоке Аркем-дарьи, и в Бирме; в виде валунов он встречается чаще.

Жадеит, подобно нефриту, благодаря своей вязкости и твердости, служил доисторическому человеку каменного века материалом для орудий охоты и домашнего обихода.

**254.** *Эгирин* является феррисиликатом – аналогом жадеита и, подобно ему, по своим кристаллическим свойствам, близок к минералам группы пироксена, куда его многие и относят. Частица  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  также весьма часто входит, как изоморфная подмесь, в пироксены и амфиболы. Наблюдается постепенный переход от диопсида к эгирину и получается изоморфный ряд диопсид-эгирина, члены которого имеют постепенно меняющиеся свойства (эгирина-авгиты).

Эгирина кристаллизуется в моноклинной системе и образует вытянутые, столбчатые или игольчатые, по оси *Z*, кристаллы, иногда богатые простыми формами (их известно до 30), причем преобладающим развитием пользуются грани (100), (110) и (010). Подобно пироксенам, эгирина дает иногда двойники по (100); спайность у него, по (100) с углом около  $87^\circ$ ; иногда отдельность по (001). Часто образует шестоватые и лучистые агрегаты. Цвет зеленовато-чер-

ный до луково-зеленого; разновидность эгирина – *акмит* имеет бурый цвет. Черта светло-зеленая; блеск стеклянный; тв. 5,5–6; уд. вес 3,4–3,6;  $Ng$  от 1,813 до 1,820;  $Np$  от 1,763 до 1,777;  $Ng-Np$  до 0,050; угол погасания  $cNg = 85-90^\circ$ ;  $2V = -62^\circ$ . Всегда наблюдается отчетливый плеохроизм.

Эгирин является по преимуществу *магматическим минералом* и входит в состав различных щелочных изверженных пород (как интрузивных, так и эффузивных), богатых Na и Fe (нефелиновые сиениты, эгириновый гранит, эгириновый трахит и др.). Очень часто эгирин выделяется в *пегматитовых отщеплениях щелочной магмы*, образуя крупные кристаллы и значительные скопления (Ю. Норвегия, Гренландия, Хибины, Вишневые горы на Урале и пр.); он образуется в разные фазы пегматитового процесса и может давать в этого типа месторождениях несколько генераций. Иногда эгирин образуется *на контактах* щелочных магм с окружающими породами. Кроме того, он встречается изредка в *кристаллически-слоистых* горных породах (эгириновые сланцы, эгирино-нефелиновый гнейс и др.).

Эгирин, изменяясь в поверхностной зоне земной коры под влиянием процессов выветривания, дает в конце концов лимонит и  $SiO_2$ . Однако, имеются указания на переход его в своеобразные продукты присоединения к силикатам, например в Гренландии он переходит в ильваит. Неясно, является ли этот переход метаморфическим процессом (что вероятнее), или процессом выветривания.

**255. Сподумен**, по своим кристаллическим свойствам, подобно эгирину, очень близок к пироксенам. Он кристаллизуется в моноклинной системе и встречается в ясно образованных и иногда весьма крупных кристаллах (до нескольких метров длины при 1–2 м в диаметре), вытянутых по оси  $Z$  и уплощенных по (100). На кристаллах сподумена известно более 30 простых форм; из них наибольшим развитием пользуются обычно грани (100), (110) и (111). Иногда встречаются двойники по (100). Спайность по (110) с углом около  $87^\circ$ ; иногда отдельность по (100). Цвет зеленовато-белый, яблочно-зеленый и светлый зеленовато-серый; разности изумрудно-зеленого цвета (от присутствия  $Cr_2O_3$ ) дают название *гидденита*; *кунцитом* называют розовый или лиловый сподумен (содержит редкие земли). Блеск стеклянный, тв. 6,5–6; уд. вес 3,1–3,2;  $Ng = 1,677$ ;  $Np = 1,651$ ;  $Ng-Np = 0,026$ ; угол погасания  $cNg = 24-26^\circ$ ;  $2V = +(54-60^\circ)$ .

Сподумен встречается в *гранитных пегматитах*, для которых является характерным типоморфным минералом. Образование его приурочено к концу пневматолитического этапа формирования пегматитовых жил (фазы F и G по Ферсману) на границе этапа гидротермального, хотя возможно, что выделение его частично начинается и несколько ранее. Иногда он скопляется в контактовой зоне пегматитовых жил, где его образование может быть связано с процессами гидротермального замещения. Весьма характерен парагенезис сподумена – вместе с ним в пегматитовых жилах встречаются: кварц (с которым он дает иногда пегматитовые структуры), полихромный турмалин, светлые слюды (очень часто литиевые – лепидолит), топаз, берилл, касситерит, альбит и др. Пегматитовые жилы, содержащие сподумен, известны в Дакоте (оловянный рудник Этта), в окр. Дублина в Шотландии, в Восточном Забайкалье близ дер. Завитой, в Туркестанском хребте и др.

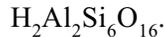
В более *холодные фазы гидротермального этапа* сподумен изменяется и превращается в сложный комплекс альбита, эйкрипитита и мусковита. В дальнейшем сподумен превращается в слюды, цеолиты и алюмокремневые гидраты каолинового строения.

Сподумен имеет практическое значение, так как, вместе с литиевой слюдой, служит главным материалом для добычи Li. Некоторые его разновидности (гидденит от кунцит) являются драгоценными камнями.

### Группа полевых шпатов

*Группа полевых шпатов является самой важной и самой распространенной из всех силикатов.* Она составляет по весу, примерно, около половины всей массы земной коры. Минералы этой группы входят в состав большинства изверженных, многих метаморфических и некоторых осадочных горных пород<sup>1</sup>.

**256. Химический состав и классификация членов группы.** С химической точки зрения минералы этой группы являются производными двух алюмокремневых кислот. С одной стороны, это соли кислоты, теоретическая формула которой:



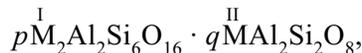
Сюда принадлежат соли K и Na, реже, в виде небольших примесей, соли Li, Rb, Cs, Ti. С другой стороны, мы встречаемся в этой группе тел с солями каолиновой кислоты:



Сюда относятся, главным образом, соли Ca, реже Ba и Sr (быть может иногда Na).

Некоторые из приведенных элементов, например, K, Ba, Rb, сосредоточены в земной коре в значительной, мере в телах этой группы.

Соли указанных выше кислот обладают в природе высокоразвитой способностью давать друг с другом разнообразные изоморфные смеси. В силу этого общая химическая формула полевых шпатов может быть представлена в следующем виде:



где



Коэффициент  $p$  или  $q$  в некоторых случаях бывает равным нулю.

Чрезвычайно характерно, что Fe и Mg в состав полевых шпатов, обычно, не входят<sup>2</sup>). Однако, искусственно получены Mg, Fe, Zn и Pb – полевые шпаты. Небольшие количества MgO и FeO, устанавливаемые иногда при анализах в полевых шпатах, связаны, по-видимому, с наличием в них случайных механических подмесей соответствующих соединений. Несколько различный характер имеет Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдаемый иногда в полевых шпатах в неболь-

<sup>1</sup> По Кларку полевые шпаты составляет 59,5% изверженных пород, 30% кристаллических сланцев и 11,5% пород осадочных.

<sup>2</sup> Они входят, главным образом, в состав авгитов, роговых обманок, оливинов и других силикатов.

шом количестве (до 0,8%). Присутствие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в одних случаях указывает на примесь соответствующих феррисиликатов; в других случаях, например в так называемых «солнечных камнях» (ортоклаз, микроклин, олигоклаз), это явление обусловлено, по-видимому, наличием тонких включений гематита (пойкилитические вросстки).

Вашингтон и Райт (1910 г.) указали еще на одно усложнение в составе полевых шпатов, которое, вероятно, необходимо ввести для того, чтобы объяснить наблюдаемый иногда в них недостаток  $\text{SiO}_2$ . Приходится допустить для некоторых известково-натровых полевых шпатов примесь  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , наряду с  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . Этот более бедный кремнеземом алюмосиликат натрия, являющийся производным алюмокремневой кислоты  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , они назвали *карнегитом*.

Состав полевых шпатов легче всего было бы объяснить, исходя из представления о них, как об изоморфных смесях. Однако, теория изоморфных смесей не охватывает целиком всех случаев полевых шпатов и требует некоторых дополнений. Теория строения полевых шпатов, как изоморфных смесей, впервые была высказана в 30-х годах XIX столетия немецким ученым Гесселем; но она не была понята современниками и вновь, независимо от Гесселя, открыта в 1853 г. Стерри Гентом. И, наконец, еще раз, независимо от них, она была установлена Чермаком (в 1864 г.).

Полевые шпаты по их химическому составу можно разбить на три подгруппы:

- I подгруппа – К-На полевых шпатов,
- II подгруппа – Са-На полевых шпатов,
- III подгруппа – К-Ва полевых шпатов.

### Калинатровые полевые шпаты

**257.** К-На полевые шпаты являются солями кислоты  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . Среди минералов этой подгруппы соединение состава имеет преобладающее значение и полевые шпаты эти являются по *преимуществу калиевыми полевыми шпатами*. Однако, почти всегда в них содержится в большем или меньшем количестве натровая частица состава  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . Вопрос о взаимоотношении калиевой и натровой частиц в этих полевых шпатах до сих пор не является вполне ясным. Существует мнение, что калинатровые полевые шпаты представляют собою изоморфные смеси соединений  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  и  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , однако смесимость этих компонентов ограничена и они не дают одного непрерывного ряда изоморфных смесей, а образуют несколько (два, а может быть, и более) прерывных ряда. При этом считают, что изоморфные смеси с содержанием  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  более 30% при температурах ниже  $900^\circ$  неустойчивы и распадаются на отдельные компоненты, причем образуются физические смеси, называемые пертитовыми срастаниями. Учитывая, что натрий и калий при обычных температурах не являются элементами одного изоморфного ряда (радиус иона  $\text{Na} = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $\text{K} = 1,33 \text{ \AA}$ ) и, обычно, не замещают друг друга в соединениях, что калинатровые полевые шпаты не обнаруживают отчетливой аддитивности свойств в зависимости от содержания в них натрового и калиевого компонентов, что смесимость этих компонентов ограничена и мы не имеем одного непрерывного ряда таких изоморфных смесей, – можно

семневаться в изоморфизме  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  и  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  и рассматривать К-На полевые шпаты, как твердые растворы. Однако, и взаимная растворимость натрового и калиевого полевых шпатов в обычных условиях оказывается ограниченной – такой твердый раствор, устойчивый при температурах выше  $900^\circ$  для любого соотношения компонентов, при более низких температурах частично распадается с выделением натрового компонента в виде пертитовых вростков альбита. Следует указать, что альбит пертитовых вростков отвечает, примерно, плагиоклазу № 4–5, следовательно, в составе К-На полевых шпатов всегда присутствует небольшое количество СаО в виде анортитовой молекулы.

В зависимости от состава, кристаллического строения и отчасти от условий образования, все калинатровые полевые шпаты обычно подразделяют на три ряда:

- 1) ряд *санидина*,
- 2) ряд *ортоклаза*,
- 3) ряд *микроклина*.

1. К первому ряду относят *санидин* и *натровый санидин*; оба они кристаллизуются в моноклинной системе и богаты натровым компонентом (в санидине натровой частицы до 25%, в натровом санидине до 75%). Минералы эти характерны для новейших эффузивных пород и образуются при высоких температурах (выше  $900^\circ$ ), когда растворимость  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  и  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  неограничена. Однородный при высоких температурах, калинатровый полевой шпат, при быстром охлаждении магмы, что мы имеем при образовании эффузивных пород, подвергается как бы «закалке» и потому не распадается на отдельные компоненты. Поэтому санидин и натровый санидин, образовавшиеся в таких условиях, представляют собою *гомогенные калинатровые полевые шпаты* состава  $(K, Na)_2Al_2Si_6O_{16}$ .

2. Ко второму ряду относят *ортоклаз* и *натровый ортоклаз*. Это, по преимуществу, калиевые полевые шпаты, кристаллизующиеся в моноклинной системе; состав их колеблется от почти чистого  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  до разности с содержанием  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  до 30%. Оба они устойчивы при температурах ниже  $900^\circ$ .

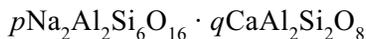
3. К третьему ряду относят *микроклин*, являющийся специфически калиевым полевым шпатом и *анортоклаз*, более богатый натрием (до 75%  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ ). Минералы этого ряда кристаллизуются в триклинной системе. Оба они образуются и устойчивы при температурах ниже  $900^\circ$ . В микроклине химические анализы обычно устанавливают довольно значительное содержание  $Na_2O$  (до 25%  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ ). Однако микроскопическое изучение микроклинов показывает, что только незначительное количество  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$  (около 7–9%) находится в твердом растворе; остальное количество натрового компонента, в результате распада большей части твердого раствора, выделилось в виде альбита, образующего закономерные прорастания микроклина, называемые парлитами.

Рентгенометрические исследования показывают (опыты Коцу и Зуцуки 1921 г.), что и кажущийся гомогенным К-На полевой шпат дает две различных решетки, и только после длительного нагревания выше  $900^\circ$  и быстрого охлаждения рентгенограммы показывают одну решетку.

Необходимо отметить, что некоторые исследователи не выделяют ортоклаз в самостоятельный минеральный вид. Они возражают против существования для  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  (кроме санидина) двух полиморфных разновидностей – моноклинной (ортоклаз) и триклинной (микроклин). По их мнению, ортоклаз представляет собою тонко сдвойникованный микроклин; повышение симметрии у ортоклаза является следствием двойникования. Подтверждением этого взгляда являются данные рентгенометрического анализа – рентгенограммы ортоклаза и микроклина полностью совпадают (Гаддинг 1921 г.).

### Известково-натровые полевые шпаты (плаггиоклазы)

**258.** Известково-натровые полевые шпаты представляют собою один непрерывный изоморфный ряд  $Na_2Al_2Si_6O_{16} - CaAl_2Si_2O_8$ . В этом ряду известны все переходы от чистого  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ , называемого *альбитом* (Ab), до чистого  $CaAl_2Si_2O_8$ , называемого *анортитом* (An). Поэтому, общая химическая формула для известково-натровых полевых шпатов может быть представлена, в следующем виде:



или



Изоморфизм альбита и анортита и образование ими непрерывного изоморфного ряда известково-натровых плаггиоклазов был установлен венским профессором Густавом Чермаком в 1864 г. на основании аддитивности свойств (удельного веса) минералов этого ряда. Теория химического строения известково-натровых плаггиоклазов, предложенная Чермаком, встретила вначале многочисленные возражения и вызвала длительную полемику по этому вопросу. Большой ряд работ, выполненных в связи с этим, полностью подтвердил теорию Чермака и *в настоящее время изоморфизм Ca-Na полевых шпатов не вызывает сомнений.*

Весь плаггиоклазовый ряд, обычно, делят на шесть участков, границы которых не вполне совпадают у различных авторов, но названия их во всех случаях одни и те же. Наиболее общепринятым является следующее подразделение плаггиоклазов: *альбит, олигоклаз, андезин, лабрадор, битовнит, анортит.*

Проф. Е.С. Федоров предложил иную классификацию Ca-Na плаггиоклазов: каждый член изоморфного ряда он условно обозначает номером (№), который соответствует процентному содержанию в плаггиоклазе авортитовой молекулы (An). Так например, плаггиоклаз № 50 представляет собою изоморфную смесь из 50% альбита и 50% анортита.

Границы участков, на которые делят изоморфный ряд Ab–An в связи с их наименованиями, и сопоставление этих участков с классификацией, предложенной Е.С. Федоровым, даны в таблице 25.

В таблице 26 приводится теоретический химический состав некоторых представителей этого изоморфного ряда и их удельный вес.

Как видно из таблицы 26, количество  $SiO_2$ , по мере повышения в содержании плаггиоклаза анортитовой молекулы, убывает. Поэтому весь изоморфный

Таблица 25

Наименование	Пределы колебаний в молекулярном составе	Пределы колебаний в процентном содержании An молекулы
Альбит	от Ab до Ab <sub>9</sub> An <sub>2</sub>	от № 0 (чистый Ab) до № 10
Олигоклаз	» Ab <sub>9</sub> An <sub>1</sub> » Ab <sub>7</sub> An <sub>8</sub>	» № 10 » № 30
Андезин	» Ab <sub>7</sub> An <sub>3</sub> » Ab <sub>1</sub> An <sub>1</sub>	» № 30 » № 50
Лабрадор	» Ab <sub>1</sub> An <sub>1</sub> » Ab <sub>3</sub> An <sub>7</sub>	» № 50 » № 70
Битовнит	» Ab <sub>3</sub> An <sub>7</sub> » Ab <sub>1</sub> An <sub>9</sub>	» № 70 » № 90
Анортит	» Ab <sub>1</sub> An <sub>9</sub> » Ab	» № 90 » № 100

Таблица 26

	Ab (№ 0)	Ab <sub>3</sub> An <sub>1</sub> (№ 25)	Ab <sub>1</sub> An <sub>1</sub> (№ 50)	Ab <sub>1</sub> An <sub>3</sub> (№ 75)	An (№ 100)
SiO <sub>2</sub>	68,81	62,43	56,05	49,66	43,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,40	23,70	28,01	32,31	36,62
CaO	–	5,03	10,05	15,08	20,10
Na <sub>2</sub> O	11,79	8,84	5,89	2,95	–
Уд. вес	2,624	2,643	2,669	2,705	2,758

ряд по степени кислотности можно разбить примерно на три части: *кислые, средние и основные плагиоклазы*. К кислым плагиоклазам относят изоморфные смеси с содержанием An, примерно от 0 до 30%, к средним – от 30 до 60% и к основным – от 60 до 100%.

Необходимо отметить, что в составе Ca-Na плагиоклазов почти всегда присутствует K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, частью в виде твердого раствора (до 7%), частью в форме антипертитовых вростков (см. ниже). Наряду с этим плагиоклазы нередко включают небольшую примесь соответствующих Ba и Sr соединений.

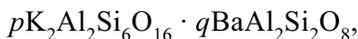
Чрезвычайно характерно отношение известково-натровых плагиоклазов к кислотам. В то время как альбит является почти нерастворимым в кислотах (10% HCl на него почти совершенно не действует), анортит очень легко разлагается ими. При действии кислот на изоморфные смеси Ab–An, последние разлагаются тем легче, чем большее в них содержание анортитовой молекулы. При этом если обрабатывать смеси 10% HCl, анортитовая молекула разлагается» и извлекается из смеси, тогда как альбитовая частица остается более или менее устойчивой и ею обогащается оставшаяся нерастворенной часть плагиоклаза.

Все известково-натровые плагиоклазы кристаллизуются в триклинной системе.

### Калибрийевые полевые шпаты (гиалофаны)

**259.** Подгруппа K-Ba полевых шпатов является очень редкой и значение ее, по сравнению с другими полевыми шпатами, совершенно ничтожно. Минералы этой подгруппы обычно считают изоморфными смесями K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> и BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, почему общую формулу их можно представить в

следующем виде:



где

$K_2Al_2Si_6O_{16}$  – ортоклазовая молекула (Or) и

$BaAl_2Si_2O_8$  – цельзиановая молекула (Ce).

В зависимости от содержания в смеси бариевого компонента, весь ряд условно делят на три участка:

*Бариевый ортоклаз* – от Or до  $Or_{75}Ce_{25}$

*Гиалофан* – от  $Or_{75}Ce_{25}$  до  $Or_{25}Ce_{75}$

*Цельзиан* – от  $Or_{25}Ce_{75}$  до Ce,

но в природе известны лишь представители первой трети изоморфного ряда, а именно: от Or до  $Or_{65}Ce_{35}$  и почти чистый цельзиан.

Минералы этой подгруппы, за исключением цельзиана, кристаллизуются в моноклинной системе и по своим свойствам близки к ортоклазу. Цельзиан кристаллизуется в триклинной системе.

**260. Физические смеси.** В группе полевых шпатов весьма обычны физические смеси, среди которых наиболее характерными являются:

- 1) *зонарные структуры*,
- 2) *пертитовые структуры*.

1. *Зонарная структура*, как и вообще все физические смеси (в отличие от смесей механических), является результатом вполне закономерного химического процесса и связана для полевых шпатов со сложными процессами застывания магмы. Зонарная структура *весьма обычна для плагиоклазов* и стоит в тесной связи с явлениями изоморфизма. Причины, обуславливающие образование зонарных структур, заключаются в том, что кристаллы одного химического соединения продолжают расти в растворе другого вещества, изоморфного с ним. Структура эта, обычно, не видна простым глазом и устанавливается лишь микроскопически. При рассматривании в шлифе однородный на вид кристалл оказывается состоящим из тончайших оболочек (зон), облегающих друг друга со всех сторон, причем каждая зона представляет различную по химическому составу изоморфную смесь. Изменение в химическом составе оболочек, впервые установленное Торнебомом, идет постепенно от внутренних зон к наружным, причем внутренние зоны сложены, обычно, более основным плагиоклазом, по сравнению с зонами поверхностными.

2. *Пертитовые структуры*. Калиевые полевые шпаты (ортоклаз и микроклин при высоких температурах (выше  $900^\circ$ ), как указано выше, могут растворять большое количество натровой частицы. При понижении температуры происходит распад этих твердых растворов, в результате которого возникают, широко распространенные в группе полевых шпатов, своеобразные закономерные прорастания ортоклаза, или микроклина альбитом, называемые *пертитами* (рис. 25). Прорастания альбита К-полевым

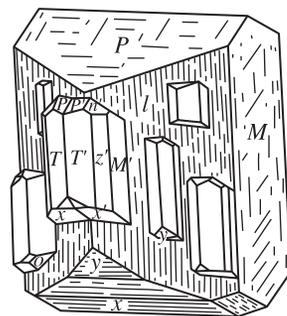


Рис. 25

шпатам называются *антипертитами*. Оба, срастающиеся между собою, полевые шпаты *ориентированы закономерно* относительно друг друга – грани их (010) и оси призматической зоны (Z) совпадают.

Размеры одного из компонентов подобной физической смеси оказываются, обычно, микроскопически мелкими, т. е. обычно, мы имеем дело с *микрпертитовой* структурой. По мере уменьшения размера пертитовых вростков, они могут стать на границе нашего видения<sup>1</sup> и мы не сможем различать их ни при каких увеличениях микроскопа *криптопертитовые* структуры. Криптопертиты, состоящие из таких тончайших неделимых, в пределе ничем не будут отличаться от твердых растворов.

Опыты, произведенные над пертитам, показали, что при высоких температурах (около 1000°) они вновь превращаются в однородный твердый раствор  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  и  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . Рентгенометрическое изучение криптопертита с о-ва Цейлона (опыты Коцу и Зуцуки 1921 г.) показало наличие в нем двух различных кристаллохимических решеток<sup>2</sup>; после продолжительного нагревания при высокой температуре (до 1180°) и быстрого охлаждения была получена одна, общая для всего кристалла, кристаллохимическая решетка.

Эти опыты свидетельствуют, с одной стороны, что полевые шпаты, кажущиеся однородными, в действительности могут являться криптопертитам, т.е. физическими смесями; с другой стороны, они указывают на полную однородность полевых шпатов, прокаленных при высокой температуре и подвергшихся закалке путем, быстрого охлаждения.

Относительные количества компонентов в такого рода физических смесях непостоянны и колеблются в очень широких пределах. Здесь мы имеем все переходы от пертитов к антипертитам.

Среди К-На полевых шпатов можно наблюдать *различные типы пертитовых структур*<sup>3</sup>, из которых наиболее обычными и характерными являются следующие: *волокнистый жилковый* и *пятнистый пертиты*<sup>4</sup>. Структура «волокнистого» пертита не видна простым глазом и устанавливается лишь микроскопически. При рассматривании шлифа однородный на вид полевой шпат оказывается состоящим из двух компонентов – микроклина и альбита. Последний образует систему тончайших волокон, залегающих в плоскости (010) микроклина и ориентированных под некоторым углом к спайности его по (001). Содержание альбита в этом типе пертита бывает довольно высоким и достигает иногда 30% общего количества полевого шпата.

Структура «жилковых» и «пятнистых» пертитов иногда отчетливо наблюдается в лупу, а, в редких случаях, даже и невооруженным глазом. Как показывает самое название, пертитовые вростки, в случае жилкового пертита, имеют форму пластин и в разрезе представляются в виде жилок или полосок, ориентированных параллельно (100), либо (110) микроклина. В так называемых пятнистых пертитах вростки имеют совершенно неправильную форму и

<sup>1</sup> Известно, что кристаллы могут достигать размеров долей длины световой волны.

<sup>2</sup> Из которых одна отвечала ортоклазу, другая – альбиту.

<sup>3</sup> Особенно отчетливо это явление выражено в полевых шпатах гранитных пегматитов (Южная Норвегия, Северная Карелия и др.).

<sup>4</sup> В основу такого подразделения, как это будет видно из дальнейшего, положены *не исключительно* морфологические признаки.

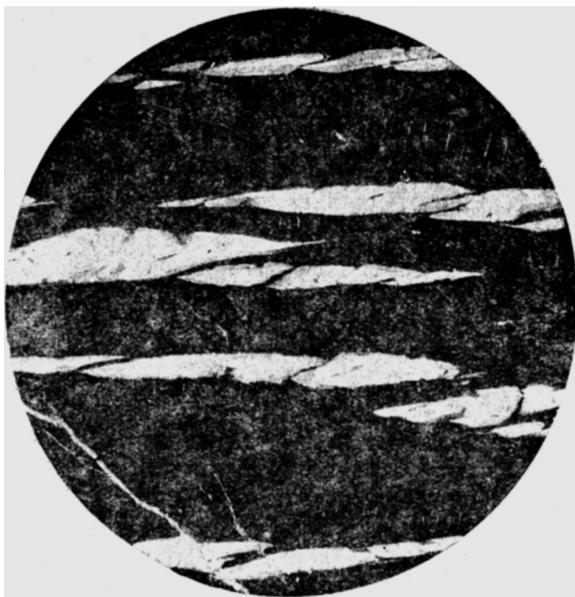


Рис. 26

подметить какую-либо закономерность в их ориентировке относительно микроклина не удастся. Содержание пертитовых вrostков здесь весьма непостоянно и достигает иногда 40% и более от общего количества полевого шпата. На рис. 26 дана микроструктура жилкового пертита в разрезе по (010).

Отмеченные типы пертитовых структур различаются между собою не только морфологически, *они резко различны и по генезису*. Волокнистые пертиты образовались в результате *распада* гомогенного при высоких температурах К-На полевого шпата при медленном его охлаждении; при этом, большая часть  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  обособилась в виде пертитовых вrostков альбита, и только небольшая часть (около 9%) осталась в твердом растворе в калиевом полевом шпате<sup>1</sup>.

Жилковые и пятнистые пертиты являются *пертитами замещения*; они образовались под влиянием остаточных растворов, проникших по капиллярным трещинам полевого шпата; эти растворы разъедают калиевый полевой шпат и частично замещают его натровым полевым шпатам. В зависимости от степени замещения калиевого полевого шпата альбитом, возникает жилковый, либо пятнистый пертит.

**261.** Необходимо указать также на то, что полевые шпаты часто, содержат большое число *различных включений*. Об обычных включениях гематита уже упоминалось («солнечные камни»). Весьма обычны также включения циркона, слюды, кварца и других минералов, причем иногда эти включения располагаются поясами.

Особо нужно отметить весьма характерные для полевых шпатов случаи своеобразного закономерного срастания их с кварцем, которое получило

<sup>1</sup> Не исключена возможность, что и эти 9%  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  находятся не в твердом растворе, а в виде криптопертитовых вrostков альбита (см. выше – опыты Коду и Зуцуки).

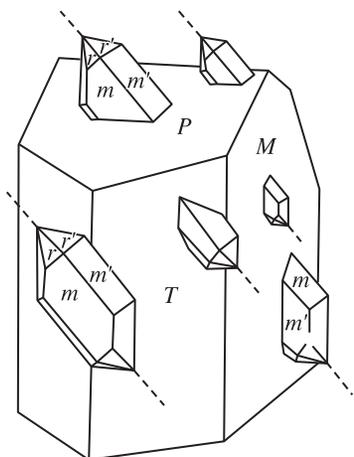


Рис. 27. Схема пегматитового срастания кварца и ортоклаза по А.Е. Ферсману

название *структурного пегматита* или *письменного гранита*. Полевой шпат образует в этих случаях как бы губку, в которой расположены кристаллы кварца; последние параллельны между собою и закономерно ориентированы относительно полевого шпата (установлено несколько законов такого срастания). На рис. 27 представлена схема одного из случаев такого срастания (закон А по А.Е. Ферсману). Неделимые кварца обычно видны простым глазом и в отдельных случаях достигают довольно значительных размеров, но иногда они микроскопически мелки и тогда наблюдается *микрорегматитовая структура*. Кварц при этом не имеет обычных кристаллических очертаний, которые мы привыкли для него видеть, а большей частью вытянут в форме веретенообразных тел, покрытых мелкой штриховкой. Расположение таких кристаллов кварца в полевоом шпате в совокупности напоминает древние еврейские письмена, откуда произошло название такого пегматита – *еврейский камень* (рис. 28). Аналогичные пегматитовые срастания полевые шпаты дают иногда со слюдой, с нефелином и другими минералами<sup>1</sup>.

По поводу образования такого рода «пегматитовых структур» существует несколько мнений. Относительно срастания полевого шпата и кварца наиболее общепринятым оказывается предположение, что срастание это является следствием одновременной эвтектической кристаллизации обоих компонентов из остаточного пегматитового расплава соответствующего состава.

**262. Физические свойства полевых шпатов.** Полевые шпаты кристаллизуются в моноклинной (санидин; ортоклаз, гялофан) и триклинной (микроклин, анортоклаз, плагиоклазы и цельзиан) системах. Кристаллы их имеют призматический или таблитчатый облик (рис. 29). Наиболее обычными формами на них являются следующие:  $P - (001)$ ,  $M - (010)$ ,  $I - (110)$ ,  $T - (\bar{1}10)$ ,  $x - (\bar{1}01)$ ; всего на кристаллах тюлевых шпатов установлено 85 различных простых форм.

Одной из наиболее резко бросающихся в глаза особенностей полевых шпатов является чрезвычайная близость их между собой с точки зрения кристаллографической. Облик кристаллов, развитие одних и тех же простых форм, крайне незначительная разница в величине граничных углов между соответственными плоскостями, а следовательно, и близость кристаллической сетки, заставляют относиться с большой осторожностью к определению их кристаллической структуры, к кристаллографическому разделению их на тела моноклинной и триклинной систем. Таблица 27 наглядно иллюстрирует крайнюю близость сетки микроклина с сеткой ортоклаза.

Таблица 27

Угол	Ортоклаз	Микроклин
(001):(010)	90°	89°43'
(100):(010)	90°	89°19'
(001):(100)	63°56'	64°10'

<sup>1</sup> Подобного характера срастания известны для целого ряда других минералов: слюда-кварц, пирит-халькопирит и пр.

Отсюда мы видим, что разница в величине двугранных углов для ортоклаза и микроклина лежит на границе точности наших измерений, и, с обычной точки зрения, сетку этих соединений можно считать идентичной.

**263.** Характерным свойством толевых шпатов является способность их *образовывать двойники* по многим законам. Нередко оказывается, что однородные на вид кристаллы не являются простыми неделимыми, а представляют собою сложные полисинтетические двойниковые сростки; при этом отдельные двойниковые пластинки оказываются чрезвычайно мелкими и ясно различаются только под микроскопом.

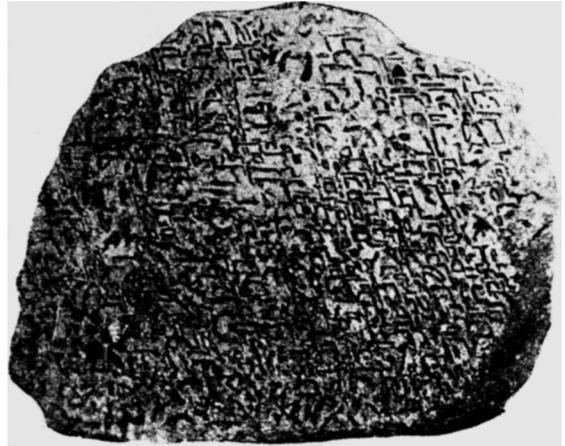


Рис. 28

Триклинные полевые шпаты обычно образуют полисинтетические, реже простые двойники; у моноклинных полевых шпатов обычно наблюдаются простые двойники из двух или трех, реже бóльшего числа индивидуумов.

В настоящее время для полевых шпатов известно до 20 различных двойниковых законов, причем некоторые из них одновременно участвуют в сложении кристаллов полевого штата. Среди этих двойниковых законов наиболее важными являются следующие шесть.

1. *Альбитовый закон* известен только для триклинных полевых шпатов, особенно, для плагиоклазов. Двойниковою плоскостью и плоскостью срастания в них является плоскость (010); двойниковая ось перпендикулярна к (010). Угол поворота одного индивидуума относительно другого равен  $180^\circ$ . На рис. 30 представлен монокристалл плагиоклаза «альбитового» типа<sup>1</sup>. На рис. 31 представлен двойник альбита, образованный по альбитовому закону, — плоскости  $P$  и  $P'$ ,  $x$  и  $x'$  образуют входящие углы, а на противоположном конце двойника те же плоскости образуют выходящие углы.

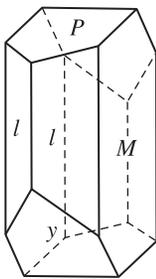


Рис. 29

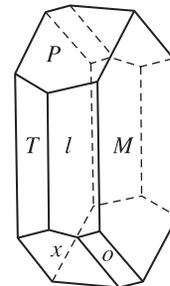
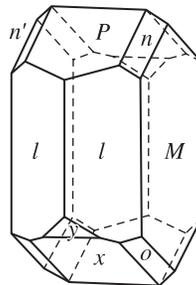


Рис. 30

<sup>1</sup> Неделимыми альбитового типа называют многогранники, вытянутые по оси  $Z$ , с сильно развитыми плоскостями  $M(010)$ .

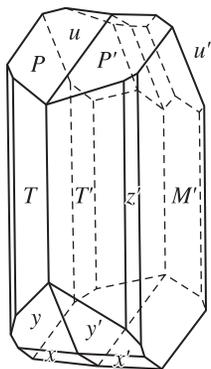


Рис. 31

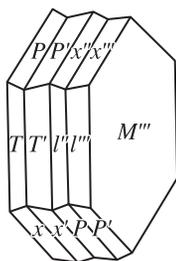


Рис. 32

Обыкновенно, по этому закону образуются полисинтетические сростки, отдельные неделимые которых представляются в виде чрезвычайно тонких пластинок (иногда в доли микрона) (рис. 32). Входящие и выходящие углы проявляются при этом лишь в виде характерной *полисинтетической двойниковой штриховки* на плоскостях спайности (001). Плаггиоклазы почти всегда имеют такую штриховку, в силу чего под микроскопом, а часто и простым глазом легко отличить плаггиоклаз от натрово-калиевых полевых шпатов. Ввиду различной оптической ориентировки смежных неделимых двойника, повернутых относительно друг друга на  $180^\circ$ , эти неделимые в поляризованном свете гаснут одновременно, причем получается чрезвычайно характерная картина для такого полисинтетического двойника (рис. 33).

2. *Периклиновый закон* известен для триклинных полевых шпатов. Двойниковой: осью здесь является ось  $Y$ ; плоскость срастания близка к (001). Двойники, образованные по этому закону, дают большую часть неделимых так называемого «периклинового» типа<sup>1</sup>. Плоскость срастания совпадает здесь с так называемым «ромбическим сечением»<sup>2</sup> триклинной ячейки полевых шпатов. Это сечение обладает тем свойством, что половинки кристалла, разрезанного по этому сечению, повернутые одна относительно другой на  $180^\circ$ , дадут возможность ребрам и граням обоих неделимых совпасть между собой. Эта плоскость срастания не имеет себе параллельной среди возможных плоскостей обоих неделимых двойника, т.е. не имеет простого индекса, не параллельна ребру  $P/M$ , но наклонена к нему на угол от  $13$  до  $22^\circ$ . На рис. 34, изображающем подобный двойник,



Рис. 33

<sup>1</sup> Неделимыми периклинового типа называются многогранники, вытянутые по оси  $Y$ , с развитыми плоскостями  $P$  (001).

<sup>2</sup> Ромбическим сечением называется сечение, близкое к (001), пересечение которого с гранями (110),  $(\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $(\bar{1}10)$  и  $(1\bar{1}0)$  дает фигуру ромба. У андезинов угол между этим сечением и плоскостью (001) почти равен  $0^\circ$ , у крайних членов изоморфного ряда  $Ab-An$  он доходит до  $20^\circ$ .

мы видим, что в двойниковом шве сходятся плоскости  $T$  ( $1\bar{1}0$ ) и  $l'$  ( $\bar{1}10$ ),  $T'$  ( $110$ ) и  $l$  ( $110$ ), образуя тупые входящие и выходящие углы.

3. Карлсбадский закон характерен для моноклинных полевых шпатов, но нередок и среди плагиоклазов. Двойниковой осью здесь является ось  $Z$ , а плоскостью срastания –  $(010)$ ; однако срastание индивидуумов по  $(010)$  наблюдается редко; в большинстве случаев неделимые *прорастают* друг друга неправильной поверхностью, сохраняя двойниковую ось. Впервые эти двойники были установлены на ортоклазах гранитов Карлсбада (отсюда и название закона). Чтобы ориентироваться в строении подобного рода двойников, можно представить себе, что одно неделимое повернуто относительно другого вокруг вертикальной оси  $Z$  на  $180^\circ$  (рис. 35). Отсюда ясно, что вертикальная ось и все грани вертикального пояса одного неделимого параллельны оси  $Z$  и соответствующим граням другого неделимого; другие плоскости обоих неделимых совпадают под разными углами.

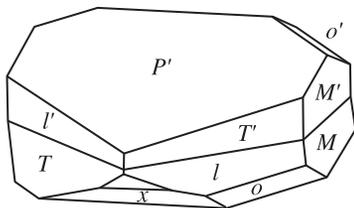


Рис. 34

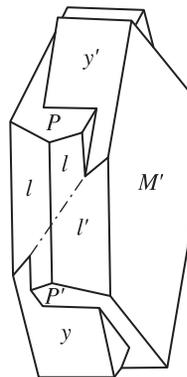


Рис. 35

друг друга неправильной поверхностью, сохраняя двойниковую ось. Впервые эти двойники были установлены на ортоклазах гранитов Карлсбада (отсюда и название закона). Чтобы ориентироваться в строении подобного рода двойников, можно представить себе, что одно неделимое повернуто относительно другого вокруг вертикальной оси  $Z$  на  $180^\circ$  (рис. 35). Отсюда ясно, что вертикальная ось и все грани вертикального пояса одного неделимого параллельны оси  $Z$  и соответствующим граням другого неделимого; другие плоскости обоих неделимых совпадают под разными углами.

4. Бавенский закон характерен для моноклинных полевых шпатов. Двойниковую плоскостью и плоскостью срastания в бавенских двойниках является грань  $n$  ( $021$ ), или, в общем случае,  $(okl)$ . По этому закону срastаются, обыкновенно, неделимые, вытянутые по оси  $X$  (рис. 36). Прекрасно образованные двойники по этому закону были изучены из гранитов Бавено (откуда и название закона). Здесь они имеют облик, представленный на рис. 37. Можно представить себе, что отдельное неделимое разрезано пополам плоскостью, параллельной грани  $n$  ( $021$ ), и что правая верхняя половина повернута вокруг двойниковой оси, перпендикулярной к  $n$ , на  $180^\circ$  относительно левой нижней. На одном конце эти двойники имеют ясно выраженные выходящие углы, а на другом – входящие; последним концом двойники обыкновенно нарастают на породу, в силу чего почти всегда бывает виден только первый конец с выходящими углами, который на рисунках обращен вперед. Бавенские двойники образуют почти прямоугольные призмы, в двойниковом шве встречаются

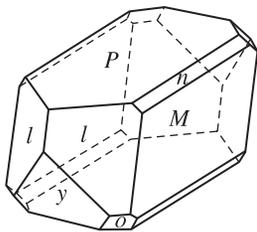


Рис. 36

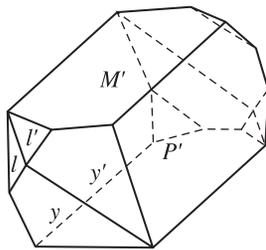


Рис. 37

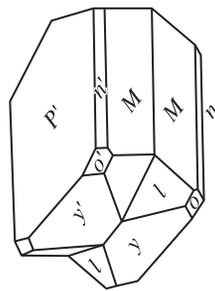


Рис. 38

ся в одном ребре этой призмы две грани  $P$ , в другом, противоположном, две грани  $M$ . Эти грани  $P/PP'$  и  $M/M'$  пересекаются почти под прямыми углами. Двойниковое строение по этому закону не редко повторяется, в “результате чего получаются тройники, четверники и т.д.

5. *Манебахский закон* характерен для моноклинных полевых шпатов. Двойниковой плоскостью и в то же время плоскостью срастания здесь является  $P$  (001). По этому закону также срастаются обыкновенно неделимые, вытянутые по оси  $X$ . Название закона дано от Манебаха (близ Ильменау в Тюрингенском лесе), где впервые в природе были отмечены подобные двойники (рис. 38).

6. Так называемый *сложный закон* часто наблюдается на плагиоклазах. Плоскостью срастания в этом типе двойников является плоскость (010). Двойниковая ось перпендикулярна к оси [001] и лежит в плоскости (010). Двойниковая плоскость приближается к (100).

Таким образом мы имеем следующие обычные двойниковые законы:

А) Двойники *по закону пинакоида*, или, так называемые *нормальные* (таблица 28).

В) Двойники *до закону оси*, или так называемые *параллельные* (таблица 29).

Нередко наблюдается одновременное двойникование по разным законам, например по альбитовому и периклиновому, или по карлсбадскому и бавенскому. При этом получаются еще более сложные структуры. Так например, кристаллы микролина представляют собою сложные полисинтетические

Таблица 28

Название закона	Характерен для полевых шпатов	Плоскость срастания	Плоскость двойниковая	Ось двойниковая	Степень распространения
Альбитовый	Триклинных	(010)	(010)	$\perp$ к (010) $\perp$ к (001) $\perp$ к (021)	Наиболее распространен
Манебахский	Моноклинных и триклинных	(001)	(001)		Не часто
Бавенский		(021)	(021)		Редок

Таблица 29

Название закона	Характерен для полевых шпатов	Плоскость срастания	Плоскость двойниковая	Ось двойниковая	Степень распространения
Периклиновый	Триклинных	Ромбическое сечение	близка к (010)	$Y$	Часто
Карлсбадский	Моноклинных и триклинных	(010)	$\perp$ к $Z$	$Z$	Весьма часто
Сложный	Плагиоклазов	(010)	близка к (100)	$\perp$ [001] в пл. (010)	Часто



Рис. 39

сросстки по двум законам – альбитовому и периклиновому. При срастании по двум законам отдельные индивидуумы такого двойника *превращаются в тончайшие волокна*, отчетливо наблюдаемые лишь под микроскопом. Плоскости срастания их взаимно перпендикулярны, в результате чего в поляризованном свете отчетливо выявляется *решетчатая структура микроклина*. Таким образом, кристаллы микроклина являются агрегатам миллионов чрезвычайно мелких неделимых, сросшихся по альбитовому и затем по периклиновому законам. Это срастание по двум законам проявляется под микроскопом на плоскостях (001) в виде своеобразной сетчатой структуры – *микроклиновой решетки* (рис. 39). В том случае, если величина отдельных волокон становится короче длины волны крайних фиолетовых лучей, мы уже не в состоянии различать их по чисто физиологическим причинам. Здесь мы переходим этот предел, так как величины отдельных неделимых, образующих кристаллы микроклина, измеряются сотыми и тысячными долями микрона. Очевидно, что определить кристаллическую систему таких образований крайне затруднительно. Поэтому некоторые исследователи (Гинтце) придерживаются того мнения, что ортоклаз принадлежит также к триклинной системе и имеет строение, аналогичное строению микроклина, только отдельные триклинные неделимые его так малы, что не различимы даже при самых больших увеличениях микроскопа, аналогично крипто- пертиту. Косвенным подтверждением этого взгляда служит, между прочим, то обстоятельство, что двугранные углы кристаллов самого ортоклаза подвержены изменчивости. Однако, в подавляющем большинстве случаев для минералов группы ортоклаза мы не наблюдаем отклонений от моноклинной системы, а наблюдаемые отклонения получают более простое объяснение при признании ортоклаза моноклинным. Вопрос этот может быть решен только изучением химических равнове-

сий, в которых одновременно находятся ортоклаз и микроклин, ибо ортоклаз и микроклин отвечают двум фазам, в случае их различной кристаллизации, и одной фазе, в случае принадлежности и того и другого к триклинной системе. К сожалению, эта проверка не сделана и вопрос должен считаться открытым.

Как указано выше, рентгенометрические исследования не устанавливают различия между ортоклазом и микроклином.

Чрезвычайно характерным свойством повторных полисинтетических сростаний является не только распыление вещества полевого шпата на закономерно сростшиеся мельчайшие неделимые в форме пластинок (в случае двойникования по одному закону), тонких волокон (при двойниковании по двум законам), или сфеноидов (по трем и более законам), но и *повышение симметрии* этих сложных образований. Каждый двойниковый закон повышает симметрию сростка; альбитовый закон переводит тела к моноклинной симметрии, бавенский – почти к квадратной и т.д. Кроме того, когда размеры неделимых уменьшаются, симметрия сложного тела чрезвычайно повышается. В результате, благодаря двойникованию, полевые шпаты обладают ячеистой, приближающейся к кубической системе.

**264.** Характерной особенностью всех полевых шпатов является *исключительно хорошо выраженная спайность*<sup>1</sup> по двум пинакоидам (001) и (010), пересекающимся под прямым, либо близким к прямому, углом. В связи с этим стоят и самые названия полевых шпатов: ортоклаз – значит в переводе с греческого «прямо раскалывающийся», плагиоклаз – значит «косо раскалывающийся»; угол между двумя направлениями спайности в плагиоклазах колеблется от 86°24' до 86°50', в ортоклазе он равен 90°. В микроклинах («незначительно наклоненный») угол спайности мало отличается от прямого (89°46'). Спайность в полевых шпатах по (010) несколько менее совершенна, чем по (001). Изредка наблюдается несовершенная спайность по (110). У ортоклазов, кроме того, иногда заметна так называемая «мурчисонитовая» отдельность по (701) или (801).

*Удельный вес* является для полевых шпатов весьма важным диагностическим признаком. Для К-На полевых шпатов он колеблется от 2,55 до 2,58. Удельный вес плагиоклазов, представляющих собою, как указано выше, изоморфную смесь из Ab и An, является функцией их химического состава и колеблется в более широких пределах, а именно: от 2,624. (для альбита) до 2,758 (для анортита), непрерывно повышаясь от Ab к An. Свойства изоморфных смесей, как известно, аддитивны, т.е. они изменяются закономерно (по прямой) в зависимости от количества компонентов, входящих в изоморфную смесь. Поэтому можно вычислить удельный вес любого плагиоклаза ( $mAb \cdot nAn$ ), зная его состав и исходя из удельного веса крайних членов изоморфной смеси (Ab и An). И, наоборот, зная удельный вес какого-нибудь плагиоклаза, можно вычислить его химический состав; это может служить простым методом для довольно точного определения химического состава

<sup>1</sup> «Шпатом» вообще называют минерал с хорошо выраженной спайностью, – известковый шпат, плавленый шпат и т.д.

плагиоклазов. Уд. вес бариевых полевых шпатов доходит до 3,4 (для цельзиана).

*Твердость* полевых шпатов является довольно постоянной – в шкале Мооса они занимают шестое место (тв. 6).

Блеск полевых шпатов обычно стеклянный. На плоскостях (100), (010) и (20 $\bar{1}$ ) некоторые полевые шпаты обнаруживают яркую игру цветов – *иризацию*. Особенно часто это наблюдается на плагиоклазах (лабрадор и, реже, олигоклаз). Причины появления иризации не вполне установлены; существует предположение, что она связана с интерференцией в тонких пластинках или с закономерно расположенными тонкими включениями.

*Окраска и степень прозрачности* полевых шпатов зависят: 1) от присутствия в них механических примесей (включений), 2) от присутствия продуктов их распада, 3) от их микроструктуры. Бесцветные и прозрачные полевые шпаты встречаются редко, обычно они имеют различный цвет: розовый до мяско-красного, желтоватый, сероватый, белый и зеленый.

В связи с этим, среди полевых шпатов различают целый ряд разновидностей с особыми наименованиями.

*Адуляром* называют водянопрозрачные разности ортоклаза, имеющие своеобразную форму кристаллов (рис. 40). Эта разность несколько отличается от ортоклаза и по своему генезису (см. ниже). *Амазонским камнем* или *амазонитом* называют голубовато-зеленый микроклин. Причина окраски не ясна; при прокаливании до  $t^\circ$  красного каления она исчезает, почему некоторые полагают, что цвет амазонита зависит от присутствия в нем органического вещества.

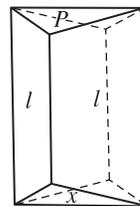


Рис. 40

*Лунным камнем* называют полевой шпат, обладающий своеобразной световой игрой в синевато- и зеленовато-белых тонах.

*Солнечным камнем* или авантюризованным полевым шпатом называют разности, обладающие красивым золотистым отливом, связанным со включениями тонких чешуек железного блеска.

**265. Оптические свойства** полевых шпатов довольно однообразны; все представители группы обладают сравнительно небольшим светопреломлением, малым двупреломлением и, обычно, большим углом оптических осей. В тонких шлифах они всегда бесцветны и прозрачны.

Необходимо, однако, отметить, что в пределах самой группы полевых шпатов *оптические константы*, как-то: светопреломление, угол оптических осей и ориентировка оптического эллипсоида упругости, *различны для различных представителей группы*. Это обстоятельство служит очень важным средством при микроскопическом определении состава полевых шпатов и, особенно, при определении плагиоклазов.

Оптические константы К-На полевых шпатов представлены в таблице 30 на с. 588.

Своеобразную особенность представляют оптические свойства *санидина*. Он является оптически отрицательным, подобно ортоклазу, но имеет очень малый угол оптических осей, причем плоскость оптических осей в нем то параллельна, то перпендикулярна к плоскости симметрии (010) кристалла.

	Ортоглаз	Микроклин	Анортоклаз
$N_g$	1,523–1,528	1,523–1528	1,525–1,535
$N_p$	1,517–1,522	1,517–1,522	1,520–1,530
$N_g-N_p$	0,006–0,007–	0,006–0,007–	0,005–0,007–
$2V$	(65–75°)	(75–85°)	(40–55°)
Ориентировка опт. эллипсоида отн. $P$	90°, 5°, 85°	80°, 16°, 82°	86°, 7°, 84°
Ориентировка опт. эллипсоида отн. $M$	0°, 90°, 90°	18°, 83°, 74°	8°, 83°, 87°

В ортоклазе плоскость оптических осей почти параллельна (001) и, следовательно, расположена перпендикулярно к плоскости симметрии кристалла; острая отрицательная биссектриса совпадает с  $N_p$  и лежит в плоскости симметрии. При нагревании ортоклаза угол оптических осей в нем уменьшается и, примерно, при температуре около 500° становится равным нулю, а затем при дальнейшем повышении температуры оптические оси снова расходятся, но уже в плоскости, перпендикулярной к первоначальной плоскости оптических осей. Если нагревание ее было чрезмерно сильным (не выше 600°), то при охлаждении ортоклаз принимает прежнее состояние. После сильного нагревания (выше 600°) новое состояние сохраняется и вместо первоначального большого угла между оптическими осями в плоскости (001) полевой шпат показывает очень малый угол оптических осей и притом иногда в плоскости симметрии кристалла. Такие небольшие и притом различные в разных кристаллах углы оптических осей наблюдаются в некоторых санидинах вулканических пород. Это обстоятельство указывает на то, что подобные полевые шпаты некогда подверглись действию высокой температуры.

Подгруппа плагиоклазов имеет весьма важное значение для систематики изверженных пород. Поэтому кристаллооптические свойства минералов этой подгруппы изучены весьма детально. На основе их разработана специальная методика микроскопического определения состава плагиоклазов.

Плагиоклазы, как изоморфные смеси, обладают свойствами, закономерно изменяющимися в зависимости от их состава. В соответствии с этим наблюдается правильное изменение от альбита к анориту их показателей преломления (рис. 41), углов погасания (рис. 42), угла оптических осей (рис. 43) и пр.

В таблице 31 приведены кристаллооптические константы минералов подгруппы К-Ва полевых шпатов (гиалофана состава  $Or_{70} \cdot Ce_{30}$  и чистого цельзиана).

Указанная закономерность в изменении оптических констант полевых шпатов, в связи с изменением их химического состава, позволяет с помощью микроскопического исследования определять их состав с достаточно большой точностью. Степень точности такого определения настолько высока, что микроскопический метод установления химического состава

Таблица 31

	Гиалофан	Цельзиан
$N_g$	1,547	1,594
$N_p$	1,542	1,583
$N_g-N_p$	0,005	0,011
$2V$	-78°	+86°

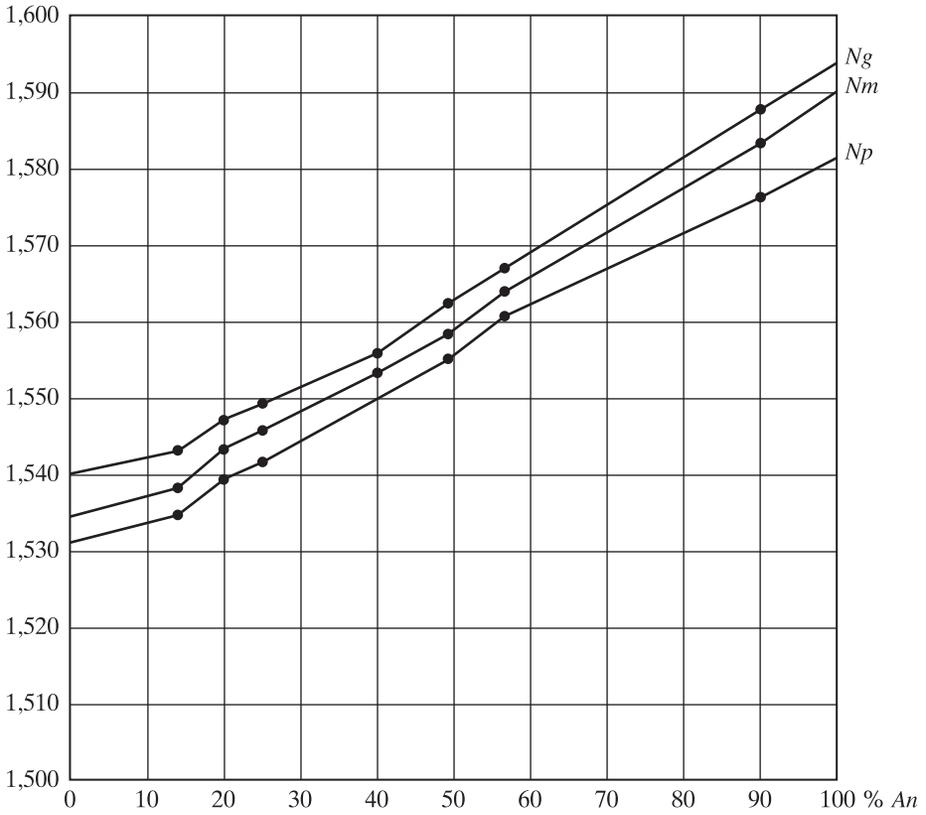


Рис. 41. Диаграмма показателей преломления плагиоклазов

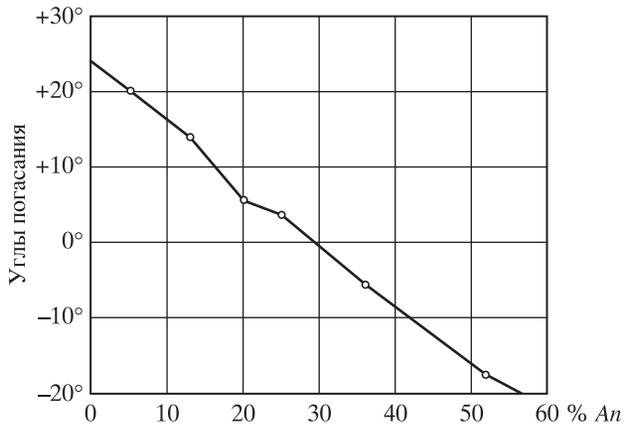


Рис. 42. Диаграмма углов погасания плагиоклазов на (010)

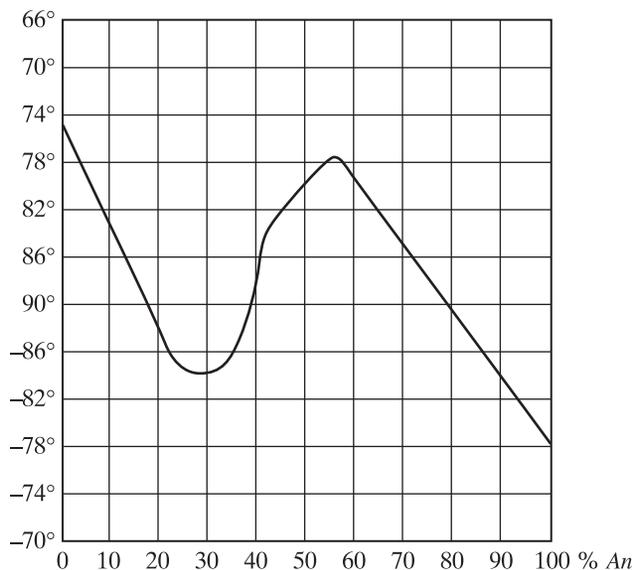


Рис. 43. Диаграмма углов оптических осей плагиоклазов

полевых шпатов почти не уступает методу химического анализа, в особенности, если последний ведется без абсолютно точного учета щелочей.

**266. Рентгенометрические исследования** полевых штатов показали, что они по своей кристаллохимической структуре принадлежат к группе соединений, в которых имеются непрерывные решетки кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров, *бесконечные в трех измерениях*.

При такой структуре тетраэдрические группы атомов кислорода, окружающие атом кремния, связаны вместе вершинами таким образом, что каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдрических групп. Получается единый каркас кремнекислородных тетраэдров, в котором все кремнекислородные тетраэдры связаны друг с другом через общие атомы кислорода в одну непрерывную в трех измерениях решетку. При этом между атомами Si и атомами O получается пропорция, которая выражается формулой  $[\text{SiO}_2]^\infty$  и при которой валентности кремния и кислорода уравниваются. Так построен кварц и другие полиморфные модификации  $\text{SiO}_2$ .

Если некоторые атомы четырехвалентного Si окажутся замещенными в такой структуре атомами трехвалентного Al, то у одного из четырех атомов кислорода каждого тетраэдра с Al в центре получится одна свободная валентность, так как Al своими тремя валентностями не может насытить четырех валентностей четырех атомов кислорода своего тетраэдра и одна валентность последних остается свободной. Поэтому в соединениях, где некоторая часть атомов Si замещена атомами Al, получается общий отрицательный заряд связанных тетраэдров, который уравнивается наличием в структуре таких положительных ионов, как  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

В анортите –  $\text{Ca}^{++} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{--}$  – на каждые два кремнекислородных тетраэдра имеется два алюмокислородных тетраэдра, почему присутствуют два атома O со свободными валентностями, которые и уравниваются в струк-

туре атомом Са. В ортоклазе –  $K^+[AlSi_3O_8]^-$  – на три кремнекислородных тетраэдра приходится только один алюмокислородный тетраэдр и в структуру ортоклаза входит один атом калия.

В таких структурах анортита получаются переплетающиеся четверные кольца, в которых атомы Si и атомы Al чередуются друг с другом и связаны между собою атомами кислорода (Шибольд).

Таким образом, рентгенометрические исследования полевых шпатов с несомненностью устанавливают, что Al и Si играют в них *одинаковую роль* и, кроме того, подтверждают основные положения, вытекающие из теории строения «каолинового ядра» (см. § 220): 1) наличие четверных колец из чередующихся атомов Al и Si, 2) связь всех атомов кислорода с атомами Al и Si и 3) отсутствие непосредственной связи между атомами Al и Si и связь их через атомы кислорода. Наличие четверного кольца («каолинового ядра») можно считать, таким образом, доказанным как в полевых шпатах, так и в других алюмосиликатах, имеющих аналогичную кристаллохимическую структуру – кремнеалюмокислородный каркас в трех измерениях.

**267. Распространение полевых шпатов и условия их генезиса.** Как указано было выше, полевые шпаты составляют весьма значительный процент по весу земной коры. Да это и понятно, так как они входят в значительном количестве в состав наиболее распространенных горных пород – массивных и метаморфических. Они играют в этих породах настолько крупную роль, что вся классификация горных пород в значительной мере основана на полевых шпатах. Образование полевых шпатов идет в земной коре постоянно в колоссальных размерах. Всякая лава, застывая на земной поверхности, или магма в земных глубинах, выделяют миллионы тонн этих тел. В то же время растворы, циркулирующие на земной поверхности, и горячие воды, поднимающиеся по трещинам земной коры, выделяют щелочные полевые шпаты из раствора или обращают в них алюмокремневые гидраты каолинового ряда, цеолиты, лейцит, скаполиты и другие алюмосиликаты каолинового строения. Наконец, под большим давлением в области метаморфизации совершается переход многих алюмосиликатов опять-таки в полевые шпаты. Среди типов генезиса полевых шпатов можно выделить следующие:

- 1) выделение из магмы (массивные породы);
- 2) выделение из остаточного расплава (пегматитовые жилы);
- 3) региональный метаморфизм (кристаллически слоистые горные породы);
- 4) контактовый метаморфизм (контакты);
- 5) выделение из водных растворов.

1. Преобладающая масса полевых шпатов *сосредоточена в массивных горных породах* (граниты, сиениты, диориты, габбро, трахиты, порфиры, базальты и пр.). Можно сказать, что почти всякая магма выделяет полевые шпаты. Исключение составляют только магмы, бедные алюминием (в этом случае они часто богаты железом – ультраосновные магмы).

В массивных породах полевые шпаты выделяются *путем непосредственной кристаллизации из магмы*, причем K-Na полевые шпаты, в общем, характерны для кислых пород (граниты, сиениты, кварцевые порфиры, трахиты, липариты и др.), а Ca-Na полевые шпаты характерны для основных пород

(диориты, габбро, диабазы, базальты и др.). Встречаются массивные породы, почти сплошь состоящие из полевых шпатов. Так например, некоторые дейковые выделения состоят почти исключительно из ортоклаза или микроклина, а некоторые глубинные породы состоят сплошь из олигоклаза, лабрадора или еще более основных членов ряда плагиоклаза, близких к анортиту. Олигоклазиты из Престека в Норвегии состоят больше, чем на 90%, из олигоклаза; примерно, такое же количество полевого шпата содержат лабрадорита Западной Украины<sup>1</sup>; в некоторых гранитах и его дейках содержание полевых шпатов достигает 70–75%. В plutonic породах наблюдаются совместно и ортоклазы и плагиоклазы, причем при 40% ортоклаза и 60% плагиоклаза достигается наиболее легкоплавкая смесь (эвтектическая смесь) и к ней приближается ряд магм.

Для новейших изверженных пород и современных лав (трахиты, фонолиты) весьма характерно присутствие санидина. Он встречается в них частью в виде порфирированных вкрапленников, частью входит в состав основной массы этих пород. Совершенно прозрачный санидин (*ледяной шпат, риаколит*) находится в вулканических выбросах Монте-Соммы и в некоторых вулканических туфах Эйфеля.

2. Полевые шпаты возникают не только путем непосредственной кристаллизации из магмы при ее застывании и образовании массивной породы, но они выделяются также и в шлирах в *пневматолитическую стадию застывания магмы*. Таким путем возникают полевые шпаты *пегматитовых жил*, для которых они являются наиболее характерными и главными минералами. Остаточный силикатный расплав, обогащенный летучими компонентами, находясь под большим давлением, проникает в уже застывшие части интрузива или в боковые породы и там затвердевает при особых своеобразных условиях в виде так называемых *пегматитовых жил*, которые слагаются главным образом полевыми шпатами. Полевые шпаты здесь обычно образуют крупнокристаллические выделения – отдельные хорошо образованные кристаллы их иногда достигают до нескольких кубометров объема, а отдельные монокристалльные блоки полевых шпатов достигают в крупных пегматитовых жилах многих десятков, кубометров. Среди полевых шпатов *гранитных пегматитов* наибольшее значение имеют щелочные (К-Na) полевые шпаты, хотя и плагиоклазы (обычно кислые, не свыше № 30) играют иногда в них довольно заметную роль. К-Na полевые шпаты в пегматитовых жилах представлены главным образом микроклином, причем последний почти всегда является микроклин-пертитом. Претерпевая в течение всего пегматитового процесса ряд изменений под влиянием остаточных растворов и различных реагентов, микроклин пегматитовых жил обнаруживает наличие в нем разнообразных типов пертитовых структур. Вторым, не менее важным для гранитных пегматитов, минералом является кварц, с которым полевые шпаты всегда совместно находятся и нередко образуют закономерные физические смеси – пегматитовые структуры (см. выше). В *пегматитах щелочных пород* (нефелиновые сиениты) углевой шпат обычно также представлен микроклином и микроклинпертитом, но здесь они ассоциируют с нефелином и другими щелочными силикатами (кварц здесь, как правило, отсутствует).

---

<sup>1</sup> Дер. Каменный Брод, с. Хлыстуновка и м. Городище.

Иногда, полевые шпаты выделяются в *пустотах вулканических пород* из газообразных их продуктов (например, в базальтах области Везера, в некоторых долеритах и пр.).

3. Большие количества полевых шпатов находятся в *метаморфических породах*, где они возникают в процессе регионального метаморфизма. Образование полевых шпатов идет здесь двумя путями. С одной стороны, при превращении массивных пород под влиянием давления в породы метаморфические, идет нередко образование микроклина и альбита, причем они возникают здесь из тех же полевых шпатов, а именно из ортоклазов и Са-На плагиоклазов. Последние являются в породах метаморфических малоустойчивыми и нередко распадаются с выделением альбита. С другой стороны, мы постоянно наблюдаем; образование полевых шпатов при метаморфизации осадочных пород. В этом случае полевые шпаты являются новообразованиями и возникают за счет различных алюмокремневых гидратов и алюмосиликатов каолинового строения.

4. Очень энергичное образование полевых шпатов происходит *на контактах* при действии расплавленных силикатных магм на осадочные породы. Особенно необходимо отметить случаи контакта с *глинистыми сланцами*. Здесь образование полевых шпатов идет частью за счет алюмокремневых гидратов каолинового строения глинистых сланцев, частью же здесь происходит перекристаллизация ранее образовавшихся полевых шпатов. В случае контактов кислых магм с *известняками*, наблюдается значительное обогащение плагиоклазами краевых частей интрузива за счет ассимиляции известняков осадочных пород и образование в эндоконтактной зоне *гибридных плагиоклазовых пород*; здесь мы нередко имеем все переходы от гранитов до габбро. Кроме того, весьма характерным для случаев контакта является образование в экзоконтактной зоне *альбита из горячих растворов*, в связи с чем нередко широко развит процесс альбитизации внешних контактовых зон. В некоторых случаях здесь имеет место *образование адуляра*.

5. Гораздо менее характерно, но все же имеет большое значение образование полевых шпатов *из водных растворов*. Этот способ образования известен, главным образом, для ортоклаза (адуляра) и альбита.

Так например, в трещинах и пустотах кристаллических сланцев часто можно встретить прекрасно образованные кристаллы адуляра или альбита. Они часто встречаются в *жилах альпийского типа*, пересекающих граниты, гнейсы и кристаллические сланцы в Альпах Швейцарии, Тироля и Зальцбурга, в гранитах близ дер. Мурзинки и Алабашки на Урале и пр. Изредка альбит встречается в рудных жилах (Фельзобания). Альбит и адуляр сопровождаются обычно в этих случаях горным хрусталем, сфеном, хлоритом, апатитом и др. Тонкочешуйчатый агрегат хлорита нередко покрывает при этом поверхность некоторых граней кристаллов адуляра. Оба полевые шпата образовались в этих случаях *из горячих водных растворов*, циркулировавших по трещинам горных пород,

В *пегматитовых жилах* нередко также широко развит процесс образования *вторичного альбита* и замещение им в стадию «гидротермального замещения» других минералов пегматитовых жил – ранее образованных полевых шпатов (микроклинов и Са-На плагиоклазов), слюд, бериллов и т.д. Здесь образуется особая разновидность его – пластинчатый альбит (*клевелендит*). При

позднейшей перекристаллизации альбит иногда дает (в трещинках и пустотах пегматита) прекрасно образованные кристаллы.

Образование альбита из горячих растворов в контактовых зонах было отмечено выше.

Весьма широко распространен в природе процесс альбитизации разнообразных горных пород. Породы с большим содержанием Са-На плагиоклазов легко подвергаются процессам, метаморфизации, причем плагиоклазы их, под влиянием растворов, распадаются – анортитовая частица при этом легко превращается в целый ряд других алюмосиликатов (эпидот, цоизит, серицит и т.д.), в то время как альбитовая частица оказывается весьма устойчивой и или остается на месте, или мигрирует в растворах и проникает в различные горные породы, альбитизируя их.

Необходимо, кроме того, указать на образование мелких кристаллов ортоклаза и альбита в *разнообразных осадочных породах при низких температурах и давлениях*. Очень характерно образование микроскопических кристалликов альбита и ортоклаза в известняках и доломитах, например, в триасовых известняках Альп, в мелу Парижского бассейна и др. В аркозах – богатых полезным шпатом песчаниках – часто наблюдается явление дорастания песчинок ортоклаза и переход их в полиэдры под влиянием циркуляции поверхностных вод. Несомненно, такие образования полевых шпатов идут в поверхностной зоне земной коры в огромных размерах, но мало обращают на себя внимания и редко отмечаются, так как минералогия осадочных пород только начинает изучаться.

Однако далеко не все полевые шпаты легко выделяются из водных растворов. Са-На плагиоклазы водного происхождения (кроме альбита) с несомненностью не констатированы.

Вследствие своей распространенности, полевые шпаты скопляются на земной поверхности в значительном количестве в рыхлых продуктах разрушения горных пород – в песках, в глинах, в почвах, в грязи дна морей и т.д.

**268. Изменение полевых шпатов.** На земной поверхности все полевые шпаты неустойчивы и подвергаются под влиянием воды, углекислоты, кислорода воздуха, действия организмов и пр. энергичным процессам разложения. В то же время при постмагматических процессах, после своего образования, а также и в глубоких частях земной коры, под влиянием циркуляции горячих вод, полевые шпаты сильно и своеобразно изменяются. Эти изменения полевых шпатов играют в химии земной коры огромную первостепенную роль. Необходимо различать два типа изменений полевых шпатов:

«Выветривание»<sup>1</sup> и  
«Метаморфизация».

«Выветривание» отличается от «метаморфизации» как по району своего действия, так и по причинам, вызывающим эти процессы.

*Процессы выветривания идут в поверхностном слое литосферы (в биосфере) под влиянием действия O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O воздуха, текучих вод, океана, жизнедеятельности организмов и т.п. Процессы выветривания полевых шпатов*

---

<sup>1</sup> Надо различать выветривание в связи с тропосферой (кислородное) и глубокое биогенное в нижних частях биосферы (в стратисфере).

идут всюду, куда проникает атмосферный воздух и почвенные воды; продукты распада этих соединений окружают нас со всех сторон. Столь известные и распространенные образования, как почва, глины, пески, обязаны своим происхождением, главным образом, разрушению полевошпатовых пород.

*Процессы метаморфизации* имеют районом своего действия или более глубокие части литосферы, или верхние части изверженных пород в период их застывания. Процессы эти идут под влиянием различных газообразных и летучих веществ (летучие соединения фтора, бора, галоиды, пары воды и пр.), выделяющихся из магмы в последнюю стадию их застывания, или под влиянием горячих водных растворов. Процессы метаморфизации полевых шпатов до такой степени обычны, что, например, в прежнее время некоторые горные породы выделяли в особый класс так называемых «зеленокаменных» пород. Впоследствии оказалось, что эти зеленокаменные породы представляют собою метаморфизованные полевошпатовые горные породы, плагиоклаз которых перешел в эпидот. Для лучшей ориентировки в картине общего процесса распада полевых шпатов удобно разбить их на две группы, так как продукты распада каждой из этих групп существенно различны:

I. Известковонатровые полевые шпаты (плагиоклазы).

II. Калинатровые полевые шпаты (ортоклаз и микроклин).

Как при выветривании полевых шпатов, так и при метаморфизации их, образуются продукты, более или менее укладываемые в рамки следующей схемы:

I Ca–Na полевые шпаты	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Скаполиты } p\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{NaCl} \cdot q\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO} \\ \text{Эпидоты } 3\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \\ \text{Прениты } \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{Цеолиты } \text{CaAl}_2\text{Si}_2 + n\text{O}_{8+2n} \cdot \text{Aq}^1 \text{ и др.} \\ \text{Каолин } \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{Пирофиллит } \text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \\ \text{Бокситы } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \\ \text{Опалы } p\text{Si}_n\text{O}_{2n-1}(\text{OH})_2 \cdot q\text{Aq} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{каолиновое ядро} \\ \text{сохранилось} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$			
			II K–Na полевые шпаты	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Слюдь} \\ \text{Цеолиты} \\ \text{Каолин} \\ \text{Турмалин}^2 \\ \text{Хлориты} \\ \text{Бокситы} \\ \text{Алуниты} \\ \text{Опалы} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{каолиновое ядро} \\ \text{распалось} \\ \\ \text{ядро сохранилось} \\ \\ \text{ядро распалось} \end{array}$

Из приведенной схемы видно, что необходимо различать две категории процессов изменения полевых шпатов. *В одном случае каолиновое ядро полевых шпатов сохраняется, в другом – нет.* В последнем случае совершается *полный разрыв* кольцевого строения каолинового ядра, в результате чего, образуются продукты, иногда далекие от алюмосиликатов. Однако большинство процессов изменения полевых шпатов идет в таком направлении, что

<sup>1</sup> Са изоморфно замещается Na.

<sup>2</sup> Превращение в бороалюмосиликаты идет в кислых фумарольных и штокверковых процессах.



ного типа – в пегматитовых жилах, в контактах, в рудных жилах и т.д. Иногда в них скопляется очень большое количество такой мелкой калиевой слюды. Такому изменению подвергаются, главным образом, Са-На плагиоклазы, причем в слюду переходит *исключительно анортитовая частица*; альбитовая частица, как и в других случаях изменения плагиоклазов, оказывается устойчивой и или остается совместно с вновь образовавшейся слюдой, или выносятся растворами и откладывается в виде вторичного альбита. Совершенно так же изменяются плагиоклазы и в поверхностной зоне, при действии на них гуминовокислых солей калия. Микроклин в этих случаях оказывается более устойчивым. При процессах выветривания полевые шпаты очень часто превращаются в глауконит.

6. *Каолинизация полевых шпатов*. С этим чрезвычайно обычным процессом мы имели возможность уже не раззнакомиться в предшествующем изложении. Процесс этот совершается с большей интенсивностью для К-На полевых шпатов. Каолинизация идет как при выветривании, так и при метаморфизации полевых шпатов. В первом случае действуют  $\text{CO}_2$  (в водном растворе), может быть, гуминовые кислоты почв; во втором – горячая вода, летучие фтористые соединения и пр.

7. В нескольких случаях с несомненностью установлено *превращение альбита в пирофиллит* при процессах метаморфизации под влиянием термальных растворов. Наряду с большой устойчивостью альбитовой частицы при других процессах метаморфизации эти случаи являются весьма своеобразными и заслуживают особого внимания.

8. *Образование бокситов и опалов* из полевых шпатов было уже отмечено и разобрано. Наиболее важным фактором этих процессов является действие организмов. Процессы эти распространены в особенности в тропических и субтропических странах. По-видимому, полевые шпаты сначала переходят в этом случае в каолин, а затем уже наступает полное разрушение каолиновой частицы – образование различных гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вместе с гидратами  $\text{SiO}_2$ .

9. *Образование хлоритов* из полевых шпатов является процессом очень мало выясненным. Это – резкая метаморфизация полевых шпатов, причем районом этих процессов служат участки литосферы, подверженные высокому давлению. Процесс этот тесно связан с действием горячих растворов, богатых магниевыми силикатами.

Конечно, эти процессы изменения полевых шпатов, идущие в природе, не ограничиваются. Так, есть случаи перехода плагиоклазов в анортит, в плавиковый шпат (например в кварцевых порфирах около Галле) и т.д.

**269.** Полевые шпаты, играющие огромную роль в химии земной коры, доставляющие при своем выветривании нужные для жизни организмов элементы, имеют некоторое значение и в жизни человека – они являются необходимым *сырьем в керамической промышленности*, где употребляются при изготовлении фарфора, некоторых сортов фаянса, эмалей и глазури. Для нужд промышленности полевые шпаты добываются почти исключительно из пегматитовых жил. Промышленные месторождения полевых шпатов известны во многих странах. Наиболее крупные месторождения известны в США, в Канаде, в Норвегии.

В СССР полевые шпаты добываются, главным образом, из пегматитовых жил сев. Карелии, южного и среднего Урала, Украины и некоторых районов западной и восточной Сибири.

**Продукты присоединения к алюмосиликатам  
каолинового строения**

**270.** Структура и химический характер продуктов присоединения в общих чертах были уже выяснены ранее (§§ 244–245). Общий характер законностей, указанных для продуктов присоединения к ортосиликатам, сохраняет свое значение и для продуктов присоединения к солям алюмокремневых кислот каолинового строения.

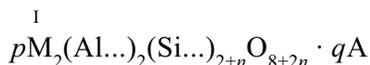
Для всех продуктов присоединения к солям каолинового строения является общим:

1) каолиновое ядро, образованное элементами, остающимися неизменными во время многих химических изменений тела;

2) более легко удаляемые и замещаемые группы элементов, находящиеся в боковой цепи (А).

По внешнему виду характерным признаком этих соединений является их окраска. Все они, в огромном большинстве случаев, являются телами окрашенными, причем, очевидно, окраска зависит от конституции этих тел, а не от свойств входящих в эти соединения элементов. Те же соединения, которые не обладают ясно выраженной окраской, отличаются весьма характерными особенностями в явлении поглощения спектров.

Общая формула продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения будет такова:



где  $p = 1, 2, 3\dots$  (по-видимому до 8);  $n = 0, 2, 4$ ;  $q = 1, 2$ ;  $M = Na, K, NH_4, Li, (Cs, Rb), Ca, Ba, (Sr), Be, Mg, Fe, Mn, Zn, H, (Ni)$ .  $Al\dots Fe, Cr, Mn, Ti, [Ce], [Y], (B), Si\dots Ti, (Zr?)$ .

В состав А входят: O, Si, (Al), Fe, Mn, Mg, H, F, Cl, (Br?), (J?), C, S, Na, K, Li, (Cs?), Rb, (Tl), (Ni).

Резко выделяются, не (встречавшиеся до сих пор в силикатах, три новых элемента – C, S и Cl.

Все эти соединения, в зависимости от характера основного ядра, величины коэффициентов  $p, n, q$  и характера А, распадаются на обособленные группы.

Их удобно классифицировать по химическому характеру каолиновых ядер. Любопытно, что в огромном большинстве случаев преобладает Ca и Na ядра. Для Mg, Fe и Mn мы относительно редко имеем эти ядра в виде растворителя изоморфной смеси. В огромном же большинстве случаев их продукты находятся в растворе. Очень характерно полное отсутствие K и Li каолиновых ядер в виде господствующего соединения в растворителе изоморфной смеси. Опыты Лемберга, Фриделя, Вейберга показали, что для этих элементов, при условиях, при которых для Ca и Na получают продукты присоединения, об-

разуются простые соли<sup>1</sup>. Соответственные феррисиликаты, манганосиликаты и даже хромосиликаты являются иногда господствующими соединениями изоморфной смеси. На этом основании эти тела можно разбить на следующие группы (см. таблицу).

Господствующие основные ядра продуктов присоединения		Название минеральных групп
I	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Гр. эпидота (+ векторные гранаты, скаполиты) <sup>1</sup>
	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Гр. нефелина <sup>2</sup> (и содалита)
	MgAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Гр. гранатов (+ карфодит, ренит)
	FeAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
	MnAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
	(Mg, Fe, Mn)Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
II	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	
	BeAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Гр. берилла
III	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	Гр. скаполита <sup>3</sup>

<sup>1</sup> См. таблицу 32.

<sup>2</sup> См. таблицу 33.

<sup>3</sup> Общая формула скаполитов собственно несколько сложнее, что увидим впоследствии (§ 292).

В геохимии земной коры эти тела играют, по-видимому, огромную роль; ибо для таких важных для биосферы элементов, как C, S, Cl, соединения этого типа являются первичной формой их выделения из магм. Только очень немногие углеродистые минералы (самородный углерод, карбиды, углеводороды, частью CO, CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>) могут быть, признаны исходными соединениями наряду с канкринитом и его аналогами. Точно так же S частью выпадает в первичном виде, в виде сульфосолей и сернистых соединений, частью в виде нозеановых или ультрамариновых тел. Наконец, для Cl мы имеем, наряду с этими телами (содалитом, дэвином, скаполитом), выделение его в сложных фосфатах и немногих галоидных соединениях. Но все же для магм; эти комплексные алюмосиликаты, содержащие C, S, Cl, играют крупную роль и их распадением образуется значительная часть разнообразных углеродистых, сернистых, сернокислых, галоидных и других соединений, с которыми на земной поверхности мы сталкиваемся на каждом шагу. Следя за историей этих поверхностных тел, мы неизбежно приходим к исходным соединениям, выделенным из магм, – к алюмосиликатам.

Для всех этих соединений чрезвычайно характерны многочисленные взаимные переходы друг в друга, в природе или искусственно в лабораториях, и образование ими одинаковых продуктов изменения. В биосфере, под влиянием явлений выветривания, они все способны давать глины, богатые каолином или из него состоящие<sup>2</sup>. Переходы этих тел друг в друга связаны большей частью с изменением группы атомов, находящихся в боковой цепи. Так на-

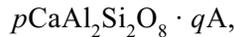
<sup>1</sup> См. гр. факелита.

<sup>2</sup> Продукты присоединения к ортосиликатам, как мы ранее видели, при своем изменении, аналогично этому, переходят в опалы и промежуточные, богатые гидроксильными группами, силикаты.

<i>p</i>	<i>q</i>	A
3	1	Ca(OH) <sub>2</sub> : эпидот, α-цоизит
3	2	Ca(OH) <sub>2</sub> : ↑ β-цоизит ↑
		H <sub>2</sub> O : ↑ ↓
3	2	CaSiO <sub>3</sub> : ↑ везувиан ← ↑
		Ca(OH, F) <sub>2</sub> : ↑
1	1	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : гроссуляр <sup>1</sup>
1	1	CaSiO <sub>3</sub> : ↑ пренит ← ↑
		H <sub>2</sub> O : ↓
1	1	CaO, CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> : мейонит
1	2	H <sub>2</sub> O : лоусонит

<sup>1</sup> Из группы гранатов

пример, для кальциевых тел рассматриваемого типа, имеющих общую химическую формулу



можно дать следующую таблицу (см. таблицу 32)<sup>1</sup>.

Подобные же таблицы можно составить и для остальных ядер.

В дальнейшем изложении мы не будем рассматривать всех минералов этой группы, рассмотрим только наиболее важные.

### Группа нефелина<sup>2</sup>

**271. Химический состав и классификация членов группы.** Общая химическая формула минералов этой группы выражается следующим образом:



В области изучения этой группы минералов имеется большой эмпирический и экспериментальный материал (работы Лемберга, Тугута, Вейберга, Горже и др.). Опытные исследования показали, что группа А весьма подвижна и может замещаться целым рядом разнообразных органических, галоидных и других соединений. Искусственно можно получить нефелиновые ядра, в боковой цепи которых будут находиться группы элементов, отвечающие щавелево-кислым ими муравьино-кислым солям, в которые будут входить Se, Te и т.п. Таким образом, совершенно ясно, что известные в настоящее время минералы этой группы представляют собою лишь весьма небольшую часть возможных соединений этого типа.

Очень характерно, что величина *p* здесь довольно велика, и мы имеем характерную конденсацию ядер (аналогично тому, что известно для органических соединений). От величины *p* зависят физические свойства этих мине-

<sup>1</sup> Чтобы не переписывать формул, даем только числовые значения коэффициентов и характер гр. А. Взаимные переходы указаны стрелками.

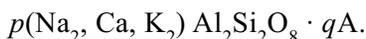
<sup>2</sup> Или гр. элеолита.

ралов. По-видимому, для отдельных минералов (например, содалита, или нефелина)  $p$  очень меняется. Надо думать, что они представляют изоморфную смесь тел с одинаковой приставкой  $A$ , но с разной величиной  $p$ .

С точки зрения кристаллографической, группа нефелина распадается на две части: на тела *гексагональной* системы и на тела *кубической системы*. Химический характер относящихся сюда минералов и некоторые их физические свойства сведены в таблице 33.

Таким образом, с химической точки зрения, для этой группы соединений характерно, с одной стороны,  $Na$  ядро, с другой, – нахождение в этих соединениях  $S$ ,  $S$  и  $Cl$ .

В состав ядра входит обычно некоторая изоморфная подмесь соответственных  $Ca$  и  $K$  ядер, т.е. более общая формула этих тел будет такова:



Содержание  $K_2O$  в нефелине довольно постоянно и колеблется в пределах 4,34%–6,68%; отношение  $Na_2O$  к  $K_2O$  приближается обычно к 5.

Обычно разные члены ряда (отличающиеся  $A$  или  $p$ ) дают в природе изоморфные смешения.

Весьма характерно отношение этих минералов к кислотам: все они легко разлагаются в минеральных кислотах и в ряде органических кислот как при нагревании, так и на холоду, причем кремневая кислота выпадает в форме геля; при разложении их в слабых кислотах (например 2%  $HCl$ ), образуются

Таблица 33

Ядро	A :	Минерал	Цвет наиболее характерный	Уд. вес	Тв.	
$pNa_2Al_2Si_2O_8$	I. Гексагональная система	$SiO_2$	Нефелин	Голубой, красный, серый и др. (большую частью светлые оттенки)	2,55–2,65	5,5–6
		$CaCO_3$	Канкриниты <sup>1</sup>	Желтый, красный, розовый	2,42–2,48	5–5,5
		$CaH_2C_2O_6$				
		$Na_2CO_3$				
		$NaHCO_3$	$\beta$ -девин	Серый	2,4–2,5	6
	$Na_2SO_4$	$\alpha$ -девин				
	II. Кубическая система	$NaCl$	Содалит	Голубой, синий, серый и др. оттенки	2,2–2,4	5,5
		$Na_2S, NaCl$	Гакманит	Красновато-фиолетовый	3,3	5
		$Na_2S, NaHS$	Ультрамарин <sup>2</sup>	Голубой, синий, серый и др. оттенки	2,38–2,42	5,5
		$Na_2SO_4$	Гаюин	» »	2,4–2,5	5–5,5
$CaSO_4$		Нозеан	Преимущественно серые оттенки	2,28–2,4	5,5	

<sup>1</sup> Может быть всегда содержит  $H_2O$  (Замбонни, 1910).

<sup>2</sup> Лазуриты.

довольно устойчивые золи кремнекислоты и  $\text{SiO}_2$  выпадает из раствора только при выпаривании (аналогия с ортосиликатами). Есть факты, указывающие на то, что при растворении нефелина в разбавленных кислотах происходит не непосредственное выделение золя кремневой кислоты, а образование алюмокремневой кислоты с отношением  $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 3$  (Н.В. Белов, 1931 г.); П.А. Волкову, при действии на нефелин более слабых кислот, например сернистой, удалось получить алюмокремневую кислоту с отношением  $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1$ , отвечающим каолиновой кислоте. Растворы угольной кислоты, при наличии некоторого давления, по-видимому, производят аналогичное разложение нефелина.

**272. Физические свойства.** Кристаллический класс этих соединений не определен вполне точно для всех членов группы, но несомненно, что они большею частью, кристаллизуются не в полногранных классах. Может быть, разные члены ряда принадлежат к разным кристаллическим классам.

*Нефелин* кристаллизуется в пирамидальном классе гексагональной системы ( $L^6$ ). В ясно образованных кристаллах нефелин встречается очень редко. Кристаллы его обычно очень мелки и имеют коротко столбчатый или пластинчатый облик, причем преобладающим развитием на них пользуются формы  $(10\bar{1}0)$  и  $(0001)$ , реже узкие грани  $(10\bar{1}1)$  и еще реже  $(11\bar{2}0)$  (всего известно 12 простых форм). По развитию форм кристаллы нефелина могут быть отнесены к бипирамидальному классу и принадлежность нефелина к классу ( $L^6$ ) установлена путем изучения фигур травления и рентгеноскопическим исследованием.

Обычно нефелин встречается в виде зерен или в виде сплошных зернистых и плотных масс. Различают две его разновидности: собственно нефелин и *элеолит*, отличающийся несколько по своему внешнему виду. Для нефелина характерно нахождение его в форме кристаллов, бесцветность или светлая окраска, может быть, относительная трудноплавкость; для элеолита характерно нахождение, главным образом, в сплошных зернистых массах, жирный блеск, большею частью цветная окраска, легкоплавкость. Отличие между нефелином и элеолитом, может быть, связано с различной величиной  $\rho$ , однако, некоторые авторы (Брегер) считают, что жирный блеск и меньшая прозрачность элеолита зависят от включений и что само по себе чистое вещество элеолита не отличается от вещества нефелина; за последние годы большинство авторов не делает различия между нефелином и элеолитом и употребляют эти названия, как синонимы.

Нефелин оптически одноосен и отрицателен;  $N_g = 1,5327-1,5467$ ;  $N_p = 1,529-1,5422$ ;  $N_g - N_p = 0,003-0,005$ .

*Содалит* (и другие минералы этого ряда) кристаллизуется в классе гексакистетраэдра кубической системы ( $3L^2, 4L^3, 6P$ ) преимущественно в форме ромбического додекаэдра (110).

**273. Условия генезиса.** Условия генезиса этих тел весьма определены и резко очерчены. Все они, с точки зрения своего генезиса, представляют *характерные магматические образования*. Они образуются исключительно:

- 1) при застывании магм;
- 2) на контактах (пневматолитического характера).

Никогда не наблюдалось образование их из водных растворов. С другой стороны, для этих соединений вообще характерны Na магмы (натровые петрографические провинции), относительно бедные Si<sup>1</sup>. Обычно, нефелины замещают в магматических породах полевые шпаты, которые являются, при образовании нефелиновых тел, в меньшем развитии<sup>2</sup>. Богатые K магмы никогда не дают соединений этого типа<sup>3</sup>, что, как мы видели, связано с неустойчивостью продуктов присоединения к K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, не получаемых и искусственно. Таким образом, образование этих тел находится в связи с валовым элементарным составом магмы. Можно обобщить эти данные и утверждать, что, при высокой t°, продукты присоединения к ядрам типа M<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, где M<sub>2</sub> = K<sub>2</sub>, Ca, Ba, неустойчивы. Более подробные особенности генезиса, этих минералов схематически представлены в таблице 34.

Таблица 34

Название	Магмы	Контакты с магмами
Нефелин	+ Плутонические и вулканические горные породы	+
Содалит <sup>4</sup>	То же	–
Канкриниты	+ Главным образом плутонические горные породы	+
Гаюин и нозеан	+ Исключительно вулканические горные породы	–
Ультрамарин	–	+
α- и β-девин	+ Вулканические горные породы	?

Нефелиновые породы разного характера (нефелиновые сиениты, нефелиновые базальты, нефелиновые базаниты, нефелиновые фонолиты и др.) очень распространены и скопляются иногда в огромных количествах (массивы Хибинских и Ловозерских тундр на Кольском полуострове, Ильменские и Вишневые горы на Урале. Лангезундфьорд в Норвегии, Гренландия и т.д.). В шлировых и дейковых выделениях иногда встречаются образования, почти сплошь состоящие из чистого нефелина (некоторые нефелиниты, уртиты – до 85% нефелина). Для нефелина чрезвычайно характерен парагенезис. Для нефелиновых сиенитов характерно отсутствие кварца; присутствуют щелочные полевые шпаты (анортоклаз, альбит, микроклинпертит), щелочные роговые обманки (арфведсонит, баркевикит и др.), щелочные пироксены (эгирин-ав-

<sup>1</sup> При более высоком процентном содержании Si в магме при тех же условиях образуются большею частью тела полевошпатовой группы.

<sup>2</sup> Поэтому эту группу минералов часто называют «группой фельдшпатидов» (полевошпатофельдшпат).

<sup>3</sup> Для этих магм, как уже раньше было указано, типично выделение лейцита.

<sup>4</sup> Содалит, аналогично нефелину, образует две разновидности. Разновидность, соответствующая элеолиту (мутная, с характерным жирным блеском и густой цветной окраской), встречается, главным образом, в древних массивных породах – большею частью в элеолитовых сиенитах, миаските, причем почти исключительно в сплошном виде. Другая разновидность, так называемый «стекловатый содалит» (аналогичная собственно нефелину), встречается обыкновенно в новейших вулканических породах в виде мелких, бесцветных, или слабо окрашенных кристалликов в содалитовых трахитах, фонолитах и т.д.

гит), эгирин; кроме того, типично присутствие разнообразных цирконовых и титановых минералов (циркон, эвдиалит, сфен, нептунит и др.), которые в пегматитовых выделениях скопляются иногда вместе с нефелином в значительных количествах; в Хибинских тундрах известно колоссальное скопление, вместе с нефелином, апатита.

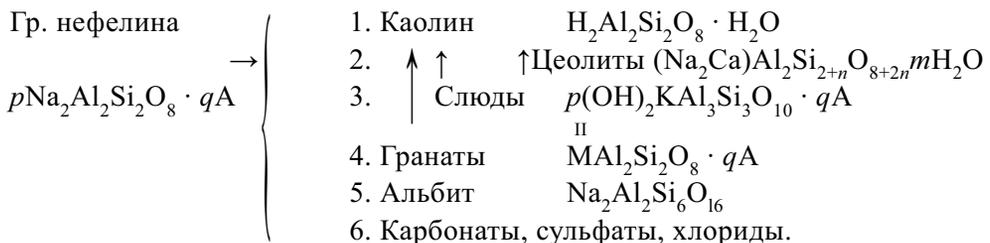
То же самое относится и к содалиту, в общем, значительно менее распространенному, чем нефелин (содалитовые сиениты, содалитовые трахиты и др.). И здесь встречаются выделения шлирового характера из чистого плотного содалита (Гренландия). Другие минералы этой группы относительно более редки, но тоже являются важной и характерной составною частью массивных пород. Известны канкринитовые сиениты, гаюиновые фonoлиты, гаюиновые базальты, гаюиновые трахиты и т.д.

Аналогично другим магматическим минералам, образование многих тел данной группы связано с пневматодитическими процессами. Например содалит образуется в магме при действии паров  $\text{Cl}$  или  $\text{NaCl}$  на ранее выделенные алюмосиликаты; нефелин и канкринит нередко встречаются в миаролитовых и других пустотах породы и т.д. Контактные выделения минералов этой группы еще теснее связаны с процессами пневматолитиза.

Несколько выделяется по способу своего образования лазурит, – он неизвестен в магматических породах и встречен в контактах известняков с гранитом (провинция Бадахшан в Афганистане, р. Слюдянка в Забайкалье и др.).

**274. Изменение.** Минералы этой группы мало устойчивы и легко подвергаются изменению, как на земной поверхности под влиянием процессов выветривания, так и под влиянием метаморфизма в более холодные фазы гидротермального процесса. На земной поверхности они до такой степени неустойчивы, что процесс распада некоторых из них (например канкринита) идет даже в музеях под влиянием воздуха.

При процессах изменения, элементы присоединения (А) отпадают и дают начало соответственным галоидным соединениям, сульфатам, карбонатам. Основное ядро также подвергается изменениям – гидратизации, замене Na другими металлами и пр. Общий характер изменения гр. нефелина может быть представлен следующей схемой:



Переход нефелина в натролит и другие цеолиты – *шпреуштейнизация нефелина* – связан с присоединением  $\text{H}_2\text{O}$  и идет иногда в больших масштабах под влиянием термальных растворов. Иногда наблюдается превращение нефелина в альбит  $(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ .

Нередко наблюдается альбитизация нефелина, происходящая под влиянием растворов, содержащих  $\text{SiO}_2$ .

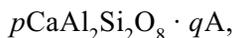
Значительно реже наблюдается превращение нефелина в калиевую слюду. Лакруа описал редкие случаи перехода нефелина в гроссуляр ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ); последний образуется вначале по трещинам, а затем полностью замещает нефелин.

Нефелиновые породы на земной поверхности сильно выветриваются – зерна нефелина мутнеют, покрываются землистым налетом и потому легко отличаются невооруженным глазом от зерен более устойчивых полевых шпатов, содержащихся в породе. Иногда выветривание нефелина идет настолько далеко, что все поверхностные зерна его нацело разлагаются и выщелачиваются, а на их месте получают углубления, вследствие чего на породе наблюдается своеобразная неровная поверхность.

**275.** В настоящее время нефелин имеет широкое применение в целом ряде отраслей промышленности. Вследствие легкой разлагаемости кислотами и большого содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (31,14–33,9%) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (12,6–17,1%), он может служить материалом для добычи окиси алюминия и соды; большое содержание в нефелине  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  и сравнительно низкая  $t^\circ$  его плавления (природный нефелин плавится при  $t^\circ$  около  $1100^\circ$ ) позволяют получать из него устойчивое стекло почти без добавки щелочей; в фарфоровой промышленности он может служить заменителем полевого шпата и т.д. Неисчерпаемые запасы нефелина в Хибинском массиве дают огромные перспективы для промышленного его использования.

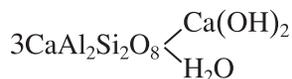
### Группа эпидота

**276. Химический состав и классификация членов группы.** Общая формула минералов этой группы выражается так:



где  $\text{A} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $p = 3$ ,  $q = 1$ .

Al может изоморфно замещаться Fe, Mn, Sr. Таким образом, эту группу соединений с химической точки зрения можно рассматривать, как продукты присоединения к  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит). Группа эта и генетически тесно связана с плагиоклазами. В эпидотах заключается иногда некоторое количество MgO и FeO, входящих, по видимому, в состав ядра<sup>1</sup>). Анализы цоизита иногда дают две частицы воды, и такие цоизиты должны быть представлены формулой



Очень может быть, что то же самое имеет место и для эпидотов, оптическое исследование которых указывает на существование среди них нескольких различных по свойствам тел.

Химический характер относящихся сюда минералов и некоторые их физические свойства сведены в таблице 35.

**277. Физические свойства.** Эпидот кристаллизуется в моноклинной системе и дает прекрасно образованные кристаллы, характеризующиеся необыкновенным богатством простых форм (до 275) и сложностью комбина-

<sup>1</sup> То же самое надо допустить и для Sr и Pb (ганкокит).

Минерал	Химический состав	Кристаллическая система	Цвет	Уд. вес	Тв.
Эпидот	$3\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	Моноклинная	Большую часть зеленый	3,25–3,50	6–7
Клиноцоизит	$3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	То же	Серый, желтый		
Пьомонтит	$3\text{Ca}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	То же	Фиолетовый	3,4	6,5
Цоизит	$3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	Ромбическая	розовый Бесцветный или светло-зеленый разных оттенков	3,25–3,36	6

ций. Кристаллы эпидота вытянуты по оси  $Y$  (ось симметрии). Грани, параллельные оси  $Y$ , обычно иштрихованы. Иногда наблюдаются двойники по (100). Спайность средняя по (001) и несовершенная по (100). Кроме кристаллов, часто соединенных в друзы, эпидот образует также шестоватые, зернистые и плотные агрегаты; нередко встречается в виде псевдоморфоз по другим минералам. Цвет эпидотов обычно весьма характерен: они окрашены, по преимуществу, в фиашково-зеленый цвет различной интенсивности (иногда почти до черного); интенсивность окраски зависит от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – чем больше  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тем темнее окраска эпидота. Очень бедные железом эпидоты, носящие название *клиноцоизита*, имеют слабую серую или желтоватую окраску. Марганцевый эпидот, носящий название *пьомонтита*, окрашен в фиолетовый или красновато-черный цвет.

В зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , у эпидотов сильно колеблются их оптические свойства. У клиноцоизита  $N_g-1,734$ ;  $N_m-1,729$ ;  $N_p-1,724$ ;  $N_g - N_p = 0,010$ ;  $2V = +85^\circ$ . У эпидотов  $N_g$  до 1,780;  $N_m$  до 1,763;  $N_p$  до 1,729;  $N_g - N_p$  до 0,51;  $2V$  от  $-68$  до  $+90^\circ$ . Эпидоты обнаруживают отчетливый плеохроизм. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в такой мере влияет на оптические свойства эпидотов, что химический состав их легко и довольно точно можно устанавливать путем определения оптических констант.

*Цоизит* кристаллизуется в бипирамидальном классе ромбической системы ( $C, 3L^2, 3P$ )<sup>1</sup>. Дает призматические кристаллы, вытянутые по оси  $Z$  и покрытые вертикальными штрихами. Спайность средняя по (010). Чаще образует шестоватые, зернистые, плотные агрегаты. Бесцветен или слабо окрашен; марганцевая разность цоизита, содержащая некоторое количество  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и носящая название *тулита*, имеет розовый или персиково-красный цвет.

В зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оптические свойства цоизита колеблются:  $N_g = 1,702-1,706$ ;  $N_m = 1,696-1,702$ ;  $N_p = 1,696-1,700$ ;  $N_g - N_p = 0,005-0,009$ ;  $2V =$  от  $+30$  до  $+60^\circ$ . В зависимости от ориентировки эллипсоида оптической упругости, выделяют две разности:  $\alpha$ -цоизит и  $\beta$ -цоизит. В  $\alpha$ -цоизите плоскость оптических осей параллельна (010), т.е. направлению

<sup>1</sup> Возможно, что он псевдоромбический.

плоскости спайности,  $Ng$  совпадает с осью  $X$ , а  $Nm$  с осью  $Y$ ; в  $\beta$ -цоизите плоскость оптических осей параллельна (001) и перпендикулярна плоскости спайности ( $Ng$  совпадает с осью  $X$ , а  $Nm$  с осью  $Z$ ).  $\alpha$ -цоизит не содержит  $Fe_2O_3$ , а  $\beta$ -цоизит содержит  $Fe_2O_3$  до 5%.

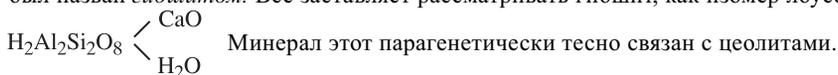
**278. Общий характер условий генезиса продуктов присоединения к Са алюмосиликатовому ядру.** Как в группе эпидота, так и вообще в продуктах присоединения к кальциевому алюмосиликатовому ядру, бросается в глаза присутствие в группе А элементов воды. Уже это обстоятельство заставляет предполагать, что условия генезиса минералов группы эпидота в общем отличны от условий генезиса минералов, являющихся продуктами присоединения к натровому алюмосиликатовому ядру (минералов группы нефелина). И действительно, *тела группы эпидота никогда не выпадают непосредственно из магм.* В отдельных случаях мы имеем лишь их выделение в пневматолитических стадиях магм (эпидот и пьмонтит) в некоторых дейках и гранитах. *Минералы эти гораздо чаще являются характерными метаморфическими и отчасти поверхностными образованиями.* Таким образом, продукты присоединения к Са ядру резко отличны от продуктов присоединения к Na алюмосиликатовому ядру. Эти последние устойчивы при высокой  $t^\circ$ ; при обычных условиях, господствующих на земной поверхности, они легко распадаются; они легко также разлагаются кислотами. Продукты же присоединения к Са алюмосиликатовому ядру, наоборот, малоустойчивы при высокой  $t^\circ$ ; при обычных условиях они весьма устойчивы и трудно разлагаются кислотами<sup>1</sup>.

**279. Условия генезиса эпидотов.** Можно выделить следующие различные случаи генезиса этих минералов в природе:

- 1) выделение при процессах метаморфизации;
- 2) выпадение из водных растворов;
- 3) образование при процессах выветривания.

1. Наиболее обычно образование минералов группы эпидота при процессах метаморфизации *под влиянием горячих водных растворов.* В этих случаях эпидоты образуются почти из всех минералов, содержащих в своем составе ядро  $CaAl_2Si_2O_8$ .

<sup>1</sup> Подобно тону, что указано для мелилит-гранатов (§ 148), в группе кальциевых ядер должны наблюдаться явления изомерии. Одним из примеров может служить одно близкое к эпидотам тело. Это очень характерный минерал метаморфических пород, частью образующийся из плагиоклазов – *лоусонит*, состава  $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$ . Он встречается в виде мельчайших призм ромбической системы, и генетически и парагенетически тесно связан с гранатами. Он обладает весьма большой прочностью своего Са-ядра, почти пассивно относится к действию минеральных кислот и вообще очень трудно выделяет, при этих реакциях Са; лишь после прокаливании легко разлагается кислотами (как анортит). Известно другое тело, эмпирическая формула которого тоже  $CaH_4Al_2Si_2O_{10}$ , т.е. целиком отвечает эмпирической формуле лоусонита. Однако, минерал этот по своим химическим функциям весьма резко отличается от лоусонита. Уже уксусная кислота разлагает это соединение с выделением Са; небольшое нагревание выделяет элементы воды; соединение вообще легко переходит в каолин. Таким образом, совершенно ясно, что мы имеем перед собою тело совершенно иного строения (элементы воды лоусонита выделяются лишь при  $t^\circ$  красного каления). Минерал этот был назван *гибшитом*. Все заставляет рассматривать гибшит, как изомер лоусонита, состава



Процесс *эпидотизации полевых шпатов* имеет весьма широкое распространение. Давно уже было замечено, что плагиоклазовые породы *зеленеют*. Долгое время не могли разобраться в причинах этого явления. Процесс этот до такой степени характерен, что такие плагиоклазовые породы получили особое название зелено-каменных пород – «грюнштейнов». В конце 60-х годов прошлого столетия, после введения микроскопа в петрографические исследования, «зеленокаменные» породы стали предметом усиленного изучения. В результате исследования оказалось, что изменение в окраске многих таких пород обуславливается переходом главной составной части их – плагиоклазов – в эпидот. При этом, изменению подвергается *только анортитовая частица*, тогда как альбитовая частица остается устойчивой. Процесс этот идет в природе в огромных размерах, причем наблюдается не только в группе плагиоклазов. Так, например, известны переходы в эпидот авгитов и роговых обманок, заключающих в изоморфной подмеси Са алюмосиликаты.

Чрезвычайно обычно образование эпидота *в контактовых зонах*. Здесь в эпидот переходят все Са алюмосиликаты каолинового строения, образовавшиеся в более ранние фазы контактового постмагматического процесса (гранаты, везувианы, скаполиты, прениты и пр.). Образование эпидота происходит в *последние, уже более холодные, фазы гидротермального процесса*. Это видно из того, что эпидот очень часто образует псевдоморфозы по вышеуказанным минералам. Процесс формирования эпидота протекает, по-видимому, в два этапа: сначала образуется псевдоморфоза по первичному минералу (наиболее часто по гранату), а затем происходит перекристаллизация и эпидот выделяется в присущих ему кристаллических образованиях. Характер и состав образующегося эпидота зависят от состава первичных минералов и, может быть, от присутствия соединений железа в метаморфизующих растворах; гроссуляр ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) дает, обычно, начало светлому эпидоту, приближающемуся по составу к клиноцоизиту; андрадит [ $\text{Ca}(\text{FeAl})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ] является материалом, для образования темного эпидота, богатого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В контактовых месторождениях иногда значительная часть граната превращается в эпидот и последний скопляется в значительных количествах, выделяясь нередко в прекрасно образованных кристаллах.

Такого же порядка явления протекают в *метасоматических жилах и срединных магматических породах*, где эпидот образуется, несомненно, из различных Са алюмосиликатов в последние фазы гидротермального процесса, под влиянием водных растворов.

Циозит образуется при тех же условиях, как и эпидот. Плагиоклазы нередко превращены в плотный циозит (так называемый *соссюрит*, представляющий собою смешение циозита с другими продуктами изменения плагиоклазов – слюдой, альбитом, цеолитами, кварцем и т.д.). Когда идет образование эпидота и когда циозита – не выяснено; по-видимому, это зависит от присутствия соединений железа в изменяющей полевые шпаты среде.

Эпидот встречается среди *кристаллических сланцев*, где образование его связано также с метаморфизацией Са алюмосиликатов.

2. Эпидот выделяется также из *горячих водных растворов* в верхних частях гидротермальных жил (кварцевых, рудных, альпийского типа), где образует нередко прекрасно образованные кристаллы, и в пустотах вулканических пород.

3. Несомненно также возможность образования эпидота под влиянием *процессов выветривания*. Некоторые случаи эпидотизации плагиоклазов и образования «зелено-каменных» пород, может быть, следует объяснить процессами этого типа.

**280. Изменение эпидотов.** В поверхностной зоне земной коры и на земной поверхности тела эти весьма устойчивы и как бы накапливаются, представляя собою почти единственные алюмосиликаты каолинового строения, устойчивые при обычных условиях  $t$  и  $p$  и при действии остальных факторов выветривания. Переход в каолин идет, по-видимому, очень трудно. Известны переходы эпидотов в хлориты, слюды, гранаты, везувианы. Отсутствие этих соединений в глубоких слоях литосферы заставляет предполагать, что в *глубинах земной коры эпидоты должны обратно* (путем метаморфизации) *переходить в плагиоклазы*. К сожалению, подтверждения этого теоретического вывода результатами опытных исследований мы не имеем.

### Группа граната

**281. Химический состав и классификация членов группы.** Общая химическая формула этой группы минералов выражается так:



где  $p = 1$ ;  $q = 1$ ;  $A =$  ортосиликат  $M_2SiO_2$ .

При этом  $M = Mg, Ca, Fe, Mn, Zn$

$R = Al, Fe, Cr, Mn, Ti, [Y], [Ce]^1 (V)$

$R = Si, Ti, (Zr)$ .

Таким образом, в этой группе мы впервые среди продуктов присоединения встречаемся с большим разнообразием химических элементов, входящих в состав основного ядра. Характерно нахождение в гранатах  $Ti$  различной функции. И для титаносодержащих тел здесь приходится допустить возможность аналогичных продуктов присоединения типа:



Гранаты обычно рассматривают как двойную ортокремневую соль двухвалентного и трехвалентного металлов и дают им общую формулу:  $R_3R_2[SiO_4]_3$ . Гранаты являются одними из немногих соединений, которые, при допущении за  $Al_2O_3$  основных свойств и за  $Al$  способности замещать водород кремневых кислот, хорошо укладываются в формулу ортосиликатов. Однако такое представление о химической конституции гранатов не может считаться

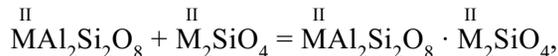
<sup>1</sup> Как было уже раньше указано, символы  $[Y]$  и  $[Ce]$  сокращенно обозначают целую группу иттриевых и церовых элементов, обыкновенно встречающихся вместе и обладающих по своим химическим функциям многими собственными чертами. В  $[Y]$  группе преобладает иттрий, в  $[Ce]$  – церий.

правильным. Как уже указывалось,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  всегда в природе обладает свойствами кислотного ангидрида и в силикатах играет одинаковую с  $\text{SiO}_2$  роль. Существование в гранатах алюмокремневого каолинового ядра с несомненностью доказывается как реакциями его образования, так и разложения:

а) гранаты образуются иногда при метаморфизации полевых шпатов, содержащих анортитовую молекулу;

б) при процессах метаморфизации гранаты, в свою очередь, переходят в алюмосиликаты каолинового строения – эпидоты, слюды, цеолиты, каолин;

в) при соответствующих условиях, гранаты легко получают путем лабораторного синтеза:



причем кристаллическая форма этих, искусственно полученных, тел вполне идентична с формой природных гранатов.

Поэтому гранаты не могут считаться простыми силикатами, производными ортокремневой кислоты, а представляют собою алюмосиликаты и должны быть отнесены к подотделу продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения.

Гранаты, в виде соединений строго определенного состава, встречаются очень редко и, в большинстве случаев, мы имеем в них изоморфные смеси, нередко очень сложные, в которых элементы изоморфного ряда Mg, Fe, Mn, Ca, Zn, а также ряда Al, Fe, Cr, Mn, Ti замещают друг друга в самых разнообразных отношениях. Поэтому число минералов этой группы, различающихся по своему химическому составу, очень велико, и их точная классификация весьма затруднительна. Существует целый ряд названий для гранатов различного химического состава, но эти названия объединяют соединения весьма колеблющегося состава и нередко одно и то же название дается различными авторами гранатам, резко отличным по своему составу.

Считаясь, главным образом, с ядром граната и учитывая в нем лишь преобладающее соединение (растворитель), можно в общих чертах наметить следующие типы гранатов:

Кальциевый алюмогранат  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  *гроссуляр*

» ферригранат  $\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  *андрадит*

» хромгранат  $\text{CaCrSi}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  *уваровит*

Магнезиальный алюмогранат  $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  *пироп*

» ферригранат  $\text{MgFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  –

Железистый алюмогранат  $\text{FeAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  *альмандин*

» ферригранат  $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  –

Марганцовый алюмогранат  $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Mn}_2\text{SiO}_4$  *спессартин*

» ферригранат  $\text{MnFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Mn}_2\text{SiO}_4$

Под именем *меланита* значитесь  $\text{TiO}_2$ , содержащий андрадит, для которого может быть дана формула  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Ti})_2\text{O}_8 \cdot (\text{Ca}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ . Под именем *ивварита* значитесь  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  содержащий гранат Fe, (Al, Ti)<sub>2</sub>(Ti, Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · Fe<sub>2</sub>(Si, Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Иттровым гранатом* называют гранат, содержащий редкие земли.

Кроме указанных выше, для гранатов существует очень большое число названий, данных различными авторами, в зависимости от колебаний химического состава, цвета, каких-либо физических особенностей граната или других случайных признаков. Необходимо отметить, что для обозначения всей группы этих минералов существует название *вениса*, которое очень распространено для гранатов на Урале.

**282. Физические свойства гранатов.** Несмотря на такое разнообразие в химическом составе гранатов, все они отличаются редким постоянством

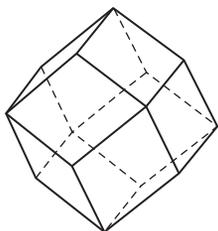


Рис. 44

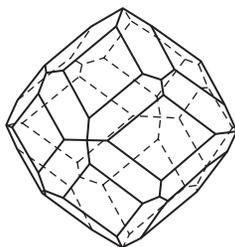


Рис. 45

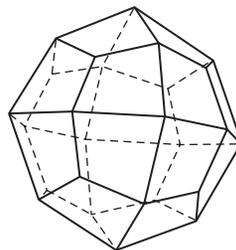


Рис. 46

своей кристаллической формы. Все гранаты кристаллизуются в полногранном классе кубической системы. Гранаты очень часто встречаются в хорошо образованных кристаллах, достигающих нередко значительной величины (до 10 см в поперечнике и более). Обычно на кристаллах граната развита лишь одна форма (110) – ромбический додекаэдр<sup>1</sup> (рис. 44) – до такой степени часто встречающаяся, что получила особое название – гранатоздр. Нередко к ней присоединяются грани формы (211), развитые, однако, в подчиненном положении (рис. 45); в некоторых случаях, однако, форма (211) получает преобладающее развитие и иногда развивается настолько значительно, что совершенно вытесняет грани (110) (рис. 46). Чрезвычайно интересно то явление, что форма (110), как господствующая, характерна, по преимуществу, для гранатов метаморфических пород, а форма (211) в самостоятельном развитии характерна для гранатов, происшедших путем выделения из магм. На кристаллах граната, помимо этих форм, иногда встречаются и некоторые другие (главным образом сорокавосмигранники), но, что особенно характерно, *на них почти никогда не встречаются простейшие формы* кубической системы – октаэдр (111) и особенно куб (100); в самостоятельном развитии эти формы для граната неизвестны. Двойники для граната чрезвычайно редки по (210). Часто гранат встречается в сплошных массах и в плотных агрегатах. Спайность у граната весьма несовершенная, обычно она даже не обнаруживается; излом раковистый или неровный.

<sup>1</sup> Чрезвычайно развитая способность к изоморфизму этих соединений, легкость синтеза, большое кристаллографическое сходство отдельных членов этого ряда между собою во многом напоминают аналогичные свойства квасцов. Чрезвычайно разнообразные квасцы кристаллизуются в октаэдрах кубической системы. Такое же постоянство формы, наряду с разнообразием химического состава, наблюдается у шпинелей – (111) кубической системы – и у блеклых руд. К числу таких тел с очень постоянной формой и весьма большим разнообразием химического состава принадлежит и рассматриваемая группа гранатов.

Цвет гранатов чрезвычайно разнообразен; встречаются гранаты от бесцветных водянопрозрачных до густочерных, переходя через все цвета, *исключая синий*. Такое разнообразие и непостоянство окраски гранатов совершенно естественно, принимая во внимание возможность содержания в них Fe, Mn и Ti в различных формах окисления, являющихся интенсивными красителями. Определение типа гранатов по их окраске в большинстве случаев является делом невозможным и обычно ведет к грубым ошибкам, Кальциевый алюмогранат, отвечающий формуле  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , бесцветен и водянопрозрачен или окрашен в чисто-белый цвет; уже небольшие подмеси других окислов придают ему разнообразную окраску – серую, зеленую, желтую, розовую; под именем *гессонита* иногда выделяют своеобразный по окраске кристаллический кальциевый алюмогранат – медово- и померанцево-желтый или гиацинтово-красный. Кальциевый ферригранат имеет весьма разнообразный цвет, но чаще встречается в зеленых тонах; наиболее чистая прозрачная разновидность его, имеющая желтовато или изумрудно-зеленый цвет, названа *демантоидом* (Урал, Сысертский завод, дер. Полдневая). Кальциевый хромгранат имеет характерный темный изумрудно-зеленый цвет. Пироп, альмандин и спессартин имеют разнообразную окраску, но преобладают красные и краснофиолетовые тона. Меланит имеет черный цвет.

Блеск гранатов стеклянный, часто жирный. Твердость большая, – 6,5–7,5; уд. вес относительно большой и колеблется в широких пределах от 3,5 до 4,3, в зависимости от состава.

Гранаты, в большинстве случаев, вполне оптически изотропны, но иногда они обнаруживают оптические аномалии и действуют на поляризованный свет. Светопреломление у гранатов сильное – показатель преломления  $N_m$  колеблется в пределах от 1,7 до 1,9, в зависимости от состава.

**283. Условия генезиса гранатов.** Хотя условия образования гранатов довольно разнообразны, их можно свести к следующим типам:

- 1) образование из магм;
- 2) образование в пегматитовых жилах;
- 3) образование среди кристаллических сланцев;
- 4) образование в контактах с магмами;
- 5) образование из водных растворов.

1. Гранаты встречаются во *многих интрузивных породах*, где они являются довольно обычным аксессуарным минералом. Они выделяются из магмы одними из первых, почему оказываются, нередко, хорошо кристаллически образованными. Чаще здесь встречаются альмандин и пироп, реже спессартин и меланит.

2. Для *гранитных пегматитов* гранат является довольно обычным минералом. Он образуется в различные фазы пегматитового процесса: в эпимагматическую фазу В (по Ферсману) выделяется альмандин в виде мелких кристалликов (211) или (110), в надкритические фазы F и G (может быть уже при наличии водных растворов) выделяется гранат, преимущественно спессартинового типа, в виде кристаллов (211), который парагенетически связан с мусковитом и кварцем.

3. В *метаморфических породах* сфера их образования приурочена к глубоким слоям этих пород. Они образуются под влиянием большого дав-

Название	Магмы	Пегматитовые жилы	Метаморфические породы	Контакты	Водные растворы
1. Гроссуляр	—	—	+	⊕	?
2. Андрадиг	—	—	+	⊕	+
3. Уваровит	—	—	?	—	+
4. Пироп	⊕	—	—	—	—
5. Альмандин	⊕	+	⊕	+	—
6. Спессартин	+	⊕	+	+	—

<sup>1</sup> Знаком ⊕ отмечены наиболее типичные и важные способы образования.

ления в областях регионального метаморфизма и встречаются среди различных гнейсов и кристаллических сланцев, иногда в весьма значительных количествах; в этих условиях наиболее обычно образование альмандина. Гранаты также часто встречаются вблизи тектонических трещин, зальбанд, где они являются не жильными минералами, а телами, образование которых связано с механической энергией сдвигов, трения, вообще с большим давлением.

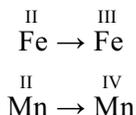
4. Образование граната в *контактных зонах под влиянием кислых интрузий* является особенно характерным. В контактах известняков с интрузиями гранитного типа очень часто происходит образование мощных, «скарновых» зон, состоящих по преимуществу из граната (главным образом, гроссуляра и андрадита). Образование граната происходит под влиянием эманаций, выделяющихся из остывающего магматического очага в *пневмато-гидротермальный этап контактного процесса*. В эндоконтактной зоне гранат образуется за счет плагиоклазов уже застывшей массивной (гибридной, обогащенной Са) породы. В экзоконтактной зоне формирование граната происходит за счет известняка под влиянием, привнося SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В зависимости от состава самого известняка и характера притекающих горячих растворов, образуется гранат того или иного состава. В этого типа месторождениях гранат встречается обычно совместно с целым рядом других контактовых минералов, среди которых можно указать диопсид, геденбергит, волластонит, сфен, везувиан, эпидот, магнетит, различные сернистые соединения и др.

5. Для гранатов типа айдрадита и уваровита есть указания на процессы образования их, идущие, при относительно *низких t и p*, из водных растворов. Однако этот способ выделения гранатов не вполне ясен. Уваровит приурочен, большею частью, к скоплениям хромистого железняка и встречается обычно, совместно с клинохлором, кеммереритом, серпентином и др.

В таблице 36 дается схема образования гранатов в различного типа месторождениях.

**284. Изменение гранатов.** Уже на основании химического состава этих тел и условий их генезиса можно сделать заключение о неустойчивости их на земной поверхности. В самом деле, многие элементы, входящие в состав гранатов, на земной поверхности легко окисляются и переходят в более

устойчивые при данных условиях формы.



Ca, Mg – сульфаты, карбонаты и пр.

Таким образом, под влиянием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}$  воздуха, соединения эти на земной поверхности подвергаются обычным процессам выветривания, переходя, подобно многим ранее рассмотренным алюмосиликатам каолинового типа, в каолин и в цеолиты.

Гранаты, образуясь при высоких температурах при процессах магматических или постмагматических, легко подвергаются *метаморфизации* при низкотемпературных фазах гидротермального процесса; как указывалось выше, они легко превращаются в эпидот, который часто образует по ним псевдоморфозы<sup>1</sup>; в более редких случаях они превращаются в слюды (обычно богатые Mg).

Однако в природе существует еще другой процесс изменения этих соединений – для гранатов, богатых Mg и  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , известен переход их в хлориты, т.е. алюмосиликаты иного строения. Этот процесс перехода гранатов в хлориты заставляет предполагать, что в некоторых гранатах (богатых Mg и  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) связь между основным ядром и группой А оказывается более сложной, чем это представляется нашей обычной формулой.

В глубинах земной коры, очевидно, нужно ожидать обратного процесса: каолин, эпидоты и т.д., при соответственных благоприятных условиях в химическом составе окружающей среды, должны переходить в гранаты. Это подтверждается в действительности, так как гранаты, как мы видели, постоянно образуются в глубинных метаморфических породах.

Практическое значение гранатов незначительно. Некоторые из них (альмандин, пироп, демантоид<sup>2</sup>) хорошо шлифуются и употребляются как драгоценный камень (однако небольшой цены). Кроме того, некоторые гранаты (главным образом альмандин из кристаллических сланцев) употребляются, благодаря своей твердости до 7,5, как абразивный материал, для выделки особой гранатовой бумаги.

### Другие минералы типа $p\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot q\text{A}$ с Ca и Mg ядром

**285.** В предыдущих параграфах мы рассмотрели продукты присоединения к алюмосиликатам типа  $p\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8q\text{A}$ . Однако этими соединениями далеко не исчерпываются минералы данного строения, встречающиеся в природе. В таблице 37 приводится химический состав и некоторые физические свойства нескольких минералов этого типа.

<sup>1</sup> Этим во многих случаях, особенно в контактовых месторождениях, объясняется их действие на поляризационный свет, что нередко приписывается их «оптической аномалии».

<sup>2</sup> Граненый демантоид желтовато-зеленого цвета в общежитии известен обычно под именем «хризолита».

Химическая формула	Название	Кристаллическая система	Тв.	Уд. вес	Цвет
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \begin{cases} \text{CaO}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	Пренит	Ромбическая	6–7	2,8–2,9	Светло-зеленый
$3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \begin{cases} \text{CaSiO}_3 \\ \text{Ca(OH)}_2 \\ \text{CaF}_2 \\ \text{CaO} \end{cases}$	Везувиан	Квадратная	6,5	3,35–3,45	Зеленый Бурый Желтый
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Лоусонит <sup>1)</sup>	Ромбическая	8,5	3,09	Бесцветный или голубоватый
$4(\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \begin{cases} \text{H}_2\text{SiO}_3 \\ \text{SiO}_2 \end{cases}$	Кордиерит	—	7–7,5	2,59–2,66	Синий, зеленый, желтый
$(\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{FeH}_2\text{OSiO}_4$	Хлорофиллит <sup>2)</sup>	—			

<sup>1)</sup> Подобно минералам гр. эпидота, никогда не выделяется из магм, представляя собою типичный минерал, образующийся из водных растворов под большим давлением.

<sup>2)</sup> Хлорофиллит является обычным продуктом изменения кордиерита. Иногда кордиерит изменен в него нацело.

Несколько подробнее мы рассмотрим пренит, везувиан и кордиерит, встречающиеся в природе довольно часто и являющиеся характерными образованиями некоторых процессов.

**286.** *Пренит* является чисто кальциевым минералом и почти никогда не содержит других двухвалентных металлов. Довольно обычно содержание в нем  $\text{FeO}_3$  (иногда до 4% и даже более), которая изоморфно замещает  $\text{AlO}_3$ . Вода выделяется только при ярко-красном калении и является, несомненно, водой конституционной.

Дает таблицеобразные или коротко-столбчатые кристаллы, которые обычно образуют веерообразные, шаровидные, гроздевидные или почковидные группы скорлуповатого сложения; встречается также в сплошном виде или в зернистых агрегатах. Блеск стеклянный, слегка перламутровый.

При высоких температурах не образуется. Генезис типично *гидротермальный*. Встречается среди различных, главным образом основных, горных пород, как продукт изменения плагиоклазов, в контактах известняков с кислыми магмами, в жилах. Пренит часто является спутником самородной меди в основных вулканических породах (парагенезис не ясен). Превращается в цеолиты, совместно с которыми нередко встречается. В глубоких зонах земной поверхности пренит неустойчив и переходит в полевые шпаты.

**287.** *Везувиан* весьма сложен по своему химическому составу и приведенную выше формулу можно рассматривать лишь как некоторую схему. Несмотря на, большое число анализов, даже эмпирическую формулу везувиана нельзя считать окончательно установленной. Анализы везувианов показыва-

ют большое разнообразие входящих в них окислов и значительные колебания в их содержании. Кроме обычных для везувианов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в них установлены: щелочи (до 1,5%),  $\text{MgO}$  (до 4,5%),  $\text{FeO}$  (обычно до 2%),  $\text{MnO}$  (до 1,5%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 4,8%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 2,5%),  $\text{TiO}_2$  (до 1,6%). Весьма характерным для везувианов является наличие в них  $\text{F}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Содержание  $\text{F}$  достигает в некоторых случаях 2%, но есть везувианы, вовсе не содержащие  $\text{F}$  [он заменен в них  $(\text{OH})$ ].  $\text{B}_2\text{O}_3$  в небольших количествах находится почти во всех везувианах, но иногда его содержание доходит до 10%. Некоторые анализы указывают на содержание в везувиане  $\text{CO}_2$ . Наконец, в 1930 г. Паллах и Бауер опубликовали анализ везувиана с 9,20%  $\text{BeO}$ . Помимо большого разнообразия в составе, трудность точного анализа усугубляется еще тем обстоятельством, что везувиан совершенно не разлагается кислотами, а, будучи прокален или сплавлен с содой, теряет  $\text{F}$ , который летит в виде какого-то неустановленного соединения ( $\text{AlF}_3$  или  $\text{SiF}_4$ ?). Поэтому в настоящее время трудно говорить с уверенностью не только о химической конституции везувиана, но и об его эмпирической формуле. Судя по реакциям образования и изменения его, можно с большой долей вероятности предполагать, что он представляет собою продукт присоединения к алюмосиликату каолинового строения и ближе всего стоит к гранатам (за полиморфную разность которых его прежде считали), но группа  $A$  в нем более разнообразна и сложна. При таком предположении его формула, в общем виде, может быть представлена так:



где  $\overset{\text{II}}{\text{M}} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Be}(\text{Na}_2, \text{K}_2),$

$\overset{\text{III}}{\text{R}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{B},$

$\overset{\text{VI}}{\text{R}} = \text{Si}, \text{Ti},$

$\text{F}$  и  $(\text{OH})$  находятся, может быть, в группе  $A$ .

Наличие в везувианах  $\text{B}_2\text{O}_3$ , и притом иногда в значительном количестве, сближает их с группой алюмоборосиликатов (см. ниже).

Везувиан кристаллизуется в полногранном классе квадратной системы ( $C, L^4, 4L^2, 5P$ ) и очень часто встречается, в хорошо образованных кристаллах, иногда с большим числом простых форм (их известно больше 50).

Цвет везувиана зеленый, желтый, бурый разных оттенков, очень редко голубой, красный и почти черный. *Хромовый везувиан* имеет темный изумрудно-зеленый цвет, аналогичный с цветом уваровита. Под именем *вилуита* известен везувиан с р. Вилия в Якутской области, отличающийся своими крупными кристаллами и содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 4,14%.

Путем непосредственной кристаллизации из магм, везувиан никогда не образуется. Его генезис связан с интрузиями кислых магм и приурочен к границе пневматолитического и гидротермального этапов постмагматического процесса. Везувиан довольно часто встречается в *контактах известняков с гранитами*, где он парагенетически связан с гранатом, диопсидом, волластонитом и другими контактовыми минералами (Ахматовская и Шишимская копи на ю. Урале, Монте-Сомма, Фругорд в Финляндии и др.).

Не менее часто везувиан встречается *среди серпентинитовых пород*, образуя вместе с гроссуляром некрупные штокообразные тела. Выделение здесь везувиана и гроссуляра произошло, по-видимому, за счет габброидных отщеплений ультраосновной магмы. При серпентинизации ультраосновных оливиновых и пироксеновых пород, под влиянием выделений из более молодой гранитной интрузии, габбровые отщепления также метаморфизуются и дают за счет своих плагиоклазов гранато-везувиановые породы. При наличии в эманациях F и B совместно с гроссуляром выделяется и везувиан; при отсутствии этих элементов, выделяется только гроссуляр, распространенный в этих условиях чаще и в больших количествах, нежели везувиан. Такого типа месторождения везувиана широко распространены среди серпентинитовых массивов, как у нас на Урале (асбестовые копи, окр. Миаса, дер. Поляковка и др.), так и за границей (Румынские Альпы, Канада и др.).

Хромовый везувиан, аналогично уваровиту, приурочен к скоплениям хромистого железняка, в трещинах которого он обычно и выделяется. По-видимому, образование его здесь происходит при более низких  $t$  и  $p$ , чем в месторождениях везувиана другого типа. Возможно, что в этом случае он, как и уваровит, выделяется из водных растворов.

Везувианы являются минералами довольно устойчивыми, однако, известны случаи превращения их, аналогично гранатам, в эпидоты, которые иногда образуют по ним псевдоморфозы.

**288. Кордиерит** представляет редкий случай Mg и Fe – ядер каолинового строения (аналогично *Mg* и *Fe* гранатам). Хорошо образованные кристаллы редки. Обладает сильно развитым плеохроизмом (*дихроит*).

Кордиерит наблюдается в изверженных породах (кордиеритовый гранит, кордиеритовый норит, кордиеритовый андезит и др.). Нередок в гранитных пегматитах, где сопровождается минералами гр. силлиманита; образуется в высокотемпературные фазы (C и D) пегматитового процесса.

Иногда встречается в контактовых роговиках, происшедших из кварцевого филлита в контакте с изверженными породами (тоналитами). Некоторые контактовые породы заключают до 30% кордиерита.

Наконец, известны случаи нахождения кордиерита в кристаллически слоистых горных породах (кордиеритовый гнейс, некоторые кристаллические сланцы). Все перечисленные случаи указывают, что кордиерит образуется при высоких температурах или высоких давлениях.

### Группа берилла

**289. Химический состав и классификация членов группы.** Общая химическая формула членов этой группы выражается следующим образом:

$$p\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot q\text{A},$$

где  $p = 1$ ;  $q = 2$ ;  $\text{A} = \begin{cases} \text{BeSiO}_3, \text{BeH}_2\text{SiO}_4, \text{CaSiO}_3, \\ \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Li}_2\text{SiO}_3, \text{Cs}_2\text{SiO}_3, \text{Rb}_2\text{SiO}_3. \end{cases}$

Таким образом, группу берилла составляют продукты присоединения силикатовых групп к бериллиевой соли алюмокремневой кислоты, аналогичной пирофиллиту.

Бериллы можно рассматривать как изоморфную смесь следующих, наиболее индивидуализированных, по своему химическому составу, алюмосиликатов:

I. $2\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BeSiO}_3 \\ \text{BeSiO}_3 \\ \text{BeSiO}_3 \\ \text{BeH}_2\text{SiO}_4 \end{array} \right.$	<i>Аквамарин</i> , не содержит щелочей
II. $\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BeH}_2\text{SiO}_4 \\ \text{CsSiO}_3 \end{array} \right.$	<i>Воробьевит</i> , содержит Cs
III. $\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BeH}_2\text{SiO}_4 \\ \text{Li}_2\text{SiO}_3 \end{array} \right.$	Литиевый берилл, содержит Li, не содержит Cs
IV. $\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BeH}_2\text{SiO}_4 \\ \text{Na}_2\text{SiO}_3 \end{array} \right.$	Натровый берилл, содержит Na, не содержит Li и Cs
V. $\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BeH}_2\text{SiO}_4 \\ \text{Ca}_2\text{SO}_3 \end{array} \right.$	

В минералах этой группы сосредоточена главная масса Be земной коры. Необходимо заметить, что Be отнюдь не является редким элементом, как это обычно принято думать. Be является элементом более распространенным, чем Pb, Zn, Cu и т.д. Процентное содержание его в земной коре = 0,00x%, где x вероятно > 5. Бериллий, как элемент, встречается в природе в первичных соединениях частью в минералах группы берилла, частью в силикатах (фенакит –  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), алюминатах (хризо-берилл –  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), цирконосиликатах, иттриосиликатах и т.д. Главная его масса сосредоточена в гр. берилла. Аналитические методы открытия его были крайне несовершенны<sup>1</sup>. Be при анализах, обыкновенно, осаждался вместе с Al, частично он попадал к Mg и Si. Характерных качественных цветных реакций нет. Поэтому при анализе многих минералов наличие Be несомненно пропускалось и можно думать, что в дальнейшем, при усовершенствовании методов открытия и определения Be, он будет обнаружен в большем круге минералов, чем это мы имели до последнего времени. За последние годы, благодаря усовершенствованию методов определения Be, он уже открыт в некоторых минералах (везувиан, нефелин).

В бериллах, кроме окислов, указанных в формулах, анализами обнаруживается иногда некоторое количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 3%) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые, вероятно, изоморфно замещают  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; кроме того, в них довольно часто присутствуют в небольших количествах MgO.

**290. Физические свойства.** Минералы группы берилла кристаллизуются в полногранном классе гексагональной системы (C,  $L^6$ ,  $6L^2$ ,  $7P$ ). Встречаются обыкновенно в превосходно образованных кристаллах, вытянутых по вертикальной оси и имеющих столбчатый облик. Иногда они достигают очень больших размеров; так, известны кристаллы до 1,5 м в длину. Преобладающим развитием на кристаллах пользуются формы (10 $\bar{1}$ 0) и (0001); к ним нередко присоединяются (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) и (11 $\bar{2}$ 1). Другие формы на берилле встречаются реже (всего их известно до 40). Воробьевиты и бериллы, бога-

<sup>1</sup> В подобном положении мы находимся и с Zr.

тые рубидием, дают более пластинчатые формы. Двойников на бериллах не наблюдается. Спайность не ясная по (0001) и (10 $\bar{1}$ 0).

Минералы этой группы, подобно другим продуктам присоединения, обладают, большей частью, резко выраженной окраской. По цвету различают: обыкновенные *бериллы* (желтые), *аквамарины* (голубовато-зеленые), *воробьевиты* (розовые), *изумруды* (изумрудно-зеленые – от наличия Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Тв. 7,5–8; уд. вес 2,68–2,73; оптически одноосен, отрицателен;  $N_o = 1,568–1,602$ ;  $N_e = 1,564–1,595$ ;  $N_o–N_e = 0,004–0,008$ .

**291. Условия генезиса бериллов и их изменения.** Тела эти являются характерными *эпимагматическими* и *пневматолитическими* минералами. Выкристаллизовываются, главным образом, в *связи с кислыми магмами* (последние стадии застывания), выделяясь в шлирах, пегматитовых жилах, контактах. Известны также в метаморфических породах<sup>1</sup>. Встречаются в форме вросших кристаллов в гранитах, гнейсах, слюдяном и тальковом сланце, откуда часто попадают в россыпи.

Особенно характерны и многочисленны случаи образования бериллов в *гранитных пегматитах*; именно в месторождениях этого типа встречены наилучше образованные кристаллы берилла, а также наиболее значительные количества его. В гранитных пегматитах бериллы образуются в различные фазы пегматитового процесса и их состав и характер зависят от времени выделения. Поэтому бериллы принадлежат к весьма характерным «типоморфным» минералам гранитных пегматитовых жил. В эпимагматический этап пегматитового процесса в фазы В и С (по А.Е. Ферсману) выделяется, хотя и очень редко, синий берилл. Главная масса бериллов выделяется в пневматолитический этап пегматитового процесса. В фазу D и, отчасти, в фазу E выделяется желтый, золотистый, иногда бурый берилл. Фаза E является главной областью, выделения берилла – голубовато-зеленого аквамарина; постепенно, по мере понижения температуры, окраска аквамарина бледнеет и к фазе F он переходит в совершенно бесцветный берилл. В фазу F образуется белый берилл с некоторым накоплением щелочей (Na<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O) и, наконец, в фазу G, уже на границе гидротермального этапа и несомненно в присутствии водных растворов, выделяется розовый воробьевит с большим содержанием Cs<sub>2</sub>O и Li<sub>2</sub>O.

Обыкновенные бериллы наблюдаются довольно часто (во многих, местностях Урала, на Алтае, в восточной Сибири и в целом ряде других стран). Прозрачные бериллы (благородные) известны на Урале (окрестности с. Мурзинки и др.), в восточной Сибири, в Бразилии, во многих пунктах С. Америки и т.д. Лучшие месторождения изумрудов находятся в Ю. Америке (в Колумбии), в южной Африке, и у нас на Урале (в Свердловском округе, по берегам р. Токовой). Месторождения изумрудов приурочены к контактовым зонам гранитов (мигматические пегматиты); в Изумрудных коях на Урале изумруд встречается, главным образом, среди слюдяных сланцев, на контакте их с гранитными пегматитами, и сопровождается бериллом, хризобериллом, фенакитом, апатитом, флюоритом и др.

<sup>1</sup> По-видимому, в большинстве случаев эти месторождения вторичного характера, явившиеся результатом метаморфизации месторождений ранее указанных типов.

При более низких температурах (как при процессах метаморфизации, так и при выветривании), бериллы медленно переходят в калиевые слюды и в алюмокремневые гидраты каолинового строения. В виде каких соединений уходит при этих процессах Ве, что с ним далее происходит – мы не знаем. Вообще дальнейшая судьба Ве нам неизвестна<sup>1</sup>.

Благородные бериллы принадлежат к числу драгоценных камней, причем изумруд является драгоценным камнем 1-го класса. Ве приобретает за последние годы очень большое значение во многих отраслях промышленности; так, например, он входит в состав многих так называемых «легких сплавов». Единственной пока рудой на Ве является берилл.

### Группа скаполита

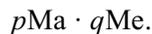
**292. Химический состав и классификация членов группы.** Весьма распространенная и важная группа скаполита генетически тесно связана с полевыми шпатами. Еще в 1883 г. Чермак дал теорию строения минералов этой группы, которая в общих своих положениях остается в силе и в настоящее время. По теории Чермака, тела эти можно рассматривать, как продукты присоединения к альбитовой и анортитовой частицам. Аналогично тому, как группа плагиоклазов является изоморфной смесью альбита и анортита, и общая химическая формула плагиоклазов выражается:



так точно и минералы группы скаполита являются, по Чермаку, изоморфной смесью двух аналогичных плагиоклазам соединений<sup>2</sup>:



и общая формула скаполитов выразится, следовательно, как



Наличие в ядре мариалита и мейонита альбитовой и анортитовой частиц не вызывает сомнений и подтверждено всеми последующими работами. Но состав группы А как в мариалите, так и в мейоните, оказался более разнообразным и несколько иным. В мариалите в боковой цепи установлено наличие не только NaCl, но также Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; в боковой цепи мейонита

<sup>1</sup> Может быть частью он переходит в силикаты, так например известны случаи образования за счет берилла берtrandита – 2Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O.

<sup>2</sup> Чермак придавал этим компонентам иное химическое толкование, считая их простыми силикатами. Из доказательств, говорящих в пользу приведенной общей формулы скаполитов, укажем на следующие:

1. Параллельно увеличению Na в скаполитах относительное, процентное содержание Si возрастает; параллельно увеличению Ca в скаполитах относительное процентное содержание Si уменьшается.

2. Образование скаполитов из плагиоклазов, имеющих весьма близкую формулу  $pNa_2Al_2Si_6O_{16} \cdot qCaAl_2Si_2O_8$ .

3. Переход их в альбит, эпидоты, слюды, цеолиты указывает на существование в скаполитах каолинового ядра.

4. Типичная окраска этих соединений, зависящая только от их структуры, указывает на принадлежность этих минералов к продуктам присоединения.

установлено наличие  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , тогда как существование  $\text{CaO}$  у многих возбуждает сомнение.

Таким образом, скаполиты представляют собою изоморфные смеси следующих компонентов:

- 1) хлоридмариалит –  $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{NaCl}$
- 2) сульфатмариалит –  $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 3) карбонатмариалит –  $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
- 4) карбонатмейонит –  $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$
- 5) сульфатмейонит –  $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSO}_4$ ,

к которым, может быть, присоединяются также:

- 6) оксидмариалит –  $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{Na}_2\text{O}$
- 7) оксидмейонит –  $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$ .

В смесях чаще преобладают хлоридмариалит и карбонатмейонит.

Химические анализы почти всегда устанавливают в скаполитах наличие воды и притом нередко в довольно значительных количествах (до 3–4%), почему существовало мнение, что в некоторых случаях элементы воды также входят в состав гр. А. Однако детальное изучение химического состава и строения скаполитов (Госснер и Брюккль 1928 г.) показало, что вода в скаполите не входит в его конституцию и частично должна быть отнесена к примесям, находящимся в скаполите, отчасти должна быть принята за межмолекулярную, что хорошо объясняется малой плотностью молекулярной решетки скаполитов.

Скаполиты, являясь изоморфными смесями Ма и Ме, дают, аналогично плагиоклазам, один непрерывный (ряд, от Ма до Ме, однако необходимо отметить, что кислые скаполиты, т.е. скаполиты, очень богатые мариалитовой частицей, встречаются в природе значительно реже<sup>1</sup>).

Различным членам ряда скаполитов нередко давали особые названия и таких названий в литературе существует довольно большое число. Однако это (вряд ли целесообразно и в последнее время для скаполитов стали употреблять такую же классификацию, какая была предложена Е.С. Федоровым для плагиоклазов, т.е. обозначают номером, который соответствует процентному содержанию в смеси мейонита (так скаполит № 50 содержит 50% Ма и 50% Ме, № 30 – 70% Ма и 30% Ме и т.д.).

**293. Физические свойства.** Скаполиты кристаллизуются в квадратной системе ( $C$ ,  $L^4$ ,  $P$ ), и образуют кристаллы, вытянутые по оси  $Z$  и имеющие призматический облик. Чаще скаполиты встречаются в сплошных плотных массах и в зернистых агрегатах, нередко они образуют псевдоморфозы по плагиоклазам. Спайность выражена по плоскостям призм, причем по (100) она более совершенна, чем по (110). Блеск стеклянный, иногда слегка жирный. Цвет скаполитов довольно разнообразен, иногда они бесцветны, но чаще окрашены в белый, серый, зеленый, голубой, желтый цвет; иногда они окрашены в розовый цвет, но эта окраска связана с их вторичными изменениями. Тв. 5–6.

Скаполиты являются изоморфными смесями Ма и Ме и потому физические свойства их аддитивны и колеблются в зависимости от химического состава. Уд. вес Ма = 2,540, Ме = 2,764; все промежуточные члены ряда имеют

<sup>1</sup> Это вероятно объясняется большей устойчивостью адьбитовой частицы.

уд. вес, промежуточный между этими крайними числами. Так же значительно и закономерно, колеблются и оптические свойства скаполитов. Мариалит – оптически отрицателен,  $N_o = 1,539-1,546$ ;  $N_e = 1,537-1,540$ ;  $N_o-N_e = 0,005$ ; мейонит – оптически отрицателен,  $N_o = 1,59-1,61$ ;  $N_e = 1,56-1,57$ ;  $N_o-N_e = 0,035-0,040$ .

**294. Условия генезиса скаполитов и их изменение.** Скаполиты являются, главным образом, *продуктом метаморфизации плагиоклазов* горячими водными растворами, содержащими  $Cl$ ,  $SO_3$  и  $CO_2$  в высокотемпературные фазы гидротермальных процессов, связанных с кислыми интрузиями. Они встречаются в контактах, в пегматитовых жилах, среди основных плагиоклазовых пород и в кристаллических сланцах.

Наиболее характерно образование скаполита в *контактах известняков* с кислыми интрузивными породами. Здесь нередко встречаются мощные эндоконтактовые зоны, в которых плагиоклазы в значительной мере *скаполитизированы*. Скаполитизация плагиоклазов протекает здесь на границе пневматолитического и гидротермального этапов постмагматического процесса, под влиянием привноса  $Cl$ ,  $SO_3$  и  $CO_2$  из глубин магматического очага в уже застывшие краевые контактовые зоны интрузива, сложенные гибридными породами, богатыми  $Ca$ ; здесь нередко наблюдается образование псевдоморфоз скаполита по плагиоклазу. Скаполит наблюдается иногда и в экзоконтактовой зоне среди зернистых известняков, вблизи непосредственного контакта; образование его здесь наиболее просто объяснить кристаллизацией из растворов.

Для *гранитных пегматитов* скаполиты считаются очень редкими минералами, и образование их здесь приурочивают опять-таки к контактам с карбонатными породами.

Однако известны случаи превращения плагиоклаза, слагающего тело пегматитовой жилы, в скаполит под влиянием горячих растворов в начальные моменты гидротермального этапа пегматитового процесса. Редкость нахождения скаполита в гранитных пегматитах чистой линии объясняется, может быть, не редкостью его образования здесь, а, как увидим ниже, малой устойчивостью при более низкотемпературных фазах гидротермального этапа.

Скаполит встречается иногда в *изверженных горных породах*, преимущественно, из группы габбро, где он замещает плагиоклаз. Здесь также образование его связано с постмагматическими процессами и происходит под влиянием летучих составных частей магм и горячих растворов.

Наконец, скаполиты часто встречаются в *гнейсах и кристаллических сланцах*, являясь и здесь продуктом изменения плагиоклазов.

Скаполиты являются минералами *мало устойчивыми* и очень часто, уже в более холодные фазы гидротермального процесса, подвергаются изменению. При этом, мейонитовая частица превращается во вторичную слюду (серицит) или эпидот (цоизит), а мариалитовая частица теряет группу А и превращается в альбит, который часто образует псевдоморфозы по скаполиту (при этом происходит обычно, его порозование). Таким образом, в данном случае мы опять встречаемся с *чрезвычайной устойчивостью альбитовой частицы*. Кроме того, скаполиты нередко переходят в цеолиты. Наконец, иногда из скаполита образуется каолин, который является конечным продуктом разложения скаполитов.

## Цеолиты

**295. Введение. Сравнительный образ различных типов нахождения воды в минералах.** Цеолиты являются алюмосиликатами каолинового строения, общая формула которых может быть выражена так:

$$pA + qB,$$

где А – алюмосиликат; В – вода цеолитного характера.

Таким образом, цеолиты состоят из двух частей. Первая часть неподвижна, при анализах дает вполне точные процентные отношения; это – ядро цеолитов, представляющее собою тот или иной алюмосиликат– чистую соль или изоморфную смесь. Вторая часть (В) является подвижной и при анализах не дает устойчивых чисел. В природе эта часть, главным образом, состоит из воды. Отношение  $p/q$ , в зависимости от изменения условий окружающей среды и формы нахождения цеолита, постоянно меняется; так например, точно взвесить цеолит в порошке почти невозможно. Все известные нам факты ясно указывают на принадлежность цеолитов к *диссоциационным системам*.

Характер «цеолитной воды» [ $qB$  в формуле, или  $qH_2O$  – подвижная часть минерала] весьма своеобразен. Для того, чтобы резче оттенить ее свойства, мы вкратце остановимся на рассмотрении различных типов нахождения воды в минералах.

Мы здесь имеем 4 резко выраженных типа:

- 1) конституционная вода
  - 2) кристаллизационная вода,
  - 3) цеолитная вода,
  - 4) гигроскопическая вода.
- } гидратная вода<sup>1</sup>.

Есть чисто внешние признаки, которые позволяют в большинстве случаев легко ориентироваться в том или ином характере воды. Наиболее простым и типичным является отношение этих видов воды к нагреванию.

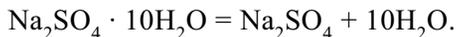
1. *Конституционная вода* выделяется из соединения после того, как другие виды воды, находящиеся в соединении, уже выделились. Она выделяется *при определенной температуре*, причем на кривой нагревания обыкновенно получается более или менее значительная *эндотермическая остановка*. При ее выделении соединение *распадается*. Эта вода иногда обозначается в формулах в виде гидроксильных групп (ОН). Примером нахождения такого рода воды может служить пирофиллит:



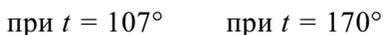
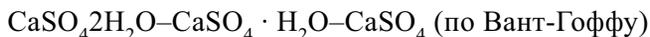
2. *Кристаллизационная вода* выделяется из соединения при сравнительно более низкой температуре. Соединение при этом *не разрушается*. Отношение количества этой воды к количеству вещества, с которым эта вода соединена, есть величина постоянная и характерная для данного соединения (то же относится и к воде конституционной). Чрезвычайно характерно, что вода эта начинает выделяться *при определенной температуре*, но ее выделение при

<sup>1</sup> Н конституционной воды в некоторых случаях (кислоты, кислые соли) может замещаться металлом, причем образуются, как известно, соли. Н других типов воды (кристаллизационной и пр.) никогда не может замещаться металлом.

нагревании идет скачками, Примером соединений с кристаллизационной водой может служить  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , который распадается по уравнению:



В некоторых соединениях, содержащих кристаллизационную воду, мы замечаем, обыкновенно, что не все молекулы кристаллизационной воды удаляются из соединения при одной и той же температуре. Примером могут служить гипс и медный купорос. Удаление воды, при нагревании, из этих соединений можно представить следующей схемой:



При этом, в отличие от воды конституционной, при полном удалении воды кристаллизационной из соединения, ядро последнего не разрушается; однако полное удаление воды заметно отражается на многих физических и химических свойствах взятого тела. Резкого разграничения между водою конституционной и водою кристаллизационной, по-видимому не существует. Поэтому оба эти типа воды называют общим именем – водою гидратной<sup>1</sup>. График выделения такой гидратной воды из соединения представляет *ломаную линию*.

3. Между водою *цеолитной* и *гигроскопической* существуют также *переходы*. Однако между ними все-таки можно провести резкую границу. Вода цеолитная и гигроскопическая выделяется из соединения *пропорционально* повышению температуры. Графиком этого процесса служит *прямая линия*, наклоненная под некоторым углом к оси абсцисс<sup>2</sup>.

Но далее, между этими последними типами, воды уже оказывается различие. Цеолитная вода входит внутрь молекулы данного соединения и все физические свойства тела, например оптические, находятся *в тесной зависимости от количества этой воды*. Так например, по мере повышения  $t^\circ$ , следовательно, по мере выделения цеолитной воды, показатель преломления меняется, хотя тело остается прозрачным и однородным; кристаллическая ячейка меняет размеры и даже форму (изменяется кристаллическая система). Все это указывает на то, что элементы цеолитной воды проникают внутрь молекулы соединения. Это – вода как бы *растворенная* в данном теле. В цеолитах мы имеем дело с особым типом *раствора воды в алюмосиликатах*<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Для конституционной воды допустимо нахождение не только оксигрупп (НО), но и водородных атомов, не связанных с кислородом в кристаллохимических структурах. В кристаллизационной воде допустимо нахождение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в лабильной связи. Оксигруппы могут иметь разный химический характер.

<sup>2</sup> Если на оси абсцисс отмечать  $t^\circ$ , а а оси ординат – количество выделившейся воды. По-видимому, процесс иногда может быть и более сложным; графиком его в этих случаях является *непрерывная кривая*.

<sup>3</sup> Этот «раствор» отличается тем, что отношение  $p/q$  для  $p\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{A}$  (где А – алюмосиликат) есть простое, постоянное число, однако изменчивое (в узких пределах) с температурой и влажностью.

*Гигроскопическая вода* – вода прилипания, смачивания, вода, захваченная под влиянием *поверхностных сил* твердого соединения, а не сил химического сродства. Характер этой воды во многом иной. Выделяется она нацело, обыкновенно при  $t^\circ$  не выше  $100^\circ$ ; физические свойства чистого соединения при удалении такой воды не меняются, или слабо меняются. Ее количество зависит от поверхности, сообщаемой с водой или атмосферой, содержащей водяные пары. Однако было бы ошибочно думать, что эта вода совершенно не имеет химического характера: от порошковатых и землистых, богатых гигроскопической водой, тел есть все переходы в коллоиды или близкие к ним тела, богатые водой, – гидрогели и тидрозоды. Несомненно, что процесс поглощения гигроскопической воды коллоидальными массами, минералами почв, присутствие ее в морских глинах и т.д. имеет уже явно химический характер. Развитие коллоидной химии открыло нам многие любопытные свойства таких соединений, имеющие большое значение для понимания минеральных процессов земной коры.

**296. Характерные особенности цеолитной воды.** Характерные особенности воды цеолитов, были открыты Дамуром (1858 г.) и правильно развиты в работах Фрезениуса и Фридендера (1890). Позже Малляр дал эффектные опыты, указавшие на тесную связь этой воды с молекулой, на изменение многих физических свойств соединения с удалением такой воды<sup>1</sup>. В 90-х годах другой французский ученый – Фридель – вновь обратил внимание ученых на характер воды цеолитов и в ряде любопытных опытов выяснил характер цеолитов, как твердых растворов воды в алюмосиликатах, находящихся в состоянии, аналогичном диссоциации. Вследствие этого, отношение  $p/q$ , при нагревании или уменьшении газового давления (в «безвоздушной» среде), не является постоянным. Постоянство этого отношения для обычных на земной поверхности  $t$  и  $p$  может быть принято лишь с большими оговорками. Для кристаллических цеолитов оно обыкновенно при этом близко к простому целому числу.

Если осторожным нагреванием удалит из цеолита всю воду, но не нагревать его до очень высокой  $t^\circ$ , то *ядро цеолита не разрушается*. Такой обезвоженный цеолит в атмосфере паров  $H_2O$  снова *вбирает в себя всю воду*; если же воды нет, то поглощает взамен ее газы воздуха (O, N). Помещенный в атмосферу Cl, Br, окислов N и т.д., он поглощает Cl, Br, окислы N и т.д.; при этом меняет свой цвет – становится зеленоватым от Cl, бурым от Br и т.д.; вместе с тем меняются оптические и другие кристаллические свойства. Если обезвоженный цеолит поместить в спирт, серный эфир, сероуглерод и т.д., он вбирает в себя и эти вещества. Легко поглощает различные красящие вещества, принимая при этом соответствующую окраску. Опыты Гранжана указали, что некоторые цеолиты: могут поглощать и более тяжелые пары ртути, хлористой ртути и т.д., оставаясь вполне однородным телом и соответственным образом меняя свои свойства.

Однако если цеолит при его обезвоживании *перегреть* (разрушить химическое строение самого ядра соединения), то способность его снова, при

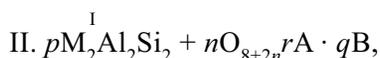
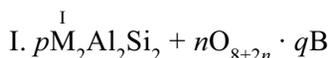
<sup>1</sup> Так например, он брал пластинку, выточенную из однородного кристалла цеолита, и нагревал ее. При этом, пропорционально повышению  $t^\circ$  выделялись элементы воды, уменьшался ее вес, но пластинка оставалась совершенно прозрачной. Однако в поляризационном микроскопе можно было видеть, что форма оптического эллипсоида, положение оптических осей и пр. меняются, находясь в теснейшей связи с удалением или обратным поглощением воды данной цеолитной пластинкой.

соответственных условиях поглощать  $\text{H}_2\text{O}$  или другие вещества, уже теряется. В природе обыкновенно подвижная часть В является водой.

Таким образом, цеолиты являются растворами газон или жидкостей, главным образом воды, в твердом алюмосиликате, который сам является или простою солью, или твердым раствором (изоморфною смесью). Количество воды и других растворенных тел находится в тесной зависимости от содержания тех же (или аналогичных) тел в окружающем пространстве. Поэтому состав цеолитов вечно меняется и зависит, например, от упругости паров воды в окружающей среде. Тот же минерал цеолит во влажном или сухом климате меняет свой состав, в воде он иной, чем в воздухе и т.д. Однако эти изменения не происходят одинаково резко при всяких условиях.

Цеолиты отличаются от обычных твердых растворов тем, что связь между растворенным телом и твердым растворителем меняется особенно резко при относительно высокой температуре – многие цеолиты мало теряют воды при низкой температуре и лишь при  $200\text{--}300^\circ$  начинает проявляться резкий цеолитный характер воды. Но эта разница количественная, а не качественная.

**297. Химический состав цеолитов и их классификация.** С химической точки зрения цеолиты, по характеру алюмосиликатового ядра, резко распадаются на две части:



где  $n = 0, 2, 4$ ;  $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{A}$  – какое-то кремнеземистое тело, может быть,  $\text{SiO}_2$ ;  $p = 1$ ;

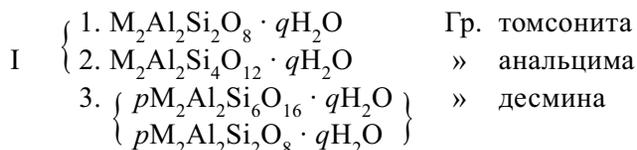
$$\text{M} = \begin{cases} \text{Na, K, XH}_4, (\text{Rb, Cs, Li}) \\ \text{Ca, Ba, Sr, (Mg, Fe)}. \end{cases}$$

Таким образом, для цеолитов характерно:

- 1) почти полное отсутствие в их составе Fe и других тяжелых металлов;
- 2) почти полное отсутствие металлов изоморфного ряда Mg. В то же самое время и такие элемента, как Ti, Zr и пр., не входят в цеолит.

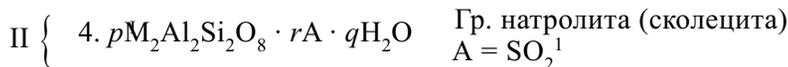
Ядро цеолитов состоит как из простой соли каолинового строения, так иногда и из изоморфной смеси этих солей. Ядро это почти всегда легко разлагается кислотами с выделением студнеобразной (иногда дают со слабыми кислотами гидрозоль) или порошкообразной кремневой кислоты.

К цеолитам относится несколько десятков минералов, отличающихся между собою различными M и коэффициентами  $p$ ,  $q$  и  $r$ . Можно разделить их на группы по характеру той кислоты, солью которой является ядро цеолита. Это будут:



Таким образом, первая группа отвечает группе факелита, вторая – группе лейцита; группы десмина и шабазита аналогичны полевым шпатам являясь

как бы соответственными солями с цеолитной водой. Отдельно должна быть поставлена группа цеолитов, аналогичная группе нефелина:



К каждой группе относится много минералов в зависимости: 1) от характера М и 2) от величины  $q$ . Из главных и наиболее изученных цеолитов можно отметить следующие (см. таблицу 38):

Таблица 38

Название		Химический состав	Уд. вес	Тв.	
I	1	Томсонит	$(Na_2, Ca)Al_2Si_2O_8 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	2,34–2,38	5–5,5
		Гидронефелинит	$(Na, H)_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$		
	2	Анальцим	$Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$	2,1–2,3	5,5
		Ломонтит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$	2,25–2,35	3–3,5
		$\alpha$ -леонградит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$		
		$\beta$ -леонгардит	$(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$		
		Шабазит	$(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	2,07–2,15	4–4,5
		Гмелинит	$(Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	2–2,1	4,5
	3	Гейландит (стильбит)	$(Ca, Sr)Al_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	2,1–2,2	3,5–4
		Брюстерит	$(Sr, Ba, Ca)Al_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	2,43–2,45	5–5,5
		Десмин	$[p(Ca, K_2, Na)Al_2Si_6O_{16} +$	2,1–2,2	3,5–4
		Филлипсит	$+ p'(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_2O_8]6H_2O$	2,15–2,20	4,5
		Гармотом	$[p(Ba, Na_2, K_2, Ca)Al_2Si_6O_{16} +$ $+ p'(Ba, Na_2, K_2, Ca)$ $Al_2Si_2O_8]6H_2O$	2,44–2,50	4,5
		Уэльсцит	Преобладает Са алюмосиликат и сод. Sr		
II	4	Натролит	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	2,20–2,26	5–5,5
		Сколецит	$CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ (или $3H_2O$ )	2,2–2,4	5–5,5
		Мезолит	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O +$ $2CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$	2,2–2,4	5

<sup>1</sup> Некоторые исследователи считают, что частица А также цеолитного характера, т.е. допускают возможность цеолитного растворения в алюмосиликатовом ядре твердого тела— $SiO_2$ . При этом предполагают, что в подобном растворе находится не собственно  $SiO_2$ , а гидрат —  $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$ . С этой точки зрения общую формулу минералов гр. натролита нужно написать так:  $pM_2Al_2Si_2O_8 \cdot qB$ , где  $B = Si_nO_{2n-1}(OH)_2$ .

Однако, вода, входящая в минералы этой группы, по-видимому совершенно идентична по своим свойствам с цеолитной водой предыдущих групп, что, конечно, не имело бы места, если бы вода была действительно связана с Si в форме  $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$ . Это и другие соображения заставляют рассматривать эту группу, как продукты присоединения к нефелинам. Последние в природе и переходят в минералы гр. натролита.

Надо отметить, что некоторые ученые считают натролит за соль кислоты  $H_2Al_2Si_3O_{10}$  с цеолитной водой ( $pM_2Al_2Si_3O_{10} \cdot qH_2O$ ).

В действительности, к этим 17 минералам надо было бы прибавить и остальные, мало изученные или редкие цеолиты, ибо образование того или иного цеолита зависит от химического состава среды, температуры, давления, концентрации выделяющего их раствора. Другими словами, цеолиты выделяются в химических процессах, подчиняющихся законам равновесия, т.е. могут быть сведены к *одной сложной химической реакции*. При этом не может быть случайностей и независимых соединений: редкие цеолиты связаны с определенными условиями среды и в графическом выражении химического процесса будут представлять определенные точки отвечающей ему геометрической поверхности. К сожалению, пока геометрическая поверхность цеолитного процесса земной коры не изучена.

В перечисленном списке бросается в глаза редкость цеолитов калия и отсутствие цеолитов аммония. Отчасти это объясняется тем, что в таблицу вошли только главнейшие *кристаллические* цеолиты; возможно, что цеолиты  $K$  и  $NH_4$  образуются при условиях, не допускающих их кристаллизации, и принадлежат иногда к коллоидальной разности вещества (в почвах и илах). Это возможное представление требует исследований.

**298. Физические свойства цеолитов.** Кристаллографические свойства цеолитов заслуживают большого внимания. Кристаллическое строение их весьма непостоянно: в зависимости от условий окружающей среды кристаллы цеолитов переходят из одной кристаллической разности в другую, сохраняя наружную форму кристаллического полиэдра неизменной. Вследствие этого, полиэдры цеолитов имеют очень сложное строение – представляют полисинтетические двойники или кристаллические собрания.

Обыкновенно каждый кристалл цеолита состоит из тысяч неделимых, величина которых иногда соизмерима с длиной световой волны. Под влиянием удаления из цеолита воды (в природе, следовательно, при изменении процентного содержания паров воды в атмосфере), эти мельчайшие неделимые меняют относительно друг друга свое расположение и свою сетку. Чрезвычайно характерна для цеолитов их резко выраженная способность к *мимезису* – приближению по внешней форме к телам с высшей симметрией. Все эти соединения, вероятно, принадлежат к системам низшей симметрии – к *моноклинной и триклинной* (вернее все относится к триклинной). При этом:

- |                  |   |  |
|------------------|---|--|
| 1) гр. томсонита | приближается к ромбической системе <sup>1</sup> | (призматические иглы)                        |
| 2) гр. анальцима | » »   | кубической системе (211), (100)              |
| гр. шабазита     | » »   | гексагональной системе (ромбоэдры)           |
| 3) гр. десмина   | » »   | кубической, квадратной, ромбической системам |
| 4) гр. натролита | » »   | квадратной и ромбической системам (призмы).  |

Кристаллографически цеолиты изучены недостаточно. Обыкновенно они бесцветны или белого цвета, но иногда окрашены (например красные гейлан-

<sup>1</sup> Некоторые исследователи думают, что цеолиты данных групп действительно кристаллизуются в этих системах и лишь после распадаются на неделимые низшей симметрии. Такая точка зрения может быть согласована с фактами.

диты и т.д.). Блеск стеклянный, но очень часто перламутровый, слегка мерцающий. Резко бросается в глаза слабое светопреломление и двупреломление, свойственное цеолитам.

**299. Условия генезиса цеолитов.** Цеолиты являются характерными *поверхностными минералами*. В том же случае, когда они образуются в связи с магматическими и гидротермальными процессами, их генезис приурочен к *последним, самым холодным, фазам* его и часто имеет место в *самых верхних частях* застывающих магматических (вулканических) пород.

Для цеолитов очень характерно, что разные цеолиты обычно находятся *совместно*, отличаясь временем выделения. Вместе с ними находятся апофиллит, кальцит, доломит, кварц и пр. Такой парагенезис – не случайность. Он показывает, что отдельные представители цеолитов являются различными стадиями одного и того же процесса, одной и той же сложной химической реакции выделения водных алюмосиликатов (см. выше). В зависимости от  $t$ ,  $p$ , концентрации и химического состава раствора, образуется тот или другой цеолит. Понятно, что при изменении, в течение времени, характерного состава или температуры среды, из которой выделялся данный цеолит, начинается выделение другого. Такая принадлежность цеолитов к одному химическому процессу заставляет обратить особое внимание на редкие их различия, ибо, как указано, такие реакции равновесия графически выражаются – в зависимости от состава,  $t$ ,  $p$  – поверхностями, отдельным особым точкам которых отвечают отдельные химические соединения – отдельные цеолиты. Их количество ограничено и ни один из них не является случайностью. Весь химический процесс образования цеолитов может быть точно изучен только тогда, когда известны все особые точки поверхности – все цеолиты. В настоящее время до такого состояния знаний в этой области еще далеко.

Для цеолитов в настоящее время мы можем констатировать два резко обособленных типа генезиса:

I. Последние стадии магматических процессов.

II. На земной поверхности из водных растворов (путем изменения алюмосиликатов).

I тип генезиса подразделяется на три категории:

- 1) вулканические породы (верхние части, в связи с  $H_2O$ );
- 2) пегматитовые жилы (когда  $t$  сильно упала);
- 3) дейки (характерен для анальцима).

1. *Образование главной массы цеолитов приурочено к определенным вулканическим породам в последние стадии их застывания.* При застывании лавы, выходящей на земную поверхность обыкновенно с содержанием большого количества воды, из нее начинают выделяться элементы воды. Образуется смесь воды и расплавленной магмы. Часть воды находится при этом в перегретом состоянии, часть выделяется в виде паров. При этом процессе выделения воды (гидротермальная стадия), в магме образуется масса пустот, на стенках которых и выделяются цеолиты. В силу этого для цеолитов весьма характерно *нахождение их в жеодах*. Таким путем цеолиты выделяются в огромных количествах, например, в фонолитах, мелафирах и пр. Нередко вулканические породы сплошь переполнены такими пустотами, по стенкам

которых сидят цеолиты. Некоторые свежие фонолиты содержат до 2,5%  $H_2O$ , которая целиком принадлежит к составу цеолитов. В таких породах количество цеолитов определяется сотнями тысяч, миллионами тонн. Этим путем (взаимодействие лавы и воды) цеолиты образуются при подводных (морских и океанических) извержениях, или при падении горячего вулканического пепла в воду. Его изменение дает начало разнообразным цеолитам (палагонитовый туф). В Исландии отложения такого палагонитового туфа занимают огромные пространства. В нем находятся жеоды самых разнообразных, нередко превосходно выраженных, кристаллов цеолитов. Весь палагонитовый туф проникнут палагонитом – стеклом, богатым цеолитной водой и отчасти перешедшим в тонкую смесь цеолитов.

Во всех этих случаях цеолиты находятся в тесном парагенезисе с другими соединениями, выделяющимися из водных растворов.

Для цеолитов этого происхождения, а может быть и для других, наблюдается, что наиболее новой генерацией являются цеолиты, богатые водой; вначале же выделяются цеолиты, более ею бедные (правило Корну). Другим выражением той же законности служит то, что вначале выпадают цеолиты, богатые кремнеземом, а в конце концов цеолиты, более им бедные (правило Милошевича). Эти правильности зависят от генетической связи между цеолитами, о которой сказано раньше.

2. Выделение цеолитов в *пегматитовых жилах* приурочено к гидротермальному этапу и является характерной стадией в истории всякой пегматитовой жилы, если только мы можем наблюдать целиком процессы, с ней связанные. Цеолиты находятся здесь в верхних частях и являются новейшей генерацией, образовавшейся *при участии горячей воды*. Можно убедиться, что образование их здесь двойное (так же, как и в вулканических породах). Частью эти цеолиты образуются в результате изменения ранее выделенных минералов, например в них здесь переходят полевые шпаты, нефелин и пр. Частью они выпали из горячих водных растворов последних стадий застывания пегматитовой магмы. Таким образом, цеолиты пегматитов – не продукт выветривания, а продукт последних стадий магматического процесса. Парагенезис их характеризуется совместным образованием с некоторыми последними минералами пегматитовых жил.

Совершенно так же образуются цеолиты во всех месторождениях иного типа, где *протекают последние фазы гидротермального процесса* (гидротермальные жилы, контакты и др.). Под влиянием *автометаморфизма* изменяются часто, в последние стадии своего остывания, интрузивные нефелиновые породы, образуя так называемый *шпреуштейн*, представляющий собою продукт превращения нефелина в цеолиты, главным образом, в натролит.

3. Случаи нахождения цеолитов в *дейках* долгое время не обращали на себя должного внимания. Казалось странным нахождение в дейковых породах соединений, богатых водой. Однако оказалось, что и природные стекла (пехштейн, обсидиан и т.п.) также содержат воду, иногда в значительном количестве. По-видимому, вода остается в участках магмы, застывших под большим давлением. Для некоторых дейковых пород особенно характерно выделение анальцима (может быть, более богатого калием) – в мончикитах, тешенитах (анальцимовый диабаз) и т.д. В этих породах анальцим является *последней генерацией* и занимает пустые промежутки между другими состав-

ными частями. Есть породы, например геронит (Верхнее озеро), заключающие до 47% анальцима.

II. Уже при изучении первого типа генезиса цеолитов, мы видели, что они выпадают из водных растворов. Но это были растворы горячие, нередко связанные с расплавленной магмой.

Цеолиты выпадают также из водных растворов или действием водных растворов *при низкой температуре и низком давлении*. Цеолиты являются характерными минералами земной поверхности. Можно видеть, что они здесь всегда образуются при изменении – в присутствии солей других кислот – алюмосиликатов каолинового ряда или природных стекол.

Мы уже видели, что цеолиты являются продуктами изменения (выветривания и метаморфизации) минералов группы лейцита, полевых шпатов, нефелина, скаполитов и т.д. При действии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  аналогичные соединения в некоторых случаях получаются очень легко. Так как цеолиты растворимы (в условиях, точно не установленных) в  $\text{H}_2\text{O}$ , то такие продукты изменения алюмосиликатов собираются в определенных по генезису участках земной коры. Очень характерно, что такие цеолиты дают целый ряд реакций двойных разложений.

Можно различить следующие типы месторождений таких цеолитов:

- 1) водные растворы в верхних разрушенных частях земной коры;
- 2) выделение на дне океанов;
- 3) выделение в верхних частях жил;
- 4) выделение в почвах.

1. Типичным примером для первой категории этого типа генезиса цеолитов может служить образование их в области Ю. и В. Пиренеев. Здесь мы встречаемся с большой распространенностью скаполитов и отчасти нефелиновых и полевошпатовых пород. На границе таяния снегов и ледников идет резкое разрушение этих пород (при низкой  $t$ ) в переход их в цеолиты – шабазиты, ломонтиты и т.д. Весною процесс идет особенно интенсивно и можно видеть, что дно горных ручьев, и речек покрыто корками цеолитов. Цеолиты охватывают обломки пород и образуют своеобразный конгломерат.

2. Мелкая глинистая муть дна морей и океанов с течением времени также переходит в целый ряд цеолитов. Реакция идет при низкой  $t$  и высоком  $p$ . Процессы эти идут и в настоящее время (дно Великого океана, где наблюдаются характерные выделения двойников филлипсита и др.).

3. Образование *в конкреционных жилах* очень характерно. Нередко образуются при этом жилы, сплошь состоящие из цеолитов. Так например, в Новой Шотландии наблюдаются жилы, мощностью в 30 см, сплошь состоящие из ломонтита; около Верхнего озера жилы цеолитов в массивных породах достигают 60–90 см мощности и т.д.

4. Образование цеолитов в *почвах* несомненно происходит в связи с выветриванием алюмосиликатов каолинового строения. Прежде этому процессу придавали, очень большое значение и считали, что в почвах концентрируется большое количество К- и  $\text{NH}_4$ -цеолитов, объясняя этим так называемую «поглотельную способность почв» и наличие в почвах легкоподвижной минеральной части. Вопрос этот не может считаться решенным. В последнее время получило более широкое распространение среди почвоведов представление о том, что указанные свойства почв зависят не от присутствия в них

цеолитов, а от чрезвычайной дисперсности минеральных частиц, слагающих почвы, и от присутствия в них коллоидов (Гедройц, Вишер). Однако новые данные заставляют пересматривать эти широко распространенные представления. Роль алюмосиликатов (в том числе каолинов и соединений, близких к цеолитам) в дисперсной среде почв химический, а не молекулярный, характер поглотительной способности почв сейчас вновь стоит на очереди.

**300. Изменение цеолитов.** Цеолиты на земной поверхности довольно быстро подвергаются изменениям. Частью эти изменения связаны с выделением или поглощением воды. Вследствие этих движений цеолитной воды кристаллы цеолитов нередко деформируются, делаются мутными, непрозрачными (ломонтит, анальцит, гейландит), дают те своеобразные образования из десятков тысяч неделимых, на которые указывалось раньше.

Но, наряду с такими изменениями, частью физического характера, мы имеем и типично химические изменения цеолитов на земной поверхности. Они изучены плохо. По-видимому, при выветривании, цеолиты, в конце концов, переходят в алюмокремневые гидраты каолинового строения, но перед этим они дают ряд промежуточных цеолитов (и, может быть, цеолитоидов?)<sup>1</sup>. По-видимому, в биосфере более устойчивы: 1) цеолиты, более бедные водой, и 2) цеолиты чисто натровые или чисто кальциевые. Так например, ломонтиты и анальциты иногда образуются распадением других цеолитов. В ломонтит переходит  $\beta$ -леонгардит (богатый калием), а сам ломонтит нередко дает  $\alpha$ -леонгардит (А.Е. Ферсман).

В области метаморфизма цеолиты теряют воду и переходят в соответствующие алюмосиликаты, например в полевые шпаты.

### *Слюды*

**301.** Минералы, объединяемые под общим наименованием «слюды», представляют собою весьма сложные и разнообразные соединения, которые до настоящего времени не вполне выяснены в своем составе. Слюды чрезвычайно распространены в природе и составляют несколько процентов по весу всей земной коры, являясь одной из наиболее существенных составных частей многих обычных горных пород – гранитов, гнейсов, различных сланцев и т.д.<sup>2</sup>). Как с химической точки зрения, так и с кристаллографической, изучение этих соединений представляет большие трудности. Несмотря на то, что анализы их делались многие сотни раз, мы и в настоящее время не можем дать полной химической формулы большинства этих минералов не только структурной, но даже и эмпирической. Формулы слюд, которые даются в различных учебниках и справочниках, гипотетичны, а иногда даже и совершенно фантастичны – отклонение от действительного химического состава достигает при этом нередко нескольких процентов. Трудность дать истинную химическую формулу слюд обуславливается часто трудностью самого химического анализа многих из них, что будет ясно из дальнейшего. Сложность химического состава слюд зависит, с одной стороны, от большого разнообразия химических элементов, часто различных по своему химическому ха-

<sup>1</sup> Возможно играющую роль в поглотительной способности почв.

<sup>2</sup> По исчислению Кларка, слюды составляют 3,8% по весу изверженных пород.

рактору, входящих в состав этих соединений, а с другой стороны, от резкой изменчивости процентного содержания отдельных элементов, слагающих минерал (так, процентное содержание  $\text{SiO}_2$  в слюдах колеблется в пределах 33–59% и пр.). А между тем внешний вид слюд чрезвычайно характерен и уже минералоги XVIII столетия выделили слюды в одну группу по превосходно выраженной спайности по одному направлению и по многим другим физическим и химическим признакам. С течением времени, из этой группы пришлось выделить многие соединения, которые неправильно были причисляемы к разряду слюд, хотя и имеют с ними, с морфологической стороны, большое сходство – хлориты, хлоритоиды и др. Очень возможно, что дальнейшие исследования заставят еще дальше дифференцировать оставшиеся в группе слюд минералы.

**302. Химический состав слюд.** На основании положения слюд в природе и их химического изучения, можно считать несомненным, что главную составную часть всех слюд является *алюмосиликат каолинового строения*. Этому алюмосиликату (основному ядру слюд) приписывали формулу:



Водород входит в состав основного ядра слюд и полное его выделение в форме  $\text{H}_2\text{O}$  происходит в интервале температур 850–1100°, причем на кривой нагревания получается всегда сильно растянутая эндотермическая остановка. Количество воды, выделяющейся из слюд при нагревании, непостоянно и варьирует в довольно широких пределах, почему считали, что H и K изоморфно замещают друг друга, что и давало основание приписывать ядру слюд вышеуказанную формулу (1).

Однако, целый ряд авторов (Кунитц, 1924 г.; Галлимонд, 1926 г.; Винчелл, 1927 г.), на основании пересчета наиболее достоверных анализов слюд и содержания в них конституционной воды, установили, что отношение в них H : K постоянно и соответствует 2 : 1. Поэтому эмпирическая формула для калиевой слюды (мусковита) должна принять вид:



или



В слюдах всегда содержатся две гидроксильных группы (ОН), водород которых не способен замещаться металлом, но которые замещаются иногда фтором<sup>1</sup>, нередко входящим в состав слюд. Поэтому вряд ли можно считать мусковит кислотной солью каолиновой кислоты, так как можно предполагать, что гидроксильные группы (ОН) обладают здесь какими-то *иными химическими функциями*. Можно думать о наличии в данном случае оксисоединения и считать мусковит производным оксиалюмокремниевой кислоты каолинового строения. Выделяя гидроксильные группы, формулу (3) можно представить в виде:



В большинстве случаев, анализы слюд дают результаты, которые никак не охватываются вышеприведенными формулами, и почти всегда получается

<sup>1</sup> Кроме F в слюдах иногда встречается Cl, но обычно его гораздо меньше F и свойства слюд, содержащих хлор, неясны.

*остаток*. Формулы эти выражают собою лишь состав ядра слюд, к которому могут присоединяться различные группы, иногда очень сложного состава и строения, почему слюды надо относить к продуктам присоединения и дать им более сложную формулу:



Усложнение химического состава слюд выражается в том, что в них входит целый ряд элементов, не указанных в вышеприведенных формулах. В них входят элементы изоморфного ряда магния

Mg, Fe, Mn, Ba, Sr, Ca,

щелочные металлы

Li<sup>1</sup>, Cs, Rb, Tl

и

**B**

Кроме указанных элементов, в состав слюд входят следы тяжелых металлов, присутствие которых в слюдах было констатировано еще Зандбергером,

Ag, Cu, Pb, Zn, Sn.

Что касается Cu, то анализы некоторых слюд дают далеко не «следы», а легко измеримые его количества. Поэтому, можно говорить о *медных слюдах*, к сожалению, совершенно не изученных. Усложнение химического состава идет еще дальше. В некоторых слюдах встречается V<sup>2</sup>).

Отсюда ясно, до какой степени сложен химический состав этих соединений. В этом отношении мы видим резкое отличие, от ранее рассмотренных продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения. В слюдах в настоящее время мы можем констатировать, с несомненностью, нахождение, по крайней мере, 33 химических элементов (жирным набраны наиболее важные):

**K, H, Na, Li, Cs, Rb, Tl,**

**Al**, Fe, Cr, Mn, V, B, Ga

**O, Si, Ti, Zr, Sn**

**Mg**, Fe, Mn, Zn, In, Ba, Sr, Ca

F, Cl, I?

Ag, Cu, Pb

Но мы не можем быть уверены, что в них нет и других элементов, роль которых нам неясна; так например, возможно нахождение P; очень обычны в некоторых слюдах следы Sc и т.д.<sup>3</sup>. Возможно нахождение урана.

<sup>1</sup> Литий не входит в состав основного каолинового ядра слюд и не замещает K; вместе с ним в состав слюд обычно входит некоторое количество F.

<sup>2</sup> Входит ли V в основное ядро или в частицу A, – неизвестно. Ванадиевые слюды (*росколит* и др.) являются одной из первичных форм выделения V в земной коре.

<sup>3</sup> Такое обилие химических элементов в слюдах тесно связано с условиями их выделения, а именно, с процессами застывания магм и идущими в них пневматолитическими реакциями.

Наконец, является еще одно обстоятельство, усложняющее общую химическую формулу слюд. Для некоторых слюд (гидрослюды) констатировано присутствие значительного количества *воды цеолитного характера*. Эти соединения (гидрослюды) являются резкими диссоциационными системами; в меньшем количестве цеолитная вода находится и в других слюдах, по-видимому, во всех. Таким образом, общая химическая формула слюд представляется теперь в следующем виде:



Переходя к вопросу о химическом строении ядра и приставок, нельзя отрицать крайней недостаточности наших знаний в этой области. Однако, все-таки мы можем сделать некоторые выводы о химическом строении слюд, хотя бы в форме научной гипотезы. Необходимо даже делать такие выводы, так как только проверка их позволит нам подойти к более полному решению вопроса.

Состав группы А для некоторых слюд (главным образом для группы мусковита) отвечает ортосиликату  $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ , для черных слюд он отвечает хлоритовой или хлоритоидной частице. Надо, конечно, не упускать из вида, что эти силикатовые комплексы не отвечают точно оливинам или хлоритам и их характер выясняется лишь при реакциях разложения слюд (природных или искусственных).

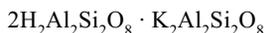
Некоторые химические реакции указывают на то, что в приставку очень часто входит Li. По-видимому, к ней же должны быть отнесены в некоторых случаях галоидные элементы и некоторая часть H (может быть, в виде OH). Дать более определенное указание о строении приставки А мы сейчас не можем<sup>1</sup>.

Для слюд характерна легкая способность изоморфного смешения тел разного состава. При этом изоморфные смеси дают между собою не только разные представители белых слюд (где  $q$  для некоторых случаев близко или даже равно нулю), то также и слюды с чисто каолиновым ядром дают изоморфную смесь со слюдами, имеющими более сложное строение.

В слюдах мы должны различать не только соли разных элементов одних и тех же комплексных кислот, например слюды с ядром  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и  $(\text{OH})_2\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , но и аналогичные соединения разных кислот; например приходится допускать существование ядер  $(\text{OH})_2\text{KFe}_3^{\text{III}}\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  $(\text{OH})_2\text{KCr}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Zr}_3\text{O}_{10}$  и т.д.<sup>2</sup> Нахождение в изоморфной смеси разных продуктов присоединения к таким разнообразным ядрам еще более усложняет состав слюд. Конечно, далеко не всегда присутствуют все эти компоненты: некоторые из них (например цирконовые) известны всегда лишь в ничтожных

<sup>1</sup> Необходимо тщательное химическое изучение слюд для выявления их строения. На одном анализе минерала далеко уйти нельзя.

<sup>2</sup> Эти ядра эмпирического состава типа



характерны для мусковита, но есть ясные указания на вхождение в слюды ядер более богатых кремнием солей или оксисолей  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  или даже  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ .

количествах, но все же обыкновенная слюда состоит из многих различных компонентов, являясь очень сложным твердым раствором<sup>1</sup>.

**303. Классификация слюд.** Классификация слюд основывается не только на их химическом составе, но, отчасти, и на их оптических свойствах. Оптические свойства слюд позволяют разбить их на две группы: 1) ясно двуосные слюды, с большим углом оптических осей (по преимуществу светлые – гр. мусковита и др.), 2) почти одноосные, с малым углом оптических осей (часто темные – гр. биотита и др.).

Все слюды считаются принадлежащими к моноклинной системе, однако существуют некоторые основания предполагать, что слюды, богатые Mg и Fe и содержащие алюмосиликат хлоритового строения (г. биотита), окажутся кристаллизующимися в триклинной системе. Если бы это подтвердилось, то моноклинными слюдами оказались бы тела довольно простого строения (по крайней мере, алюмосиликаты, к ним относящиеся) и должны были бы быть отделены от других более сложных по химическому составу слюд.

К слюдам в настоящее время относят несколько десятков минералов, которые могут быть разбиты на следующие группы.

I. *Группа мусковита* (светлые слюды<sup>2</sup>). В минералах этой группы значительно преобладает каолиновое ядро  $(\text{OH})_2\text{MAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ; гр. A =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , LiF, в меньшем количестве  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; может быть, они имеют небольшую изоморфную примесь слюд II группы:

1) *мусковит*<sup>3</sup>  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,

2) *фенгит*<sup>4</sup>  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,

3) *парагонит*  $(\text{OH})_2\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,

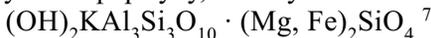
4) *фуксит*  $(\text{OH})_2\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,

5) *лепидолит* содержит Li и F; богат Rb и Cs (руда на эти металлы,

6) *гидромусковит* – продукт изменения, богатый лабильной водой, к сожалению не изученный, но играющий большую роль в биосфере – в осадочных породах и в почвах.

II. *Группа биотита* (темные слюды)<sup>5</sup>. В минералах этой группы всегда находится алюмосиликат  $(\text{OH})_2\text{MAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , повидимому, в виде двойного соединения с алюмосиликатом, богатым Mg, Fe и  $\text{H}_2\text{O}$ , иногда хлоритового строения<sup>6</sup>.

Более обычно, по-видимому, вхождение Mg и Fe в приставку A в виде  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и т.д. Так например, для некоторых биотитов при анализе получают формулу, близкую к



<sup>1</sup> Черные слюды, по-видимому, концентрируют, может быть не всегда, в виде микроскопических включений радиоактивные элементы (Ra).

<sup>2</sup> «Щелочные слюды». Близки к ним малоизученные бариевые и стронциевые слюды (эллахерит).

<sup>3</sup> Приведены только формулы основного ядра.

<sup>4</sup> Более богатый  $\text{SiO}_2$ , чем мусковит; характер связи избыточной части  $\text{SiO}_2$  неясен.

<sup>5</sup> Магнезиально-железистые слюды.

<sup>6</sup> В природе слюды, содержащие одновременно MgO и FeO, иногда переходят в хлориты.

<sup>7</sup> Нахождение Mg и Fe в хлоритовой части ядра указывают и опыты Дальмера над выделением  $\text{H}_2\text{O}$  в биотитах, толкуемые им, впрочем, иначе. По его опытам  $\text{H}_2\text{O}$  в биотитах – двойного рода: часть ее отвечает  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , а часть связана с Mg и Fe. Это находит подтверждение и в кривых нагревания биотита (В.В. Черных).

- 7) *флогопит* богат Mg и F, беден Fe,
- 8) *биотит* богат Mg,
- 9) *гоутонит* богат Mg и Fe,
- 10) *лепидомелан* очень богат Fe,
- 11) *циннвальдит* Li, F, Mg, Fe,
- 12) *кальциобиотит*<sup>1</sup> богат Ca и F (больше 14 % CaO),
- 13) *титанобиотит* богат TiO<sub>2</sub>,
- 14) *манганофиллит* – марганцовый биотит,
- 15) *гидробиотит* (бауэрит).

Вот та схема химического состава слюд, которую можно дать при современном положении наших знаний в этой наиболее трудной области описательной минералогии. Нельзя не отметить, что слюды разного состава дают нередко друг с другом различные параллельные сростки и изоморфные смеси. Нередки кристаллы зонарного характера, аналогичные полевым шпатам. Понятно, что такие сростания еще более усложняют возможность точного познания химического состава слюд, ибо нельзя выделить для исследования однородное вещество, как только отдельные участки сростка становятся очень мелкими.

**304. Физические свойства слюд.** Слюды кристаллизуются в моноклинной системе, но обнаруживают большую близость к гексагональным формам. Они встречаются, главным образом, в пластинчатых по (001) кристаллах, на которых развиты грани призмы (110) с углом около 120° и грани второго и третьего пинакоида (010) и (001); при таком развитии получается псевдогексагональный облик кристалла (рис. 47). Однако, кристаллы слюд не всегда пластинчатые и изредка слюды образуют вытянутые по оси Z веретенообразные кристаллы, вследствие развития острых призм 4-го рода.

Для всех слюд чрезвычайно характерна в высшей степени совершенная спайность по (001). По базопинакоиду слюды весьма легко расщепляются на тонкие, гибкие и упругие листочки. Параллельно плоскостям (110) и (010) проходит так называемая «несовершенная спайность», которая ясно обнаруживается в *фигуре удара* и связана с явлениями скольжения. Фигура удара легко получается, если на листочек спайности по (001) поставить иглу и отрывисто ударить по ней молотком.

Образуется система линий, расходящихся от точки удара, которые образуют шестилучевую звезду (см. рис. 47), ветви которой параллельны плоскостям (110) и (010), причем параллельно этой последней идет самый длинный («характерный») луч удара. Так как (010) в моноклинной системе параллельна плоскости симметрии, то длинный луч фигуры удара легко позволяет ориентироваться в установке кристалла. Надо заметить, что фигуры удара могут быть воспроизведены для мельчайших листочков слюды.

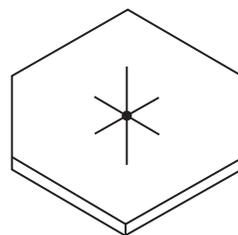


Рис. 47

<sup>1</sup> Оригинальная кальциевая слюда из богатых фтором вулканических молодых пород заслуживает внимания, так как Ca в слюдах вообще редок, а иногда нет и следов его (мусковиты), и возможно, что часть кальция произошла из калия атомного веса 41 в течение геологического времени.

Слюды нередко дают двойники по разным законам; очень часто двойниковая ось перпендикулярна к оси Z, а плоскостью срастания является (001).

Твердость у всех слюд на плоскости (001) = 2; по другим направлениям она несколько больше (до 3).

Весьма характерны для слюд их оптические свойства. Светлые: слюды (гр. мусковита) имеют большой угол оптических осей и следовательно всегда *ясно двуосны*; темные слюды (гр. биотита) имеют малый угол оптических осей, часто приближающийся к 0°, и, следовательно, *почти одноосны*. Кроме этого, для слюд характерна ориентировка эллипсоида оптической упругости относительно кристаллографических элементов. В минералах группы мусковита, а также в разновидности биотита, носящей название *аномита*, плоскость оптических осей перпендикулярна к (010), т.е. к большому лучу фигуры удара, и их называют *слюдами первого рода*. В минералах группы биотита плоскость оптических осей приблизительно параллельна (010): и их называют *слюдами второго рода (мероксен)*.

**305. Кристаллохимическая структура слюд.** Рентгенометрические исследования некоторых слюд, произведенные Паулингом: (1930 г.), а также Джексоном и Вестом (1930 г.), установили, что слюды имеют структуру, аналогичную структуре талька. Отличие структуры мусковита от структуры талька выражается в следующем: 1) один из каждых четырех атомов Si, лежащих в центре кремнекислородных тетраэдров, заменяется атомом алюминия; 2) в связи с этим, у одного атома кислорода такого алюмокислородного тетраэдра появляется свободная валентность, которая насыщается атомом, калия, входящим в структуру слюды (аналогично тому, что мы видели у полевых шпатов); 3) такие элементарные листы алюмокремнекислородных тетраэдров связываются между собой попарно не атомами магния, как это было в тальке, а атомами алюминия, причем Al<sub>2</sub> заменяет здесь Mg<sub>3</sub>.

Исходя из структуры мусковита, установленной рентгенометрическими исследованиями, Паулинг так изображает его формулу: (OH)<sub>2</sub>KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]. Или, исходя из послынного расположения атомов, для одного сложного (из трех) слоя мусковита:



Для флогопита дается формула: (OH)<sub>2</sub>KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>). Таким образом, флогопит, согласно этому представлению, является по своей формуле и структуре как бы промежуточным между мусковитом и тальком; аналогично мусковиту в нем один из каждых четырех атомов Si заменен атомом Al, в связи с чем в его структуру входит атом K, но элементарные листы алюмокремнекислородных тетраэдров, как и в тальке, связываются атомами Mg. Исходя из послынного расположения атомов, для одного сложного (из трех) слоя флогопита дается такая формула:



В этих структурах отсутствует четырехчленное каолиновое кольцо, столь отчетливо выявленное, как мы видели, в структурах полевых шпатов. Кроме того, здесь атомы Al играют двоякую роль, заменяясь в некоторых случаях атомами Mg. Между тем, принадлежность мусковита к алюмосиликатам каолинового строения не может возбуждать сомнения, так как это вытекает из

всех наших знаний реакций его образования и метаморфизма. А потому, правильность кристаллохимической структуры слюд и формул, на которых она построена, возбуждает сомнений и требует проверки<sup>1</sup>.

**306. Условия генезиса слюд.** Как указывалось выше, слюды чрезвычайно распространены в природе и встречаются в месторождениях весьма различной формы и генезиса. Условия образования слюд весьма разнообразны, но в большинстве случаев необходимым условием их генезиса является высокая *t* и *p*, а часто и присутствие летучих газообразных веществ [F, (OH) и др.] и водных растворов. Многие из этих минералов выпадают из магм (кислых и средних), главным образом, при застывании их в глубинных частях земной коры. Очень часто слюды образуются при процессах пневматолитических и гидротермальных. Весьма обычно и широко распространено образование слюд в метаморфических породах под влиянием высоких давлений. Кроме того, слюды (главным образом гидрослюды) образуются иногда при низких *t* и *p*, существующих в биосфере, из водных растворов, при разрушении других алюмосиликатов каолинового строения и в связи с жизнедеятельностью организмов.

В таблице 39 дается схема образования слюд в различного типа месторождениях.

Таблица 39<sup>2</sup>

Минерал	Типичны для элементов	Магмы	Пегматитовые жилы	Контакты	Штокверки	Метаморфические породы	Жилы гидротермальные	Водные растворы	Разрушение алюмосиликатов	В связи с жизнедеятельностью организмов
Мусковит	K	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	
Парагонит	Na					+				
Фуксит	K, Cr					+				
Лепидолит	Li, F, Rb, Cs	+	⊕		+					
Флогопит	Mg, F	+		⊕		+				
Биотит	Mg, Fe	⊕	+	+		⊕			+	
Лепидомелан	K, Fe	⊕	+			+				
Цинвальдит	Li, F, Mg, Fe				⊕					
Гидрослюды	K, H <sub>2</sub> O							+	+	+

<sup>1</sup> Надо иметь в виду, что исключительно совершенная базальная спайность, выявляющаяся и в пластинчатом облике кристаллов, связана с атомным распределением, вероятно с распределением водородных атомов. Тальки, хлориты, слюды – все имеют гидроксильные группы (оксигруппы) и очевидно могут иметь общий структурный отпечаток, но едва ли можно допустить раскол каолинового ядра. Химически никакого различия в атомах алюминия для мусковита не наблюдается, что также противоречит кристаллохимической формуле.

<sup>2</sup> Знаком ⊕ отмечены наиболее типичные и важные способы образования.

В дальнейшем изложении мы остановимся несколько подробнее на некоторых свойствах и условиях генезиса отдельных слюд.

**307.** *Мусковит* является калиевой слюдой и по составу в большей или меньшей мере приближается к алюмосиликату каолинового строения  $(\text{OH})_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ; почти всегда содержит небольшое количество  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др. Мусковит в тонких листочках бесцветен, но в более толстых пачках окрашен в различные светлые цвета – желтоватый, сероватый, зеленоватый, красноватый. Уд. вес 2,76–3,10. Оптически двуосен и отрицателен;  $2V = -45^\circ$ ;  $N_g - 1,588$ ;  $N_m - 1,582$ ;  $N_p - 1,552$ ;  $N_g - N_p = 0,036$ ; плоскость оптических осей перпендикулярна к (001);  $N_p$  – почти перпендикулярно к (001). Плеохроизма обычно не обнаруживает.

Мусковит выделяется в природе при весьма различных условиях.

Он образуется *при застывании магм* и входит в состав многих кислых и средних *интрузивных пород* (граниты, реже сиениты и диориты). Мусковит никогда не наблюдается в эффузивных горных породах.

Особенно характерно образование мусковита в *гранитных пегматитовых жилах*, в которых количество его иногда бывает весьма велико и в отдельных редких случаях достигает 10–20% всего тела жилы; здесь иногда встречаются отдельные кристаллы мусковита или их сростки до 1 т весом. Эти кристаллы мусковита имеют форму пластин, достигающих размеров 3–5 м<sup>2</sup>. Долгое время (еще в XVIII столетии) такие кристаллы добывались на севере России и в Сибири и под именем «русского стекла»<sup>1</sup> шли в Европу для замены стекла. Мусковит образуется в пегматитовых жилах почти на всем протяжении пегматитового процесса. Главная масса типичного мусковита (по преимуществу красноватого оттенка) образуется, по А.Е. Ферсману, в пегматоидную фазу D пневматолитического этапа, под влиянием автопневматолитиза; позднее, уже в надкритическую фазу F пневматолитического этапа, образуется мусковит, характеризующийся зеленоватыми тонами своей окраски. Однако на этом не заканчивается образование мусковита в пегматитовых жилах: в фазу G, а также в фазы H и K гидротермального этапа идет образование «вторичной» калиевой слюды за счет изменения различных, ранее образовавшихся в жиле, алюмосиликатов каолинового строения (полевые шпаты, гранат, берилл, скаполит, турмалин и др.) под влиянием горячих щелочных (содержащих K) растворов. Мельчайшие выделения этой слюды сначала образуют псевдоморфозы по указанным минералам, а затем, путем перекристаллизации, формируются более крупные кристаллические чешуйки (достигающие иногда величины 2–3 см<sup>2</sup>) такой «вторичной» слюды. По внешнему виду она заметно отличается от нормального мусковита своей светло-желтой или серебристо-белой окраской и иногда своеобразным перламутровым блеском. Этой слюде обычно дают различные названия (жильбертит, серицит, онкозин и др.), приписывая им иногда различный состав и свойства. Однако все эти образования по своему химическому составу не отличаются от нормального мусковита, аналогичны с мусковитом в них и оптические свойства (колебания в химическом составе и в оптических свойствах не выходят за пределы колебаний, наблюдаемых в мусковитах). Эти вторичные слюды отличаются

<sup>1</sup> *Мусковит* – от Musca (старинное итальянское название Москвы); но иногда его называли и *московитом*.

от мусковита *лишь морфологически и по своему генезису*, и большое число названий для них совершенно излишне и вносит только путаницу. За этими слюдами, быть может, следует сохранить название *серицита*, как наиболее употребительное, или просто называть их «вторичными слюдами».

«Серицитизация» различных алюмосиликатов каолинового строения и накопление вторичной слюды под влиянием горячих водных растворов происходит не только в пегматитовых жилах, но и во всех других месторождениях, где протекают гидротермальные процессы – *в контактах* (главным образом с кислыми интрузиями), *в штоккверках* (образование грейзена) и в *жилах различного типа*. Полевые шпаты интрузивных пород, при изучении их в шлифах, очень часто оказываются не вполне свежими, слегка помутневшими; по-видимому, в этом сказывается их некоторая серицитизация, возникшая под влиянием автогидролиза в последние моменты остывания интрузива.

Иногда листочки мусковита встречаются в песчаниках и глинистых породах на контакте их с гранитами и другими кислыми породами. Здесь мусковит образовался, вероятно, из каолина под влиянием горячих растворов, выделившихся из интрузива.

Другой областью распространения мусковита является *область метаморфических пород*, глубинных их частей. Огромные количества мусковита выделяются здесь в гнейсах, слюдяных сланцах, филлитах и др. Мусковит в сланцах составляет иногда более 50% по весу породы и скопляется в отдельных участках литосферы в количестве многих сотен тысяч тонн. Мусковит образуется здесь из полевых шпатов, каолина, дистена, андалузита, топаза и др. *под влиянием высокого давления*, вероятно, при наличии щелочных растворов<sup>1</sup>.

Наряду с вышеуказанными месторождениями мусковита, он выделяется и *в самых верхних участках земной коры* при низкой  $t$  и низком  $p$ . Так, мусковит является обычным выделением в верхних частях, метасоматических жил, где он выпадает из водных растворов.

В значительных количествах, в виде тонких листочков, он наблюдается в самых разнообразных осадочных породах – песчаниках, глинах, известняках и т.п. Здесь часть мусковита детритового происхождения, т.е. произошла путем разрушения первичных пород, заключавших мусковит, не разрушившийся при разрушении породы, но, несомненно, часть его, и может быть очень большая, образовалась на месте или доросла на месте из водных растворов.

Наконец, мусковит образуется *при выветривании алюмосиликатов каолинового строения* – полевых шпатов, биотитов, нефелина, граната, скаполита и др.

**308. Фенгит.** Под именем фенгита объединяют калиевые слюды, химический анализ которых обнаруживает большее содержание  $\text{SiO}_2$ , чем это соответствует формуле мусковита. Характер и положение в соединении избыточной части  $\text{SiO}_2$  неясен.

*Парагонит* представляет собою натровую слюду, по составу аналогичную мусковиту –  $(\text{OH})_2\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$  (растворитель). Известен только в тонкочешуйчатых и плотных агрегатах. Уд. вес 2,78. По оптическим свойствам

<sup>1</sup> Метаморфический чрезвычайно мелкий и плотный мусковит называют иногда *дамуритом*; образует особую породу.

не отличим от мусковита. Встречается иногда в значительном количестве в парагонитовых сланцах в области метаморфических пород (например в Альпах).

*Фуксит* (хромовая слюда) представляет собою мелкочешуйчатый изумрудно-зеленый мусковит с содержанием до 4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Фуксит является характерным минералом метаморфических пород и находится в слюдяно- и талькокарбонатных породах, около серпентиновых пород, содержащих скопления хромистого железняка.

От фуксита отличен *маринозит*-хромовая слюда, характерная для кварцевых золотоносных жил (в С. Америке); у нас очевидно пропускается.

*Лепидолит* (светлая литиевая слюда) не является аналогом мусковита: В лепидолите отношение  $\text{K} : \text{H} : \text{Si}$  остается обычным для слюд и приближается к  $1 : 2 : 3$ ; литий занимает иное положение в структуре слюд, нежели  $\text{K}$ , и роль его в них неясна. Вместе с  $\text{Li}$  в состав лепидолита всегда входит значительное количество фтора ( $\text{Li}_2\text{O}$  до 5,9%,  $\text{F}$  до 7,2%). Может быть,  $\text{LiF}$  находится в приставке, но обычно считают, что  $\text{Li}$  входит в состав сложного слюдяного ядра, где играет роль, аналогичную  $\text{Mg}$ . Чрезвычайно характерно нахождение в некоторых лепидолитах рубидия и цезия, замещающих калий в каолиновом алюмосиликатном ядре. Количество  $\text{Rb}_2\text{O}$  доходит до 3,73%, а  $\text{Cs}_2\text{O}$  до 0,72%; это главная руда на рубидий. Быть может богатые содержанием  $\text{Rb}$  лепидолиты удобно выделить под особым наименованием *рубидиевых лепидолитов*.

Обыкновенно, при классификации, слюд, лепидолит выделяют из группы мусковита и объединяют его с другими литиевыми слюдами (цинвальдит), в особую группу *литиионитов*<sup>1</sup>.

Лепидолит встречается обычно, в виде мелких шестигранных табличек или листочков, редко имеющих правильные очертания. Физические свойства его мало отличаются от таковых мусковита. Цвет его белый, розовый или бледно фиолетовый. Блеск стеклянный, но нередко слабо перламутровый. Уд. вес 2,8–2,9. Лепидолит, как и мусковит, является слюдой 1-го рода, но оптические свойства его несколько отличаются:  $N_g - 1,57$ ;  $N_m - 1,56$ ;  $N_p - 1,54$ ;  $N_g - N_p = 0,028$ ;  $2V - 52^\circ$ ; иногда слабый плеохроизм.

Лепидолит является типичным минералом *пневматогидротермального* происхождения. Для него характерен парагенезис со сподуменом, турмалином, топазом, бериллом, касситеритом. Он встречается, главным образом, в *гранитных пегматитовых жилах* и *штокверках*. В пегматитовых жилах лепидолит образуется в надкритические фазы F и G пневматолитического этапа и иногда играет в них заметную роль; в некоторых случаях он является продуктом вторичного гидротермального замещения. Иногда лепидолит замещает мусковит в гранитах, давая лепидолитовый гранит, по-видимому, продукт пневматолитического изменения гранитного массива под влиянием летучих соединений; в этом случае он иногда образуется из других алюмосиликатов, например из турмалина.

**309.** Флогопит является магниальной слюдой и довольно постоянен в своем составе. Имея 25–30%  $\text{MgO}$ , он содержит, по сравнению с мусковитом, мало  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 11 до 17%). Почти всегда содержит фтор, количество которого

<sup>1</sup> Винчелл дает для лепидолита такую формулу:  $\text{H}_4\text{K}_2\text{Li}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}$ .

доходит до 5%. По постоянству своего химического состава, флогопит выделяется из минералов группы биотита, и многие авторы дают ему определенную формулу<sup>1</sup>.

Флогопит встречается часто в кристаллах, по своим размерам не уступающим иногда кристаллам мусковита. По цвету флогопиты отличаются от других минералов гр. биотита и в этом отношении скорее приближаются к мусковиту. Они имеют светлый желтовато-бурый цвет с медным отливом, иногда бесцветны; в толстых пластинах у них темно-бурый цвет с зеленоватым оттенком. Уд. вес 2,75–2,85.

Флогопит является слюдой 2-го рода, т.е. плоскость оптических осей в нем параллельна (010).  $Ng - 1,565$ ;  $Nm - 1,564$ ;  $Np - 1,535$ ;  $Ng - Np = 0,030$ ;  $2V$  – от 0 до  $10^\circ$ ; он обладает, как и все минералы гр. биотита, плеохроизмом.

По своему генезису, флогопит относится к минералам *контактов* и *областей метаморфических изменений*. Он встречается в известняках и доломитах вблизи выхода массивных пород (например в Канаде – пироксенитов). Весьма часто флогопит образуется в контактовых гранитных пегматитах (в контакте их с карбонатными породами), где иногда скопляется в крупных выделениях и в значительных количествах (Слюдянка, р. Мама в восточной Сибири). Есть случаи выделения его в особых фациях эффузивных пород (верита, фортунита и др.)<sup>2</sup>.

**310. Биотит.** Под именем биотита объединяют все магнезиально-железистые слюды, в состав которых входит алюмосиликат хлоритового строения, иногда в значительном количестве. Эта группа объединяет минералы весьма непостоянного, колеблющегося в широких пределах, состава<sup>3</sup>); некоторые биотиты по своему составу ближе стоят к хлоритам, чем к слюдам. Состав минералов этой группы вряд ли может быть в настоящее время выражен какою-либо общей более определенной формулой. Может быть, в дальнейшем, при более полном их изучении, некоторые из них должны будут быть выделенными из группы слюд.

Иногда биотит встречается в хорошо образованных кристаллах; но обычно он находится в виде пластин или таблиц неправильного очертания, иногда весьма крупных размеров, или в виде чешуйчатых агрегатов и скоплений. Цвет всегда очень темный – черный, бурый, буровато-зеленый; уд. вес 2,8–3,2.

В зависимости от положения плоскости оптических осей среди биотитов различают: *мероксен* – слюда 2-го рода (наиболее обычный случай) и *аномит* – слюда 1-го рода. Угол оптических осей у биотитов обычно очень мал и приближается к  $0^\circ$  (они почти «одноосны»), но в отдельных редких случаях он доходит до  $42^\circ$ . Показатели преломления колеблются в широких пределах:

<sup>1</sup> Кунитц и другие приписывают ему формулу:  $(OH)_2KMg_3AlSi_3O_{10}$ . Паулинг считает, что в структуре флогопита атомы Mg замещают атомы Al мусковита, связывающие элементарные листы алюмокремнекислородных тетраэдров (см. выше).

<sup>2</sup> Может быть эти флогопиты надо выделить от других. Оптически они несколько отличны (положением эллипсоида), богаты  $TiO_2$  (> 2%),  $Cr_2O_3$  (до 0,8%) и содержат Ва.

<sup>3</sup> Пределы колебания состава биотитов можно видеть из некоторых цифр содержания в них различных окислов (в процентах):  $SiO_2$  32–45,  $Al_2O_3$  9–32,  $Fe_2O_3$  0,2–20,  $MgO$  0,3–28,  $FeO$  3–27,  $K_2O$  6–11,  $F$  0–4 и т.д. Есть рубидиевые разновидности.

$N_g = N_m$  от 1,578 до 1,690;  $N_p$  от 1,542 до 1,630;  $N_g - N_p$  от 0,036 до 0,060. Всегда очень сильный плеохроизм.

Биотит является, вероятно, наиболее распространенной формой слюды. Область его устойчивости огромна: он образуется в породах интрузивных при высоких давлениях и высокой температуре (в гранитах, сиенитах, диоритах и т.д.), в породах *эффузивных* (в риолитах, трахитах и пр.) и в дейках. Любопытна его редкость в породах, богатых Na, где он заменяется авгитами и роговыми обманками. Находится в *пегматитовых жилах*, где выделяется в фазе В и С эпимагматического этапа. Составляет видную и заметную часть *метаморфических пород* – гнейсов, слюдяных сланцев и т.д. Наконец, он образуется *на контактах*, а также получается при разрушении гранатов, авгитов, роговых обманок и т.д. Такая огромная область существования биотита, может быть только кажущаяся, ибо в эту группу соединены минералы чрезвычайно разного состава, неотличимые без анализа. Так, вполне возможно, то все биотиты гранитов окажутся лепидомеланами. Биотиты гнейсов резко отличаются от биотитов гранитов (они не содержат Li и богаты Mg) и т.д. Состав биотитов меняется в связи с составом массивных пород. Биотиты легко изменяются в связи с изменением породы при ее застывании<sup>1</sup>.

*Лепидомелан* (железная слюда) очень богат FeO и  $Fe_2O_3$  и беден или даже совершенно свободен от MgO и  $Al_2O_3$ . По своим свойствам и признакам не отличим от биотитов. Вероятно, является чрезвычайно распространенным продуктом в земной коре. Это характерная слюда нефелиновых сиенитов, гранитов и других интрузивных пород. В пегматитовых жилах лепидомеланы дают кристаллы, размеры которых достигают 3–4 м<sup>2</sup> по (001).

*Циннвальдит* относится к литионитам и является литиевой слюдой, содержащей в значительном количестве FeO (до 12,6% – *феррициннвальдит*). В нем всегда содержится значительное количество F (до 8%), а также некоторая примесь Cs, Rb, Tl, In, Ga. Его химическая структура неясна.

*Циннвальдит* – характерный минерал гранитных штокверков. Здесь он выделяется при пневматолитических реакциях, образуя характерные сферолитовые выделения (Корнваллис, Циннвальд).

*Гидрослюды* являются характерными минералами земной поверхности. К сожалению, они очень мало изучены. Выше уже указывалось, что к ним должен быть, вероятно, в значительной мере отнесен мусковит осадочных пород. Гидрослюды образуются из других слюд при первых стадиях их выветривания.

Слюды образуют на земной поверхности порошковатые скопления, происшедшие вследствие разрушения плотных пород и сортировки водою получившегося обломочного материала. Так, на Урале известна около Косого Брода глина, состоящая, главным образом, из мусковита (по исследованию Л. Иванова). Многие глины, наряду с каолином, содержат значительное количество мельчайших чешуек слюды. Вообще слюды скопляются в россыпях,

<sup>1</sup> При нагревании биотит выделяет гематит, шпинели и т.д. Такой измененный нагреванием биотит встречен, например, в лавах Лаахерского озера (рубеллан, богатый гематитом). Биотит трахитовых пород нередко разлагается на магнетит и диоксид при движении породы в менее глубинные части земной коры.

песках, глинах, почвах, являясь одной из составных частей земной коры, легко переносимых и мало изменяющихся.

**311. Изменение слюд.** В общем, как видим, условия образования слюд весьма отличны от условий, господствующих в биосфере. Поэтому, на земной поверхности они неустойчивы и разлагаются. Фтористые слюды выделяются при этом распадении F, который входит затем в состав  $\text{CaF}_2$ , фосфатов, организмов и пр. Хлор уносится в виде растворимых солей. Одной из обычных форм изменения слюд является их гидратация – они переходят в гидрослюды. Последние, в свою очередь, в конце концов, переходят на земной поверхности в цеолиты и в каолин. Переход в каолин может идти, минуя гидрослюды. Для биотитов и лепидомеланов характерен переход в хлориты и, нередко, мусковит. Изменение слюд в общих чертах выражается следующей схемой:

Светлые слюды гидрослюды → цеолиты и каолин.

Темные слюды → гидрослюды: → цеолиты и хлориты.

### *Хлориты*

**312. Химический состав.** Хлориты являются телами, с химической точки зрения мало изученными. Неясность и запутанность этой группы минералов обуславливается, между прочим, и тем крайне невыгодным положением, какое занимает она в истории развития минералогии. Дело в том, что выдающиеся исследователи – Чермак (1883 г.) и Клерк (1889 г.), работы которых легли в основу представлений о хлоритах, исходным материалом для своих исследований над группой хлоритов, взяли тела не хлоритового, а хлоритовидного ряда, неправильно считая последние за хлориты. Вполне понятно, что многие основные их выводы оказались ошибочными и представления спутанными.

В основу представления о химическом характере хлоритов могут быть положены два обстоятельства. Во-первых, то, что *существует резкое отличие их от алюмосиликатов каолинового строения*. Оно сказывается не только в отсутствии переходов минералов этих групп друг в друга, но также и в том, что для хлоритов *нет одного общего, комплекса элементов*, являющегося для них характерным, каким является для всех алюмосиликатов каолинового строения комплекс  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  («каолиновое ядро»), могущий быть выявленным во всех без исключения минералах каолинового ряда и явно не меняющийся во время бесчисленных известных природных или лабораторных химических реакций. И, во-вторых, все без исключения хлориты могут быть сведены, подобно алюмосиликатам каолинового строения, к *формулам единого типа, резко отличного от формул минералов каолинового строения*.

С химической точки зрения, общим свойством минералов группы хлоритов является принадлежность их к алюмосиликатам, отличным от каолиновых. *Они все содержат конституционную воду (10,3–15,2%), которая выделяется в пределах температур от 440 до 750°.* Как уже было выяснено ранее, алюмосиликаты каолинового ряда являются производными двуосновных комплексных кислот, между тем как минералы группы хлоритов являются солями и продуктами присоединения к солям многоосновных алюмокремневых, феррикремневых и т.д. кислот. Исходные кислоты (гидраты) группы хлоритов содержат, если их выразить в наиболее простой форме, *больше двух*

Кислоты хлоритового ряда	
Производные $Al_2Si_2O_7$	Производные $Al_2Si_3O_9$
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$Al_2Si_3O_7(OH)_4$
$Al_2Si_2O_4(OH)_6$	$Al_2Si_3O_6(OH)_6$
$Al_2Si_2O_3(OH)_8$	$Al_2Si_3O_5(OH)_8$
$Al_2Si_2(OH)_{14}$	$Al_2Si_3(OH)_{18}$

гидроксильных групп, водород которых способен замещаться металлом, т.е. хлориты являются производными многоосновных алюмокремневых (феррикремневых и т.д.) кислот. При этом, в них всегда имеются свободные незамещенные гидроксильные группы. Поэтому хлориты можно было бы рассматривать, как кислые соли многоосновных алюмокремневых кислот. Однако такое представление о них вряд ли будет правильным. Хлориты, вероятно, не являются кислыми солями этих кислот, так как функция свободных гидроксильных групп в них иная и водород этих гидроксильных групп *не способен замещаться металлом*. Вероятнее, что здесь, как и в группе слюд, мы имеем оксисоединения– оксисоли.

Хлориты могут быть сведены к производным многочисленных комплексных алюмокремневых гидратов, состав которых может быть выражен следующей формулой:



Количество теоретически возможных кислот этого типа очень велико, как это видно из таблицы 40, в которой приведены, в качестве примера, различные многоосновные кислоты двух различных алюмокремневых ангидридов.

Такое же количество теоретически возможных кислот мы имеем и для производных феррикремневых и хромокремневых ангидридов.

Однако далеко не все эти кислоты: известны и, к сожалению, мы с трудом можем выделить в отдельных случаях относящиеся сюда соединения. Но в хлоритах мы, по-видимому, действительно наблюдаем разных представителей этих кислот. Есть ряд указаний на существование в этой группе двойных соединений и изоморфных смесей. Все это еще более усложняет химический характер хлоритов.

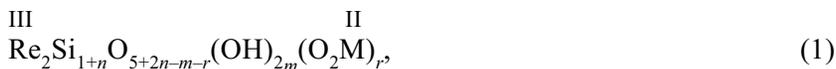
Химический состав хлоритов определяется присутствием в них следующих элементов: Si, O, Al, H, Mg, Fe, Mn, Cr, Ca, Na, K, Li, F, Ti, Co, Ni.

Кроме этих элементов, в состав хлоритов входят, вероятно, и другие, ибо мы еще далеки от точного знания этой группы минералов. Очень важно отметить характер Ca, щелочей, Fe и Cr в этой группе. Ca и щелочи никогда не являются заметной составной частью хлоритов<sup>1</sup>. Fe входит в состав хлоритов как в окисной (замещая  $Al_2O_3$ ), так и в закисной (замещая MgO) форме.

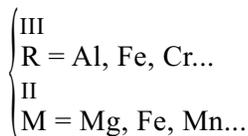
<sup>1</sup> Отсутствие (или редкость) кальциевых производных (также как в слюдах) не объясняется ни одной теорией.

Ст очень обычен в хлоритах, имеются хромовые хлориты *розового цвета* (в отличие от зеленых хромосиликатов каолинового строения); это обстоятельство является весьма важным диагностическим признаком.

Учитывая все вышеизложенное, общую эмпирическую формулу хлоритов можно представить в следующем виде:



где



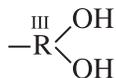
Существование одной, обобщающей все члены группы, формулы, с постоянными отношениями, указывает, что среди хлоритов мы имеем ограниченное изоморфное смешение. Существуют изоморфные смеси только в пределах солей одних и тех же многоосновных кислот. Это резко отличает хлориты от алюмосиликатов каолинового строения, для которых, как мы видели, наблюдаются (например в гр. полевых шпатов) изоморфные смеси средних солей различных кислот ( $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ).

Однако приведенная для хлоритов формула обычно не охватывает целиком химического состава этих тел и выражает собою лишь состав *основного ядра* этих соединений. Анализы хлоритов указывают, что многие из них приходится рассматривать, как продукты присоединения к вышеприведенному основному ядру и с этой точки зрения придавать им следующую общую формулу:



где  $q = 0, 1; n = 1, 2, 3, \dots$

Характер группы А не вполне ясен. По-видимому, А здесь является комплексом, богатым Si и бедным Al; по данным исследования В.И. Искуля (1917 г.), эта группа представлена комплексами радикалов ортосиликата и трехвалентного элемента –



или же одного только метасиликата.

Наконец, необходимо отметить, что, согласно исследованиям Искуля (1917 г.) и Орсея (1927 г.), наиболее обычные хлориты (клинохлоры и др.) являются солями, производными комплексных ангидридов с *нечетным числом*  $\text{SiO}_2$  в их частице.

Хотя в рассматриваемых телах встречается сравнительно и немного химических элементов, однако анализ этих тел крайне затруднителен. Затруднением является совместное нахождение H и Fe разного характера, причем FeO очень часто, по-видимому, окисляется и дает феррисиликатовые группировки без разрушения кристаллических ячеек; с другой стороны, некоторые минералы этой группы заключают в своем составе цеолитную воду, определе-

ние которой, при легкой изменчивости FeO хлоритов, очень затруднительно. Вследствие этого, значительная часть старых анализов неверна. Кроме того, соединения эти в некоторых парагенезах отличаются большою способностью к образованию сростков различных представителей этого ряда, в силу чего чисто механический отбор однородного материала для анализа в высшей степени затруднителен. Наконец, есть *гидрохлориты*, в которых часть (иногда значительная) воды уходит при низкой температуре (100–200°).

**313. Классификация хлоритов.** Тела эти являются очень распространенными и, несомненно, в природе существует много минералов, различающихся по своему химическому составу, которые должны быть отнесены в эту группу. Однако, вследствие близости их физических свойств и химического состава, классификация хлоритов и расчленение их на отдельные минеральные виды является делом весьма трудным, и до настоящего времени мы не имеем сколько-нибудь полной и исчерпывающей классификации этих тел. В некоторых случаях (корундофиллит, прохлорит и др.) не вполне ясно даже, относится ли минерал к группе хлоритов или к группе хлоритоидов, и вопрос этот различными авторами решается не одинаково. Поэтому классификация хлоритов может быть дана пока лишь в самой общей форме.

Наиболее просто и удобно разделить хлориты по преобладающим кислотам ядра на три ряда.

- 1) *алюмосиликаты*;
- 2) *феррисиликаты*;
- 3) *хромселикаты*.

Но есть *хлориты*, которые не укладываются в эту классификацию.

Это прежде всего богатые водой хлориты, которые близки к гидрослюдам. Их иногда называют у нас *вермикулитами*, но это название, применяемое к совершенно различным группам алюмосиликатов и феррисиликатов лучше вычеркнуть из употребления. Но существование *гидрохлоритов* – малоизученной группы, богатой водой, реально; это не продукты выветривания, а гидротермальные и метаморфические минералы, мало еще изученные, но встречающиеся в больших количествах.

К хлоритам близки, но должны быть вероятно от них отделены, ряд *главконитов*, *селадонитов* и т.п. Они резко отличаются от хлоритов наличием в их составе щелочей и генезисом в биосфере, см. ниже.

По характеру H<sub>2</sub>O, все хлориты принято было делить на ортохлориты (вся вода выделяется лишь при полном красном калении) и лептохлориты (вся вода выделяется ниже 600°). Однако, работы Винчелла (1926 г.) и Орсея (1927 г.) показали, что такое разделение вряд ли целесообразно, так как в этом отношении в хлоритах не обнаруживается резких различий и они слагают один непрерывный ряд.

*Хлоритовые алюмосиликаты* по классификации Орсея, основанной на пересчетах валовых химических анализов по отношению в них SiO<sub>2</sub> : R<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, возможно разделить на следующие ряды:

- 1) *ряд пеннина*;
- 2) *ряд клинохлора*;
- 3) *ряд прохлорита*;
- 4) *ряд корундофиллита*.

К этим рядам надо добавить:

5) ряд шамозита;

6) ряд гидрхлоритов.

Рациональный анализ минералов группы хлоритов, произведенный Исколюем еще в 1917 г., показал, что прохлориты и корундофиллиты являются многоосновными производными ангидрида  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Пеннины и клинохлоры являются производными ангидрида  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  и отличаются между собою по продуктам присоединения: в пеннинах группа А [в формуле (2)] представлена метасиликатом, а в клинохлорах – комплексами радикалов ортосиликата и трехвалентного элемента  $-R \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{III} \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$

Ряд шамозита включает более сложные ангидриды<sup>1</sup>.

*Феррисиликаты* представляют собою, по-видимому, некоторую аналогию алюмосиликатам, но изучены они весьма недостаточно. Химически можно различить два ряда: богатые закисным железом – *турингиты* [ангидрид  $(Fe, Al)_4Si_3O_{12}$ ] и богатые магнием – *стильпноmelаны*.

*Хромосиликаты* по своей химической конституции также соответствуют пенникам и клинохлорам. Среди них можно указать *кеммерерит* и *родохром* (аналоги пеннина) и *кочубеит* (аналог клинохлора). В каждом из этих рядов хлоритов можно различать отдельные минералы, химический анализ которых колеблется иногда в широких пределах.

**314. Физические свойства хлоритов.** Хлориты, по внешнему виду и по многим физическим свойствам, весьма схожи со слюдами. Что касается отдельных представителей из группы хлоритов, то отличить их друг от друга по внешнему виду, не прибегая к помощи химического анализа, является задачей, часто совершенно невыполнимой.

Хлориты кристаллизуются в моноклинной системе и, аналогично слюдам, имеют псевдогексагональный облик. Нередко они встречаются в довольно хорошо образованных (обычно таблитчатых) кристаллах, богатых простыми формами (число последних достигает 55). Однако, гораздо чаще они встречаются в виде пластинчатых и чешуйчатых агрегатов, а также в виде сплошных плотных и землистых масс, по структуре аналогичных глинам. Хлориты обладают способностью давать целый ряд двойников, мимезирующих гексагональную систему.

Аналогично слюдам, хлориты обладают совершенной спайностью по (001), параллельно которой они способны расщепляться на тонкие листочки, *гибкие, но не упругие* (чем отличаются от слюд). На спайных листочках хлоритов обнаруживается такая же фигура удара, как и у слюд. Блеск стеклянный, а на плоскостях спайности иногда перламутровый. Цвет хлоритов, по преимуществу, зеленый<sup>2</sup> разных оттенков до почти черного (у железистых разновидностей – *турингит, шамозит*); разности, не содержащие Fe, оказываются почти бесцветными (*лейхтенбергит*). Хромовые хлориты характеризуются красноватым, фиолетовым или розовым цветом; как указывалось уже выше, это является важным диагностическим признаком; хромосиликаты каолино-

<sup>1</sup> Он не был отдельно выделен Орседем.

<sup>2</sup> Название хлоритов произошло от греческого слова «хлорос», что значит зеленый.

вого строения (изумруд, уваровит, везувиан и др.) всегда окрашены в *зеленый* цвет, а хромосиликаты хлоритового строения – в *розовый*<sup>1</sup>. Тв. 2–2,5; уд. вес 2,60–2,85.

В оптическом отношении хлориты (алюмосиликаты) довольно отчетливо распадаются на два ряда. Пеннины оптически и положительно и отрицательны (часто в одной и той же пластинке наблюдаются участки и положительные и отрицательные); угол оптических осей в них всегда очень мал и близок к 0° (они почти одноосны);  $Nm = 1,565–1,580$ ;  $Ng-Np$  от 0 до 0,004. Клинохлоры всегда оптически положительны; угол оптических осей колеблется от 0 до +60° (крайне непостоянен и часто колеблется в одном и том же зерне весьма значительно);  $Np = 1,57–1,59$ ;  $Ng-Np = 0,004–0,010$ . Все хлориты характеризуются весьма отчетливо выраженным плеохроизмом.

**315. Генезис хлоритов.** Генезис хлоритов очень характерен. Это все соединения, выделяющиеся при относительно невысокой температуре – ниже критической температуры  $H_2O$ , но *при высоком давлении*. Исходя из изучения истории подземных вод один из нас (Вернадский) пришел к заключению, что как хлориты, так и хлоритоиды и часть слюд, являются телами, выделяющимися из *глубинных водных растворов*, проникающих породы в более высоких областях (ближе к земной поверхности) в той или иной степени детритовые (глины, песчаники, мергеля и т.п.). Хлориты, входящие в метаморфические сланцы, их сплошь образующие иногда – характерные для области метаморфизма, являются результатом испарения этих подземных глубинных вод, происходящего под давлением в многие сотни и тысячи атмосфер и при температуре 100–400°. Можно рассматривать их как осадки вод, богатых Si, Al, Mg и Fe, аналогично самосадочным солям при испарении соленых озерных вод в биосфере. Процесс очевидно связан, с удалением газов – паров воды и углекислоты – столь характерным для другого образования хлоритов при метаморфизме – сухих трещин.

Они чрезвычайно широко распространены в земной коре и изучение природных условий их образования дает довольно ясную картину их генезиса. Из *магмы* при ее затвердевании *хлориты никогда не образуются*. Хлориты являются характерными минералами *водных метаморфических процессов*, т.е. (наблюдаются в метаморфических породах, при метаморфизации алюмосиликатов, в сухих трещинах и т.д. Но, очевидно, они могут встречаться и в других минеральных телах, где действует высокое давление; так, они наблюдаются в некоторых местах жил, контактов массивных пород, находящихся в областях литосферы, в которых идут процессы метаморфизации. По-видимому, в более глубоких частях этой области, где давление (или температура?) повышается, хлориты не являются устойчивыми.

Существует вполне определенная зависимость образования той или другой группы алюмосиликатов от температуры и давления. В верхних горизонтах метаморфической геосферы, т.е. в областях меньших *t* и *p*, преобла-

<sup>1</sup> Природные кремнеглиноземистые и другие аналогичные соединения весьма часто содержат изоморфную подмесь Сг (в форме, соответствующего хромосиликата). Являющаяся следствием этого окраска тела и служит часто путеводной нитью в ориентировке характера строения ядра данных соединений.

дают хлориты. Они всегда содержат воду и теряют ее при довольно низкой температуре и, по-видимому, неустойчивы уже в нижней метаморфической геосфере. Глубже их лежат магнезиальные алюмосиликаты – черные слюды, которые содержат К-каолиновое ядро; но, являясь продуктом присоединения, могут содержать хлоритовый комплекс. В еще более глубоких зонах устойчивы светлые слюды, не содержащие хлоритового комплекса.

Итак, генезис хлоритов может быть сведен к следующим типам:

- 1) метаморфические породы;
- 2) выделения жильного характера (метасоматические процессы);
- 3) сухие трещины;
- 4) контакты;
- 5) массивные породы (при несколько особых условиях);
- 6) из других алюмосиликатов и их аналогов путем метаморфизации.

1. В метаморфических породах сосредоточена главная масса хлоритов. Ход химических реакций их образования неясен. Однако несомненно, хлориты образуются из самых разнообразных алюмосиликатов при реакциях, связанных с давлением. Давление обуславливает и их выделение в метаморфических породах. Однако здесь они сосредоточены в верхних частях метаморфических пород, так как при увеличении давления, они, вероятно, превращаются в минералы группы слюд (биотиты), авгитов, роговых обманок и т.п. Если породы богаты Са, то и в верхних слоях при давлении образуются опять-таки не хлориты, а хлоритоиды и гранаты. В природе нередко целые горные цепи состоят из хлоритовых сланцев (главным образом, из ряда клинохлора). Метаморфические хлоритовые железные руды образуются в результате метаморфизма поверхностных гидрохлоритов, что приводит к огромным скоплениям железа. Таковы *гриналитовые*. оолитовые руды в Миннезетте (*гриналит* – хлоритовый феррисиликат закиси железа), *шамозитовые* (хлоритовый алюмосиликат закиси железа) и *турингитовые* (хлоритовый феррисиликат закиси железа) железные руды Чехии и т.д. В лимонитах Лотарингии (мезозой) и Керчи (третичный) хлоритовые железные алюмо- и феррисиликаты играют видную роль; более конечную форму метаморфизма представляют железные руды Чехии (силур) и Миннезетты (докембрий).

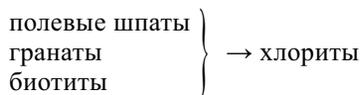
2. В метасоматических жилах хлориты являются одним из наиболее обычных минералов и выделяются здесь из водных растворов, по-видимому, при высоком давлении.

3. Аналогично выделение их в сухих трещинах. Здесь нередко выделяются прекрасные кристаллы пеннинов, клинохлоров, кеммереритов, кочубейтов и т.д.

В контактах, вероятно в связи с действием высокого давления и температуры, идет энергичное выделение хлоритов. По-видимому, они образуются здесь разложением алюмосиликатов.

5. Образование хлоритов из алюмосиликатов путем метаморфизма представляет значительный теоретический интерес. В биосфере, выше метаморфической оболочки мы не имеем ни одного точно наблюдаемого случая перехода хлоритов в алюмокремневые гидраты каолинового строения. Хлориты из гидратов каолинового строения не образуются и в них не переходят.

Несомненно, однако, что в природе нередко совершается переход от тел производных гидратов каолинового строения к хлоритам:



Во всех изученных случаях этот переход отнюдь не представляет собою обычного процесса выветривания, а является процессом *метаморфизации*. Переход в хлориты этих тел может быть объяснен различно. Для полевых шпатов он происходит при действии горячих магнизиальных растворов и связан с полным разрушением каолинового ядра. Для биотитов и гранатов возможно допустить, что образование из них хлоритов связано с химической конституцией этих тел, вероятно, с характером групп атомов, находящихся у них в боковой цепи. Образование хлоритов наблюдается иногда также при метаморфизации авгитов и роговых обманок; в этих случаях проще всего допустить, что выделение хлоритов происходит за счет алюмо- и феррисиликатов, находящихся в них в твердом растворе. Всегда этот переход связан или с давлением или с действием водяных паров при высокой температуре. *Выветривание никогда не дает хлоритов.*

6. Наконец, есть еще один способ образования хлоритов – выделение их в некоторых массивных горных породах. Здесь мы имеем явления различного рода. К сожалению, до сих пор хлориты этого типа даже не анализированы. По-видимому, отчасти мы имеем здесь уже вторичные продукты метаморфизма этих пород, может быть, под влиянием последней пневматолитической стадии застывания магмы, когда пары и горячие водные растворы изменяют ранее образовавшиеся алюмо- и феррисиликаты. Только этим путем можно объяснить образование псевдоморфоз хлоритов в таких массивных породах, по авгиту, биотиту и т.д. С другой стороны, мы имеем хлориты (так называемые *делесситы*), которые выпали в пустотах, даже микроскопически мелких, – большей частью, основных пород (например, базальтов, мелафиров и пр.) и являются продуктом, аналогичным образованию цеолитов в таких породах. Очень часто такой хлорит сопровождает цеолиты. Эти хлориты выпадают при низком давлении. Здесь очень часты близкие по составу к главконитам селадониты (веронская зеленая краска) – гидрохлориты, к сожалению недостаточно изученные. Наконец, есть случаи, где хлорит входит в состав массивных горных пород, как главная составная их часть; таковы, например, некоторые гранитные породы – протогины. Генезис этого хлорита неясен. По взглядам одних он является вторичным продуктом (продукт метаморфизации породы), по мнению других – он выделился в момент застывания породы под сильным давлением.

Есть еще резко иной процесс образования хлоритов, на который не обращают достаточного внимания, но который играет огромную роль в биосфере и является иногда биогенным. Это хлориты, образующиеся на земной поверхности выветриванием и в связи с биогенными процессами (в атмосфере, богатой биогенной  $\text{CO}_2$ ), непрерывно идущими в илах морских и пресноводных. Это разные формы гидрохлоритов и тел, близких к главкониту. Биогенными являются шамозиты (богатые железом) и главкониты (богатые калием). Главные процессы идут в илах, но особенности этих минералов делают не

вполне ясным механизм их образования, связанного с жизнью. Они образуются в среде, богатой  $\text{CO}_2$  и бедной кислородом.

Хлориты здесь образующиеся – глаукониты – иногда богаты К и Na и содержат, как указал П.П. Пилипенко, до 0,2% Li и этим резко отличаются от обычных хлоритов. Может быть их придется выделить в особую группу. Глаукониты являются характерными образованиями морских илов и образуются в них в связи с разложением организмов (бактериальный процесс); они являются оксосолями богатых кремнием ангидридов – до  $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$ ; часть их воды легко удаляется. В пресноводных озерах – в их илах – находятся другого рода хлориты, главным образом магнеиновые.

**316. Изменение хлоритов.** На земной поверхности хлоритыг распадаются, причем, процесс распада довольно своеобразен. По-видимому, процесс идет под влиянием, главным образом,  $\text{H}_2\text{O}$  (может быть  $\text{SiO}_2$ ); вхождение элементов воды сперва дает мало изученные гидрохлориты, но затем разрушает молекулу этих соединений: Al уходит в виде гидратов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуются разнообразные силикаты, главным образом, магнеия, близкие к талькам, палыгорскитовой группе и т.д., которые обычным путем переходят, в конце концов, в опалы, халцедон, кварц и те или иные соли кислот  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и пр. Чрезвычайно характерно, что хлориты *при выветривании никогда не дают алюмокремневых гидратов каолинового строения*; при выветривании в них всегда происходит отделение Al от Si, совершенно неизвестное для алюмосиликатов каолинового строения.

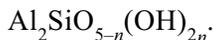
Хлориты, богатые Fe, дают одним из продуктов распада бурый железняк. Магнеиновые хлориты – более прочные соединения; наоборот, железные хлориты, богатые феррисиликатами, легко разлагаются.

Некоторые хлориты содержат в своем составе настолько большое, количество Fe, что являются железной рудой (например, шамозиты, турингиты и др.) и, как указано, составляют значительную часть самых огромных залежей железных руд (лимонитов и сидеритов).

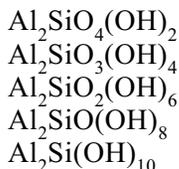
Группа эта несомненно играет большую роль в жизни земной коры, еще невыясненную в своем значении.

### Хлоритоиды

**317. Химический состав и классификация.** Хлоритоиды являются производными *одного* комплексного ангидрида  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ; с химической точки зрения их можно рассматривать как соли кислот, общая формула которых может быть представлена в следующем, виде:



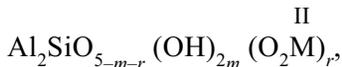
Кислоты эти могут быть, как двухосновными, так и многоосновными. Теоретически возможны следующие гидраты ангидрида  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ :



Химический состав хлоритоидов определяется присутствием в них следующих элементов: Si, O, Al, H, Ca, Mg, Fe, Na, K, F, Li, Mn, Cr, Cl, Co.

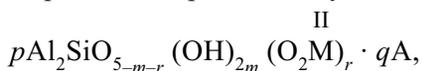
Необходимо отметить, что Ca здесь, в отличие от слюд и хлоритов, играет иногда существенную роль и входит в состав многих хлоритоидов. Fe входит в состав хлоритоидов, главным образом, в виде закиси железа. Щелочи играют заметную роль только в хлоритоидах, богатых кальцием. Ст почти не входит в состав хлоритоидов.

В хлоритоидах так же, как и в хлоритах, имеются свободные *незамещенные гидроксильные группы*. Принимая во внимание это обстоятельство, общую эмпирическую формулу хлоритоидов можно представить в следующем виде:



где M = Ca, Mg, Fe, Mn...

Приведенная формула выражает собою состав лишь основного ядра хлоритоидов, так как многие из них имеют более сложный состав и являются продуктами присоединения к этому основному ядру. Поэтому общая формула хлоритоидов примет следующий вид:



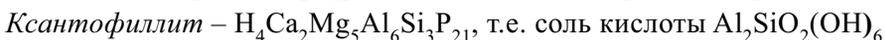
где  $p = 1, 2 \dots 6$ , а  $q = 0$  или  $1$ .

Группа A представляет собою алюминат или другие, богатые алюминием/комплексы [например,  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ].

Однако необходимо указать, что группа хлоритоидов изучена очень мало, химический состав и строение этих тел не может считаться окончательно установленным, и приведенные выше формулы можно пока рассматривать лишь как общие и приближенные схемы.

Не может считаться установленным и объем этой группы. Как указывалось уже выше, хлоритоиды внешне во многих случаях весьма похожи на хлориты; хлориты иногда в своем составе содержат некоторое количество хлоритоидной частицы. Поэтому проведение резкой границы между группой хлоритов и группой хлоритоидов в настоящее время является делом весьма трудным и мы видим, что иногда различные авторы один и тот же минерал относят в разные группы. Поэтому классификация минералов группы хлоритоидов представляет большие трудности и не является точно установленной.

В этой группе может быть выделен ряд минералов, в состав которых в значительном количестве входит CaO; из них можно указать:



*Клинтонит* –  $p(\text{H}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{SiO}_8 \cdot qA$ , т.е. соль кислоты  $\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_6$   
где  $A = \text{Al}_2(\text{OH})_6$ ;  $p : q = 4 : 1$ .

Под именем собственно *хлоритоида* известны соединения, содержащие в своем составе по преимуществу FeO и отвечающие формуле  $\text{H}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , т.е. представляющие собою соль кислоты  $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ . Хлоритоид,

богатый Mg и содержащий в боковой цепи группу, богатую Al, носит название *оттрелита*; его состав может быть выражен формулой:



Менее ясно положение в этой группе минералов с преобладающим содержанием MgO.

**318. Физические свойства.** *Хлоритоиды*, как указывалось уже выше, по внешнему виду и по некоторым своим физическим свойствам, весьма схожи с хлоритами и слюдами. Что касается отдельных представителей из группы хлоритоидов и группы хлоритов, то отличить их друг от друга по внешнему виду, не прибегая к помощи химического анализа, является задачей, часто совершенно невыполнимой.

Хлоритоиды кристаллизуются в моноклинной системе и встречаются иногда в кристаллах пластинчатого облика; обычно они образуют чешуйчатые и листоватые агрегаты. Аналогично слюдам и хлоритам они обладают совершенной спайностью по (001), параллельно которой расщепляются на тонкие листочки; однако, листочки эти, в отличие от слюд и хлоритов, *не гибки и не упруги, а хрупки*, почему минералы группы хлоритоидов называются также *хрупкими слюдами*. Твердость хлоритоидов значительно отличается от твердости слюд и хлоритов – она значительно выше и колеблется от 3,5 до 7. Цвет минералов этой группы довольно разнообразен; кальциевые хрупкие слюды (маргарит) имеют белый или розовый цвет; железистые и магниевые хлоритоиды обычно имеют зеленый или желтый цвет различных оттенков (до черного). Блеск стеклянный; на плоскостях спайности иногда перламутровый. Уд. вес 3–3,6.

Все минералы этой группы оптически двуосны; плоскость оптических осей в них, аналогично слюдам, то параллельна, то перпендикулярна (010); острая биссектриса почти перпендикулярна к (001 2V ( $\pm$ )) колеблется в широких пределах (от 0 до 67°). Средний показатель преломления *N<sub>m</sub>* колеблется у разных членов группы от 1,62 до 1,77; двупреломление небольшое (от 0,004 до 0,013). Обычно отчетливо выражен плеохроизм.

**319. Генезис хлоритоидов и их изменение.** Минералы группы хлоритоидов довольно широко распространены в природе, но изучены они еще менее, чем группа хлоритов. Это характерные *продукты метаморфизма*, которые известны среди кристаллических сланцев в контактовых месторождениях. В области *метаморфических пород* известны так называемые оттрелитовые сланцы, содержащие до 15% оттрелита. Имеются указания на переход в хлоритоиды некоторых алюмосиликатов, например ставролита. Хлоритоиды нередко встречаются в контактовых месторождениях (Шишимская и Николае-Максимилиановская копь на Урале и др.). Иногда они парагенетически связаны с корундом и диаспорой (месторождения наждака в Малой Азии, о-в Наксос, Косой Брод на Урале и др.).

Все хрупкие слюды являются очень стойкими телами и процессы их дальнейшего изменения, путем метаморфизма или выветривания, нам неизвестны.

### Алюмосиликаты богатые $Al_2O_3$

**320.** Как указывалось выше, в природе существует и известно небольшое число сравнительно редких алюмосиликатов, в которых весьма велико содержание  $Al_2O_3$ . Эти алюмосиликаты, вероятно, следует рассматривать как производные алюмокремневых ангидридов  $pAl_2O_3 \cdot qSiO_2$ , где  $p > q$ . Эта группа минералов теоретически имеет большой интерес и возможно, что она пропускается при исследованиях. Поэтому, несмотря на сравнительную редкость этих минералов, следует обратить на них внимание лиц, изучающих минералогию в высшей школе. Сюда можно отнести следующие минералы.

*Ставролит* по своему химическому составу отвечает эмпирической формуле  $H_2(Fe, Mg)_2Al_{10}Si_4O_{26}$  и может рассматриваться как производное ангидрида  $5Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ . Содержание FeO в нем всегда преобладает и отношение FeO : MgO приближается к 3 : 1; иногда анализы обнаруживают наличие небольших количеств CaO и MnO; известен случай нахождения в ставролите 7,13% ZnO. Некоторая часть  $Al_2O_3$  обычно изоморфно замещается  $Fe_2O_3$  (до 18%) и иногда  $Mn_2O_3$  (*марганцевый ставролит* – 11,6%  $Mn_2O_3$ ). Часть  $SiO_2$  замещается обычно  $TiO_2$  (до 0,8%).

Ставролит кристаллизуется в ромбической системе и образует кристаллы призматического (по оси Z) облика; обычно кристаллы имеют вид коротких и толстых столбиков. Весьма часто встречаются двойники по (032), имеющие вид прямоугольного креста, или по (232) имеющие вид косого креста. Спайность ясная по (010); цвет красновато- или черновато-бурый; блеск стеклянный; тв. 7–7,5; уд. вес 3,34–3,77.

Встречается в кристаллических сланцах (гнейсы, слюдяные сланцы, филлиты) совместно с кианитом, андалузитом, силлиманитом и гранатом. Очень часто его образование приурочено к контактам осадочных глинистых пород с гранитными интрузивами.

*Грандидиерит* по своему химическому составу отвечает эмпирической формуле  $H_2Na_2(Mg, Fe)_7(Al, Fe)_{22}Si_7O_{56}$  и может рассматриваться как производное ангидрида  $11Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$ . Кристаллизуется в ромбической системе. Сп. по (100) совершенная и по (010) менее совершенная; цвет голубовато-зеленый; блеск стеклянный; тв. 7,5; уд. вес 2,99. Минерал очень редкий. Найден Лакруа в пегматитах и аплитах Мадагаскара в крупных кристаллах совместно с кварцем, ортоклазом, алмандином, плеонастом, андалузитом и биотитом.

*Сапфирин* по своему химическому составу отвечает эмпирической формуле  $Mg_5Al_{12}Si_2O_{27}$  и может рассматриваться, как производное ангидрида  $6Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Часть MgO может замещаться FeO и часть  $Al_2O_3$  –  $Fe_2O_3$  и  $Mn_2O_3$ . Этот алюмосиликат из всех известных до настоящего времени силикатов является *самым бедным*  $SiO_2$  (11,3–15,3%) и *самым богатым*  $Al_2O_3$  (60,5–67,1%). Кристаллизуется в моноклинной системе, образуя таблицеобразные по (010) кристаллы или плоские зерна. Спайности не обнаруживает; излом раковистый до неровного. Цвет светло-синий, голубовато- или зеленовато-серый, иногда темно-зеленый; блеск стеклянный; тв. 7–8; уд. вес 3,46–3,49. Минерал редкий. Встречается в слюдяных сланцах и гнейсах со шпинелью, силлиманитом, роговою обманкою, а также с кордиеритом и корнерупином (Фискернес на западном берегу Гренландии). Сапфирин иногда

собирается в значительных количествах в сланцах и в изверженных породах, где обычно пропускается. Лакруа (1929 г.) объясняет его происхождение резорбцией осадочных пород магмой.

## БОРОСИЛИКАТЫ И БОРОАЛЮМОСИЛИКАТЫ

**321. Химический характер В в природных соединениях.** Переходим теперь к рассмотрению комплексных кремнеземистых соединений, в которых место Al занимает В, к так называемым *боросиликатам*. Этот класс соединений весьма обычен в земной коре. *Химический характер бора во многом аналогичен Al*. Так:

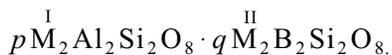
- 1) аналогично  $Al_2O_3$ , бор дает  $B_2O_3$ ;
- 2) аналогично  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  обладает способностью образовывать различные комплексные соединения. Известны, например, кислоты, соли – производные  $pB_2O_3 \cdot qWO_3$ ,  $pB_2O_3 \cdot qMoO_3$ ,  $pB_2O_3 \cdot qSiO_2$  и т.д.;
- 3) гидраты окиси бора по своему химическому составу аналогичны гидратам  $Al_2O_3$ . Так,  $B(OH)_3$  .....  $Al(OH)_3$  и т.д.<sup>1</sup>;
- 4) по аналогии с  $Al_2O_3$  и формула двухосновной борокремневой кислоты будет такова:  $B_2Si_2O_6(OH)_2$ .

Производными этой борокремневой кислоты и являются различные боросиликаты. Все это аналогии формального характера, связанные с формулой борного ангидрида, но они указывают на аналогии более глубокие, на изоморфизм аналогичных соединений, в частности, алюмосиликатов и боросиликатов. Этот изоморфизм выражен не очень резко. Боросиликаты лишь слабо растворяются в алюмосиликатах, алюмосиликаты еще менее растворимы в боросиликатах.

В минералах, содержащих одновременно эти два элемента, чаще встречаются двойные соединения борных и алюминиевых тел с простым отношением В : Al (работы Пенфильда). В зависимости от этого, мы должны различать:

I. Боросиликаты простые главным образом,  $M_2^I B_2 Si_2 O_8$  и продукты присоединения к ним.

II. Боросиликаты сложные, (алюмоборосиликаты) главным образом,



**322. Распространение бора в природе. Химический состав и классификация боро- и алюмоборосиликатов.** В природе В не является редким элементом. Главная масса его сосредоточена в самостоятельных борных минералах. Оставляя в стороне редкие тела, главную массу соединений бора в

<sup>1</sup> Эти гидраты являются очень слабыми кислотами, но в земных глубинах, подобно  $SiO_2$ , кислотные функции  $B_2O_3$  значительно сильнее выражены. При высокой температуре  $B_2O_3$  является энергичным кислотным ангидридом, вытесняющим ангидриды многих других кислот. Причиной этого служит, может быть, не какое-нибудь *изменение* химического характера В в земных глубинах, а *трудная летучесть*  $B_2O_3$  (также и  $SiO_2$ ), сравнительно с летучестью при высокой температуре большинства других ангидридов, дающая возможность реакции «вытеснения» других кислот идти до конца (ср. применение перла буры в аналитической химии).

<sup>2</sup> Аналогично  $Al_2Si_2O_6(OH)_2$  – каолиновой кислоте.

природе можно подразделить на следующие 4 группы:

- |                      |  |
|----------------------|--|
| Первичные соединения | $\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ боросиликаты,} \\ 2) \text{ алюмоборосиликаты,} \\ 3) \text{ гидраты окиси бора – гр. сассолина,} \end{array} \right.$ |
| Вторичные соединения |  |
|                      |  |

В последнее время улучшение методики исследования открывает бор там, где он не предполагался. Возможно, что боросиликаты чаще растворяются в алюмосиликатах, чем мы это думаем. Так бор находится в минералах группы силлиманита (до 1%), дюмортьерита, везувиана, слюд и др. Но эти количества бора незначительны по сравнению с количеством бора, сосредоточенным в указанных выше телах. Все же, однако, принимая во внимание распространенность некоторых из указанных алюмосиликатов в земной коре, общее количество В в них растворенное, должно приниматься во внимание при изучении его истории в земной коре.

Боросиликаты и алюмоборосиликаты являются характерными спутниками застывающих магм (ширы, пегматитовые жилы, контакты и пр.). *Главная масса этих соединений связана с кислыми магмами.* Все они (за исключением турмалина) характерны для Са. Как боро-, так и алюмоборосиликаты являются производными гидратов, аналогичных каолиновой кислоте  $\text{H}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Сюда относятся следующие минералы:

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| I. Боросиликаты       | $\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ данбурит – } \text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \\ 2) \text{ датолит – } \text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \\ 3) \text{ аксинит – } \text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \\ \text{Ca}_2\text{SiO}_4, \text{ где Са может изоморфно} \\ \text{замещаться Fe и Mn} \end{array} \right.$ |
| II. Алюмоборосиликаты |  |
|                       |  |

**323.** *Данбурит* по своему составу очень близко отвечает формуле  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; анализы показывают наличие в нем небольшого количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 0,5%).

Кристаллизуется в ромбической системе и встречается иногда в хорошо образованных призматических (по оси *Z*) кристаллах, богатых простыми формами; встречается также в сплошных массах. Сп. по (001) не очень ясная; цвет бледный винно-желтый, медово-желтый и желтовато-бурый; блеск стеклянный или жирный; тв. 7–7,5; уд. вес 2,95–3,10.

Данбурит – минерал редкий. Генезис его связан с выделением летучих составных частей кислых магм. Впервые был найден в доломите близ Данбури в штате Коннектикут.

**324.** *Датолит* по своему составу довольно точно отвечает формуле  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ; анализы обычно показывают содержание в нем небольших количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Кристаллизуется в моноклинной системе и часто встречается в виде кристаллов с очень большим числом простых форм (число их превышает 100). Бесцветен или зеленовато-желтовато-красновато-белого цвета; блеск стеклянный, в изломе жирный; тв. 5–5,5; уд. вес 2,9–3.

Датолит образуется в связи с горячими водными растворами. Он находится, подобно цеолитам, в пустотах вулканических пород, а также в трещинах

основных изверженных пород; он встречается также в рудных месторождениях (Андреасберг, Фрейберг) и в контактах. Крупное месторождение датолита открыто недавно на Северном Кавказе в группе лакколитов Пятигорья. Это месторождение может иметь промышленное значение, так как его гранатодатолитовая порода содержит, в среднем, до 6%  $V_2O_3$  и может служить для добычи борной кислоты.

**325.** *Аксинит* представляет собою алюмоборосиликат. Состав аксинита довольно сложен и может быть выражен формулой:  $2CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2B_2Si_2O_8 \cdot 2Ca_2SiO_4$ . Часть Ca может изоморфно замещаться Mn, Mg, Fe, H<sub>2</sub>; в случае значительного содержания MnO (до 13,7%), минералу дают название *манганаксинита*.

Аксинит кристаллизуется в триклинной системе и встречается нередко в отчетливо образованных кристаллах с большим числом простых форм (свыше 40). Грани (110) и (110) обычно покрыты вертикальными штрихами. Для кристаллов аксинита чрезвычайно характерна способность давать очень острые двугранные углы<sup>1</sup>. Аксинит образует сплошные, пластинчатые или скорлуповатые агрегаты. Ясная спайность по (010); цвет печенково-бурый или дымчатый, иногда с фиолетовым или красноватым оттенком; тв. 6,5–7; уд. вес 3,27–3,3.

Аксинит обычно образуется из *горячих водных растворов* в связи с пневматолитическими реакциями *кислых магм*, главным образом, гранитных интрузий. Иногда наблюдается превращение полевых шпатов аксинит при участии летучих борных соединений (например в гранитах Корнваллиса). Очень часто образование аксинита на *контактах* гранитных интрузий с известковыми породами, причем иногда образуются породы, заключающие до 60% аксинита (лимуриты).

**326.** *Турмалин*. Группа турмалина, являясь самым важным соединением В в земной коре, с химической точки зрения трудно поддается изучению. Анализ турмалинов является одной из труднейших задач аналитической химии<sup>2</sup>. В эту группу входят следующие элементы:

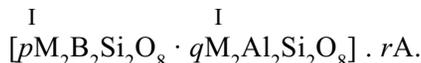
Li, Na, K, Cs, Rb  
F, H.  
II II  
Mg, Fe, Mn  
Ca, Ba  
III III  
Al, Fe, Cr, Mn, B  
Si, Ti  
O

<sup>1</sup> Отсюда произошло и самое название минерала – аксис в переводе с греческого значит топор.

<sup>2</sup> Необычайная трудность анализа турмалинов является следствием одновременного присутствия (OH), F, различных стадий окисления Fe, Mn и может быть Cr – факт, с которым мы уже не раз встречались в предшествующем изложении (гр. фтористых слюд и т.п.). У нас нет возможности точно отличить различные степени окисления Mn и Fe, когда они находятся совместно с H, O, F. По отношению к Li мы вообще не имеем хороших методов количественного определения его в сложных телах.

В разных турмалинах преобладают те или иные составные части, состав их сильно колеблется, почему необходимо различать отдельные, относящиеся сюда, минералы: *шерлы* (черные, богатые FeO), *магнезиальные турмалины* (богатые MgO, большею частью бурые), *ахроиты* (совершенно бесцветные, богатые щелочами), *хромтурмалины* (зеленые, богатые хромом) и т.д.

Все эти тела можно рассматривать как соединения общей формулы:



На присутствие в турмалинах каолинового ядра указывает переход их при изменении в слюды и в алюмокремневые гидраты каолинового строения. Характер частицы A во многом неясен; может быть, в A входят щелочные металлы.

Нередко концы призматических кристаллов турмалина имеют разный состав, или внутренние части кристалла отличаются от наружных; обычны зонарные структуры, причем зоны имеют разный состав.

**327. Физические свойства турмалинов.** Турмалины кристаллизуются в классе  $L^3, 3P$  тригональной системы. Они встречаются, главным образом,

в кристаллах, часто хорошо образованных. Кристаллы, большею частью, вытянуты по вертикальной оси (часто игольчатые), причем на призматических гранях почти всегда наблюдается *вертикальная штриховка* (рис. 48); эта штриховка является следствием наличия многочисленных близких друг к другу призм (вицинальных граней). Иногда встречаются кристаллы пластинчатого облика с тупыми пирамидами и слабым развитием призмы (турмалины, богатые Mg и бедные Fe). Характерно необыкновенное разнообразие простых форм на кристаллах турмалина

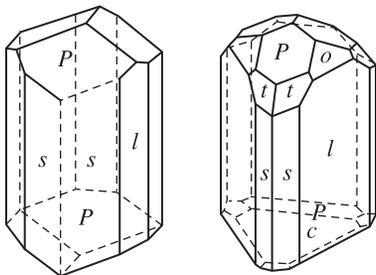


Рис. 48

(около 180). Известны также шестоватые, лучистые, спутанно волокнистые, зернистые и оплошные агрегаты турмалина<sup>1</sup>.

Спайность в турмалинах отсутствует. Двойники чрезвычайно редки<sup>2</sup>. Окраска турмалинов, как и вообще всех продуктов присоединения, весьма разнообразна. Некоторые кристаллы обладают окраской, неодинаковой в различных частях одного и того же индивидуума<sup>3</sup>. В некоторых случаях неодинаковой окраской обладают противоположные концы (по вертикальной оси) кристаллов (гемиморфизм)<sup>4</sup>. Цвет турмалинов связан также и с химическим составом: богатые FeO – черные (шерлы), Mg – бурые и т.д. Тв. 7–7,5; уд. вес 2,9–3,2.

<sup>1</sup> Так например в гранитах Эппрехштейна в Фихтельгебирге встречаются спутанноволокнистые, похожие по структуре на асбест, агрегаты, в сланцах – так называемые *турмалиновые солнца* и т.д.

<sup>2</sup> Для боросиликатов вообще характерна редкость или отсутствие двойниковых образований.

<sup>3</sup> Так например, некоторые кристаллы из Бразилии, из Честерсфильда в Массачузетте состоят из красного ядра и зеленой оболочки.

<sup>4</sup> Кристаллы турмалина с о-ва Эльба и из Липовки на Урале имеют один конец бесцветный, другой – черный.

При различных воздействиях – нагревание, трение, давление и пр., кристаллы турмалина *электризуются*; причем, вследствие полярности  $L^3$ , один конец оси заряжается положительно, а другой – отрицательно (пиро-, пьезо-, трибо-электричество). И в этом случае свойства меняются с составом – шерлы электризуются очень трудно. При высокой  $t^\circ$  турмалины проводят электричество.

Оптические свойства турмалинов также сильно колеблются в связи с химическим составом. Все они одноосны и оптически отрицательны.  $Nm$  колеблется от 1,635 до 1,698;  $Np$  от 1,614 до 1,658;  $Nm - Np$  от 0,020 до 0,035 (турмалины, богатые Mg и Li, наименее двупреломляющи, а богатые FeO – обладают максимальным двупреломлением). Турмалины обладают *сильным плеохроизмом*, причем  $Nm > Np$ , т.е. колебания  $\parallel Nm$  поглощаются сильнее, чем  $\parallel Np$ ; некоторые разновидности турмалина обладают столь сильно выраженным различием в поглощении поляризованных лучей, что употребляются как поляризатор и анализатор («турмалиновые щипцы»); таковы, например, бурые турмалины из Бразилии.

**328. Условия генезиса турмалинов.** Генезис турмалинов вполне определенный и выражается следующей схемой:

- |   |   |  |
|---|---|--|
| I. Месторождения, связанные с кислыми магмами | { | 1) шпильры<br>2) штокверки<br>3) дейки<br>4) пегматитовые жилы |
| II. Месторождения контактового характера      | { | 1) жильные месторождения<br>2) контакты                        |
| III. Осадочные и метаморфические породы       |   |  |

I. 1) *Периферия гранитных массивов является наиболее типичным местонахождением турмалинов.* Турмалины иногда выделяются при этом в самом граните. Известен ряд турмалиновых пород, связанных с гранитом – турмалиновый гранит, турмалинит, люкзульнит, турмалиновый гранулит и т.д. Любопытно, что в некоторых случаях (например, в корнваллийских гранитах или в гранитах около Солль во Франции) видно, что турмалин образовался из ортоклаза и известны псевдоморфозы турмалина и кварца по ортоклазу. Характерен парагенезис турмалинов с  $SnO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CaF_2$ , топазом, апатитом и т.п. (*пневматолитические и штокверковые процессы*).

2) В штокверках турмалин является обычным спутником  $SnO_2$ .

3) В *шпильрах и дейках* почти каждого гранита мы встречаем турмалин, который является, таким образом, чрезвычайно распространенным соединением. Из разновидностей турмалина преобладают в таких гранитах черные шерлы (богатые FeO).

4) В *пегматитовых жилах* турмалины, имея весьма разнообразный характер и состав, являются характерными типоморфными минералами. Последовательность выделения турмалинов в пегматитовых жилах можно представить в следующем виде (по А.Е. Ферсману). Фаза *A* и начало фазы *B* – черные солнца шерла, связанные с процессами первичного выделения в конечных стадиях расплава (турмалиновый гранит). Фаза *D* (начало пневматолитического этапа) – главное время образования шерла в виде огромных

черных кристаллов не очень длинных. Фаза *E* и начало фазы *F* – после некоторого перерыва, или непосредственно нарастая на шерл фазы *D*, начинается образование синего просвечивающего турмалина. Фазы *F-G* – образование полихромного и розового турмалинов обычно в такой последовательности: бурый, зеленый, бурый, розовый, вишневый. Фаза *H* (начало гидротермального этапа) – образование игольчатого шерла нередко с флюоритом и даже цеолитами.

Пегматитовые жилы Эльбы, Бразилии, Мена, Урала (дер. Шайтанка, Са-рапулка, Липовка), Забайкалья (Борщевочный кряж) и др. дают крупные и поразительной красоты разнообразные турмалины.

II. Месторождения *контактного типа* чрезвычайно характерны для *магнезиальных* турмалинов. Нередко такие, часто сплюснутые, кристаллы образуются в известняках и даже гипсах (Пиренеи, Алжир). В процессе, по-видимому, принимают участие горячие воды, связанные с кислыми магмами. В глинистых породах на границе с кислыми магмами наблюдается при этом иногда образование турмалиновых пород (некоторые турмалиновые сланцы и т.д.).

III. В тесной связи с контактными месторождениями турмалина стоит нахождение его в *метаморфических породах* (турмалиновые сланцы), где он иногда является продуктом регионального метаморфизма (образовался из слюд), и выпадение его в жильных областях, связанных с процессами контактового характера, на границе с массивными породами (довольно часто в жилах медного колчедана).

В этом последнем случае мы имеем уже дело с выпадением турмалина *из водных растворов* и очень может быть, что процесс этот более обычен, чем мы думаем.

Так как турмалин разрушается трудно, то он попадает обычно в почву, россыпи, детритовые породы. И здесь иногда заметна перекристаллизация его или дораствание его кристаллов из водных растворов.

**329. Изменение турмалинов.** В более холодные фазы гидротермального процесса и на земной поверхности турмалины с течением времени изменяются и переходят в слюды (мусковит, лепидолит), алюмокремневые гидраты каолинового строения (каолин) и кварц. Бор уходит при этом в виде боратов, переходящих в раствор и собирающихся в морской воде, в соляных озерах и т.д.

Так как турмалин наиболее обычное соединение бора, то роль его в истории этого элемента в земной коре бросается в глаза сама собой.

Цветные и прозрачные разновидности турмалина употреблялись как недорогой ограночный материал. В настоящее время, в связи с его пьезоэлектрическими свойствами, турмалин приобрел большое значение в радиотехнике, где является необходимым и ценным материалом.

## ВАНАДИО- И ФОСФОРСИЛИКАТЫ

**330.** Сложные силикаты, производные ванадиокремневых и фосфорнокремневых кислот, изучены совершенно недостаточно и с химической стороны представляют много неясного. Однако они играют заметную роль в жизни земной коры.

1.  $r\text{MO} \cdot p\text{V}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$  – гр. *ванадиосиликатов*. Ванадиосиликаты являются первичной формой нахождения ванадия в земной коре, если не считать редких и мало изученных сульфованадиевых минералов.

К сожалению, история ванадия в земной коре неясна. В биосфере он дает соединения типа  $\text{V}_2\text{O}_5$  и является аналогом фосфора, но в массивных и метаморфических породах и процессах, с ними связанных, он резко отличается от этих элементов. Здесь фосфор, главным образом, сосредоточивается в виде разнообразных фосфатов, ванадий дает ванадиосиликаты (изоморфная подмесь к силикатам и алюмосиликатам).

По-видимому, в ванадиосиликатах ванадий является аналогом алюминия, и формулу этих тел надо писать, как  $r\text{MO} \cdot p\text{V}_2\text{O}_3 \cdot q\text{SiO}_2$ , а не  $r\text{MO} \cdot p\text{V}_2\text{O}_5 \cdot q\text{SiO}_2$ , хотя вполне доказанным это считать нельзя.

Ванадиосиликаты частью дают изоморфные примеси в группе авгитов, частью связаны с алюмосиликатами. Их химическая природа, и даже часто состав, не поддаются сейчас точному выражению. Некоторые из них (росколит) сближаются со слюдами.

Ванадиосиликаты являются минералами контакта. Некоторые из них наблюдаются в осадочных породах (например в песчаниках Колорадо). Вероятно, эти ванадиевые силикаты являются в конце концов результатом вторичного изменения силикатов и алюмосиликатов, содержащих ванадиевые тела в изоморфной подмеси. На земной поверхности они дают ванадаты.

2.  $r\text{MO} \cdot p\text{P}_2\text{O}_5 \cdot q\text{SiO}_2$  – гр. *фосфорнокремнеземистых соединений* еще менее изучена, чем группа ванадиосиликатов. Соединения эти, по-видимому, находятся в почвах и существование их нельзя забывать. Генезис их часто связан с жизнедеятельностью организмов. Аналогичные фосфорнокислые тела, содержащие еще (Ce), (Y), Ta, Nb, входят в состав минералов пегматитовых жил.

### ИТТРО- И ЦЕРОСИЛИКАТЫ

**331. Общее введение.** Окислы, входящие в состав этих минералов, открыты были в начале XIX столетия<sup>1</sup> и долгое время считались, а потому и назывались «редкими землями». Однако, мы теперь знаем, что элементы группы [Ce] и [Y], совсем нередки. Как видно из таблиц распространения химических элементов в земной коре, Ce и Y являются гораздо более распространенными, чем Ag, Zn, Pb и Cu. То же относится и к La, Nd, процентное содержание которых (каждого в отдельности) в земной коре более, чем процентное содержание Au и т.д. Новые применения в технике соединений редких земель заставили обратить внимание на их нахождение в природе, причем оказалась, что они очень распространены; скоро были найдены месторождения там, где их не подозревали.

Первым, что бросается в глаза, при изучении этой группы соединений, является *факт совместного нахождения в иттроцеровых силикатах целой серии родственных химических элементов*. Несомненно, в природе есть законности, выражающиеся в парагенетической ассоциации как минералов, так

<sup>1</sup> Гадолинит, найденный в 1794 г. Гадолином в Иттерби (близ Стокгольма), был первым минералом, давшим, как тогда называли, «редкую землю», названную Эккебергером «иттровой».

и отдельных элементов. По отношению к минералам, это явление во многом выяснено, что же касается случаев постоянной парагенетической ассоциации целой серии химических элементов, то явление это во многом неясно. В данном случае, вместе с Ce и Y, встречается целый комплекс химических элементов, схожих между собою как по условиям своего образования, так и по своим химическим функциям – своеобразная химическая туманность. История исследования «редких земель» определенно указывает нам, как постепенно раскрывалась перед исследователями эта туманность и в руках экспериментатора отдельные, как казалось прежде, элементы распадались на свои ближайшие компоненты. Так например, в 1901 г. Демарсэ отделил от самария новый элемент, названный им европием (Eu); в 1885 г. Ауэр фон-Вельсбах разложил прежний дидимий на Pr и Nd, и т.д. Группу совместно встречающихся в природных соединениях элементов редких земель составляют 15 элементов, не считая скандия, который обычно с ними находится вместе. Оставляя в стороне иттрий, атомный вес которого 88,92 (и который не относится к этой группе элементов), все остальные являются тяжелыми элементами (металлами), с атомным весом от 138,92 до 175. Это будут<sup>1</sup>:

Лантан	La	138,92	Диспрозий	Dy	162,46
Церий	Ce	140,13	Гольмий	Ho	163,5
Празеодимий	Pr	140,92	Эрбий	Er	165,2
Неодимий	Nd	144,27	Туллий	Tu	169,4
Самарий	Sm	150,43	Иттербий	Yt	173,04
Европий	Eu	152,0	Кассиопей (Лютеций)	Cp	175,0
Гадолиний	Gd	157,3	Иттрий	Y	88,92
Тербий	Tb	159,2	Скандий	Sc	45,10

Эти элементы занимают 15 номеров Менделеевской системы 57–71, но сверх того в природе мы должны относить к ним иттрий (39) и скандий (21). Элемент 61 (иллиний или флоренсий) до сих пор точно не установлен (кроме следов) – ни на земле, ни в космосе, где (например в звездах) некоторые из них (например Eu) играют заметную роль; его нет в метеоритах, где другие найдены.

По своим химическим свойствам и условиям нахождения в земной коре группа этих элементов распадается на два ряда: церовый и иттровый. Основанием этому служит резко различная растворимость определенных солей этих элементов, употребляемых в анализе (нитратов, сульфатов, этилсульфатов и т. д.). Элементы располагаются в следующую строку:

La, Ce, Pr, Nd, Sm	Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yt, Cp
церовый ряд [Ce]	иттровый ряд [Y]

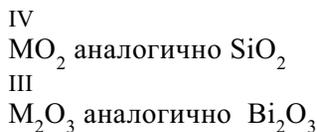
Нельзя не отметить, что разделение на эти два ряда, которые мы будем обозначать [Ce] и [Y], основано на данных анализа, свойствах некоторых их солей, а не на величине их атомных весов, хотя явно с ними связано, так как порядок элементов при этом не нарушается.

<sup>1</sup> Кроме скандия и иттрия, химически сюда не относимых, еще актиний по-видимому является постоянным спутником [Ce].

Хотя количество отдельных элементов обоих рядов колеблется в природе, мы все же наблюдаем, что в земной коре оба ряда встречаются в различных минералах. Обычно, в одних минералах преобладает количественно церовая группа [Ce], в других – иттривая [Y]. Почти для каждой формы соединений этих элементов в природе мы имеем эти два ряда. Так как атомный вес Y резко отличается от атомного веса Ce, а спутники их мало различных по атомному весу, то минералы этих двух рядов сильно отличаются друг от друга по удельному весу и другим физическим свойствам. Химический характер их окислов различен и некоторые из них являются, в условиях наших лабораторий, основаниями, более сильными, чем магнезия, другие имеют кислотный характер. Однако можно думать, что все эти тела в общем являются изоморфными, так как встречаются во всех комплексах вместе<sup>1</sup>.

С аналитической точки зрения, соединения этих элементов обладают большим сходством реакций. Дать полный количественный анализ комплекса [Ce] или [Y], или [Ce, Y], с обозначением процентного содержания входящих в эти группы компонентов, сопряжено с непреодолимыми и пока неразрешимыми трудностями, особенно, для ряда иттрия. В силу этого, при количественных определениях дается лишь общая сумма этих элементов. Но эта сумма определяется очень точно, поэтому формула данных тел, при употреблении символов [Ce] и [Y], может быть дана более точно, чем, например, формула минералов, заключающих Mn разной степени окисления или минералов, одновременно содержащих OH, F, Li, Na.

**332. О формуле окислов [Ce] и [Y]. Распространение [Ce] и [Y] в земной коре.** Элементы эти дают два типа окислов:



Обычными и более важными являются окислы типа  $\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}$  (изоморфны с  $\text{BiO}_3$ ). Окислы типа  $\overset{\text{IV}}{\text{MO}_2}$  не дают солей, а если и дают, то соединения эти крайне непрочно и в природе, с достоверностью, ни разу не наблюдались<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Вероятно при *t* и *p*, при каких шло образование в земной коре содержащих их минералов, свойства редких земель более близки, чем в условиях химических реакций наших лабораторий.

<sup>2</sup> Указание на трехатомность элементов «редких земель» является одной из заслуг Д.И. Менделеева. Однако, по отношению к Ce господствующим типом окисла является  $\text{CeO}_2$ , что видно и из положения Ce в периодической системе химических элементов. Но нельзя не отметить, что не все элементы гр. [Ce] и [Y] укладываются в рамки таблицы Менделеева и значение периодической системы в этой области химических элементов весьма слабо выражено. Очень возможно, что мы имеем для [Ce] два ряда – церовый и тербиевый, в которых периодичность свойств выражена пропорционально атомному весу. Однако и при таком допущении пришлось бы выбросить из ряда некоторые другие элементы (например празеодимий или церий).  $\text{CeO}_2$  (может быть  $\text{PrO}_2$ ) встречаются в составе некоторых минералов, принадлежа в таком случае к изоморфному ряду  $\text{Si}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  в термодинамических условиях биосферы (наших обычных лабораторий) представляет свойства *основания*, а не ангидрида (что не отвечает его природным соединениям), но в то же время ионные радиусы трехвалентных редких земель близки к радиусам щелочноземельных металлов. Такие соединения, как  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{Ce}(\text{WO}_4)_3$ , как показал Замбонини, изоморфны. Вопросы эти еще неясны. Не вдаваясь в детали этих вопросов, можно сказать, что вообще для этих элементов наиболее типичными и важными являются полумурные окислы, аналогично  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , дающие комплексные соединения с  $\text{SiO}_2$ , в химии земной коры играющие роль сложных ангидридов.

С этой точки зрения иттро- и церосиликаты являются аналогами знакомых уже нам алюмосиликатов, хотя аналогия эта неполная. Так выявилось, что каолиновых алюмосиликатов они не дают<sup>1</sup>.

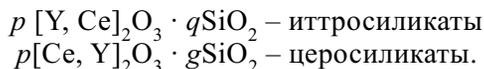
Группа [Ce] и [Y] встречается в природе в первичной форме своих соединений в следующих группах минералов:

- 1) иттро- и церофосфаты
- 2) иттро- и церосиликаты.

Элементы группы [Ce] и [Y] входят также в форме небольшой изоморфной подмеси к некоторым алюмосиликатам (гранаты и др.). При распадении церо- и иттросодержащих тел (выветривания?) могут образовываться галлоидные, оксигаллоидные, углекислые и оксиуглекислые тела, не играющие крупной роли в истории этих элементов, и выпадающие исключительно в коре выветривания.

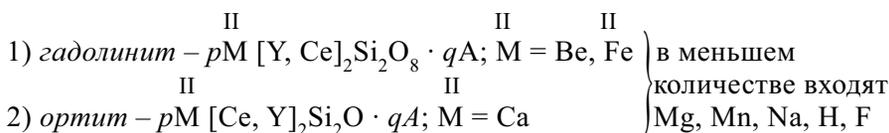
Наибольшее значение имеет нахождение [Ce] и [Y] в фосфатах и иттро- и церосиликатах. Главная масса соединений Ce и добывается из них.

**333. Химический состав иттро- и церосиликатов.** Иттро- и церосиликаты являются производными следующих комплексных ангидридов:

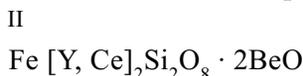


В большинстве случаев отношение  $Si : [Ce \cdot Y] = 2$ , т.е.  $p = 1, q = 2$ . Следовательно, производные вышеуказанных комплексных ангидридов аналогичны по формуле (но не по строению) производных каолиновой кислоты<sup>2</sup>.

Среди них наиболее обычными и распространенными являются два минерала:



Таким образом, для гадолинита можно дать формулу:



или



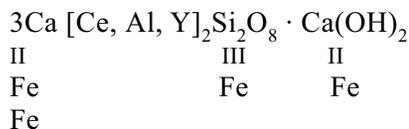
Какая из этих формул отвечает действительности – неизвестно. Кроме того в гадолините всегда присутствует небольшое количество  $ThO_2$  (иногда больше 1%).

Ортит с химической точки зрения изучен лучше. Постоянное содержание в нем  $Al_2O_3$  (до 18,8%) и  $Fe_2O_3$  (до 11,4%) служит до некоторой степени путеводным нитью в структуре этого соединения. Для него можно дать

<sup>1</sup> Малая изученность позволяет это утверждать с оговорками. Нужен синтез.

<sup>2</sup> Кроме иттро- и церосиликатов есть производные тройных кислот:  $p [Y, Ce]_2 O_3 \cdot q SiO_2 \cdot r (Ta, Nb)_2 O_5$ . Таковы найденные (у Ладожского озера) *вишкит* и *лоранскит*. Значительная часть (Y, Ce) элементов примешана к титаносиликатам (см. ниже сфен), дающим еще более комплексные тела.

такую формулу:



Подобно эпидотам встречаются ортиты бедные (ОН) группами. Является несомненным, что есть иттровый и церовый ортит, но первый совсем не изучен.

Несмотря на близость формулы ортита и эпидота едва ли можно говорить о близости их химического строения. Огромная разница в ионных радиусах атомов Al и Fe по сравнению с [Ce] и [Y] заставляют думать, что здесь нет тетраэдрического строения, отвечающего каолиновому ядру.

Синтезы [Ce] и [Y] окислов с SiO<sub>2</sub> дают тела той же ионной (видимо) формулы, но резко иной кристаллической структуры – Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и т.д. совсем отличны от Na<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CaCe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и т.д.

Выяснение этого различия – дело будущего.

Ортиты почти всегда включают примесь ThO<sub>2</sub> (церовые до 3,5%, иттровые, по-видимому, больше). Количество урана значительно меньше.

**334. Физические свойства.** *Гадолинит* кристаллизуется в моноклинной системе; в ясно образованных кристаллах встречается весьма редко и большею частью находится в сплошных массах и вкрапленным. Спайности не обнаруживает. Тв. 6,5–7; уд. вес 4,0–4,3. *Ортит* кристаллизуется в моноклинной системе. Кристаллы его очень похожи на кристаллы эпидота и также обычно вытянуты по оси Y; часто встречается в сплошном виде и вкрапленным. Спайность весьма неясная. Тв. 5,5–6; уд. вес 3,2–4,2.

Гадолинит и ортит по своим внешним признакам резко отличаются от большинства других природных соединений. *Наиболее характерным диагностическим признаком их является темная, часто черная, со смолистым жирным блеском в изломе, окраска.* Окраска зависит, вероятно, от химической структуры этих соединений (может быть, как продуктов присоединения к церо-иттросиликатовому ядру), а не от свойств входящих элементов. По этому признаку можно почти безошибочно отличать эти минералы от большинства других минералов<sup>1</sup>.

Остановимся еще на одном, в высшей степени интересном, свойстве этих соединений. Еще давно Деклазо заметил крайне странную аномалию оптических свойств этих соединений. Минералы оптически двусосны. Но оказалось, что почти для каждого индивида этого ряда существуют как бы две разности. Одна разность по своим оптическим свойствам соответствует кристаллическому сложению, т.е. наружная форма многогранника отвечает его внутреннему строению; другая разность соответствует как бы аморфным, изотропным веществам и не действует на поляризованный луч. При нагревании аморфной разности наблюдается характерное свечение, изменение в объеме, иногда вспучивание и переход в тело, которое уже нормально дей-

<sup>1</sup> Есть еще один класс соединений, обладающих такую же типичной черной окраской – титанистые соединения. В этих соединениях окраска уже зависит исключительно от свойств самого Ti.

твует на поляризованный свет. Обстоятельство это является весьма важным диагностическим признаком этих тел. Долгое время это явление не находило себе объяснения<sup>1</sup>. В настоящее время некоторые исследователи считают, что превращение кристаллического вещества в аморфное происходит вследствие распада кристаллохимической решетки, вероятно, под влиянием радиоактивного воздействия; такому состоянию вещества дают название *метамиктового явления*. Оно настоятельно требует изучения – может открыть важные явления.

**335. Условия генезиса и изменения.** Вещества эти встречаются в природе при совершенно определенных условиях. Все они являются продуктами расщепления кислых магм или тесно с ними связаны. Месторождениями их являются:

- 1) массивные породы (кислые и щелочные);
- 2) пегматитовые жилы;
- 3) контакты.

Минералы эти вообще являются спутниками *массивных кислых пород*. В парагенетической связи с ними встречаются цирконосиликаты, фосфаты, сфен, вольфрамовые руды,  $\text{SnO}_2$ , слюды – все минералы пегматитовых жил (и штокверков) кислых пород гранитного и сиенитового типов. Ортиты в микроскопических включениях очень часто присутствуют в гранитах. Соединения эти местами скопляются в очень больших количествах. Они выпадают частью непосредственно из магм и являются одной из первых генераций.

Чрезвычайно характерно, что в гранитных массивах, богатых редкими землями, последние собираются в двух типах соединений – в ортитах (эти порообразующие ортиты, анализ которых нет, называются *аланитами*) и в группе церовых и иттриевых фосфатов ( $\text{YPO}_4$  – ксенотим,  $\text{CePO}_4$  – монацит), часто заключающих  $\text{ThO}_2$ . Вместе в одном массиве аланиты и фосфаты неизвестны. [Y] и [Ce] окислы собираются еще в апатитах.

На земной поверхности тела эти довольно устойчивы, разлагаются медленно, в силу чего попадают в россыпи. По-видимому, при дальнейшем выветривании соединения эти гидратируются, редкие земли отщепляются от кремнезема, ибо их выветриванием образуются слюды и сложные карбонаты [Y] и [Ce]. Дальнейшая судьба [Ce] и [Y] неизвестна, и история этих тел в биосфере совсем не выяснена.

## ЦИРКОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**336. Химический характер Zr. Форма нахождения Zr в природе. Химический состав членов группы.** По своей химической природе, Zr является аналогом Si и Ti. Подобно им, он образует  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , при высокой  $t$  обладает кислотным характером и пр. Подобно  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , способен давать комплексные группы с  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $[\text{Y}]_2\text{O}_3$ ,  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  и т.д. Цирконовые

<sup>1</sup> Допускали существование как бы двух полиморфных разновидностей вещества. Переход этих тел из нормального кристаллического сложения в аморфную разновидность пытались объяснить вхождением в эти соединения элементов воды, при искусственном выделении которой (при нагревании) и получается перегруппировка атомов, обуславливающая свечение. Но оказалось, что свечение (пироломинисценция) дают тела и не заключающие воду. Аналогичные явления дают титанотапалаты и ниобаты, содержащие [Ce] и [Y].

соединения входят в изоморфные смеси соответственных кремнеземистых тел, но способны давать с ними и двойные соединения. Очень возможно, что  $\text{SiO}_2$  дает с  $\text{ZrO}_2$  комплексный ангидрид, аналогично  $\text{TiO}_2$ .

Для Zr нет хороших, легко доступных, аналитических реакций, поэтому он нередко опускается из виду при исследовании минералов. При систематическом ходе анализа он попадает в группу  $(\text{NH}_4)_2$  вместе со многими другими редкими элементами. Это обстоятельство и привело к тому, что Zr кажется редким элементом. Однако есть породы, содержащие до 7%  $\text{ZrO}_2$ .

В первичной форме цирконий встречается в природе в виде следующих соединений:

- 1)  $\text{ZrO}_2$
- 2)  $\text{ZrSiO}_4$
- 3)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{кремнецирконаты} \\ \text{ниобоцирконаты} \\ \text{танталоцирконаты} \end{array} \right.$

**337.** Главная масса Zr сосредоточена в природе в следующих, наиболее обычных и важных для него, минералах:

- 1) *бадделейт* (цирконфавас) (см. § 97)
- 2) *циркон* (см. § 214–216)
- 3) *эльпидит*
- 4) *катаплеит*
- 5) *лоренценит*
- 6) *эвдиалит – эвколит*
- 7) *астрофиллит*
- 8) *мурманит*
- 9) *вёлерит*
- 10) *ловенит*

*Эльпидит* довольно близко отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , т.е. является производным комплексного ангидрида  $\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Кристаллизуется в ромбической системе и образует шестоватые агрегаты. Цвет белый, иногда кирпично-красный; сп. по (110); тв. 7; уд. вес 2,52–2,59. Очень редок. Известен в пегматитах нефелиновых сиенитов Нарсарсука в южной Гренландии.

Известна разновидность эльпидита, с содержанием Ti больше, чем Zr, коричневатого- или розовато-желтого цвета, носящая название *титано-эльпидита*. Встречен в парагенезисе с альбитом и анальцимом в пегматитовых выделениях Хибинского щелочного массива.

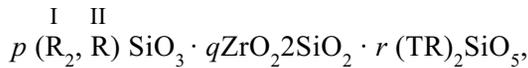
*Катаплеит* довольно близко отвечает формуле  $(\text{Na}_2\text{Ca})\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^1$ , т.е. является производным комплексного ангидрида  $\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Кристаллизуется в моноклинной системе и образует таблитчатые по (001) кристаллы псевдогексагонального облика. Цвет желтый до коричневого; сп. по (110) и (010); тв. 6; уд. вес 2,74–2,81. Встречен в пегматитах щелочных пород Гренландии, Норвегии, Арканзаса.

*Лоренценит* довольно близко отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{Si}_2(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_9$  ( $\text{SiO}_2$  – 34,26%,  $\text{TiO}_2$  – 35,15%,  $\text{ZrO}_2$  – 11,92%). Кристаллизуется в ромбической системе. Бесцветен или окрашен в бурый цвет; блеск сильный, алмазный; тв. 6;

<sup>1</sup> Вода цеолитного характера.

уд. вес 3,42. Минерал очень редкий. Известен в пегматитовых жилах Нарсарсука в Гренландии.

*Эвдиалит* – *эвколит*. Эти минералы, согласно исследованиям Е.Е. Костылевой (1929 г.), слагают изоморфный ряд, общая формула которого может быть выражена в следующем виде:



где R = Na, H, (K); R = Ca, Mn, Fe, Mg;  $p : q = 6 : 1$ ,

т.е. минералы эвдиалитового ряда должны рассматриваться, как продукты присоединения к изоморфным метасиликатам (Ca, Mn, Fe, Mg) SiO<sub>3</sub> и (Na, H, K)<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> комплексного ангидрида ZrO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>. Член (TR)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> очень непостоянный и обычно незначительный по своему количеству<sup>1</sup>, по-видимому, является растворенным в изоморфном сложном метасиликате. В случаях преобладания в смеси компонента R<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, минералам дают название *эвдиалита*, в

случаях преобладания RSiO<sub>3</sub> – *эвколита* и при приблизительно равных количествах этих компонентов – *мезодиалита*.

Минералы этого ряда кристаллизуются в тригональной системе и дают иногда хорошо образованные кристаллы. Сп. по (0001); цвет розовый, красный, малиновый, бурый; блеск от стеклянного до слабожирного; тв. 5–6; уд. вес 2,8–3,1.

В Хибинских и Ловозерских тундрах минералы эвдиалито-эвколитового ряда являются, после полевого шпата, нефелина и эгирина, наиболее распространенными. Они встречаются здесь в значительных скоплениях в пегматитах и, кроме того, входят в состав щелочных пород, иногда в весьма значительном количестве (луявриты). Содержание их в этих породах настолько значительно, что они являются в настоящее время объектом промышленной разведки и изучения на предмет добычи из них Zr. Кроме того, эти минералы известны среди нефелиновых сиенитов Гренландии, Норвегии, Арканзаса США, Мадагаскара.

*Астрофиллит* представляет собою сложный титано-цирконо-метасиликат, состав которого может быть выражен эмпирической формулой (H, K, Na)<sub>4</sub>(Fe, Mn, Ca)<sub>4</sub>(Si, Ti, Zr<sub>5</sub>)O<sub>16</sub>; (SiO<sub>2</sub> – 33,02%, TiO<sub>2</sub> – 11,11%, ZrO<sub>2</sub> – 3,65%)<sup>2</sup>. Кристаллизуется в ромбической системе, причем кристаллы имеют вид вытянутых по оси Z пластинок по (100). Сп. по (100) весьма совершенная; цвет бронзово-бурый, золотисто-желтый; блеск стеклянный, перламутровый до полуметаллического; тв. 3–4; уд. в. 3,3.

Встречается в щелочных гранитах, в нефелиновых сиенитах и в их пегматитовых отщеплениях (Норвегия, Гренландия, Хибины).

*Мурманит* имеет сложный состав, который может быть выражен эмпирической формулой: RO · 2Na<sub>2</sub>O · 4SiO<sub>2</sub> · 4(TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) · 4H<sub>2</sub>O, где R – Mg, Mn, Ca, Fe(SiO<sub>2</sub> – 30,06%, TiO<sub>2</sub> – 38,24%, ZrO<sub>2</sub> – 2,08%). Кристаллизуется в ромби-

<sup>1</sup> Содержание (TR)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> колеблется от 0,52 до 5,19%, ZrO<sub>2</sub> от 11,45 до 15,74%. Кроме того, в составе этих минералов всегда содержится Cl до 1,66% и в некоторых случаях обнаружены Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 2,35%) и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 0,39%).

<sup>2</sup> Есть бедные цирконием и даже бесцирконовые разновидности.

ческой или моноклинной системе и образует пластинчатые выделения. Спайность совершенная; цвет фиолетовый; блеск полуметаллический; тв. 2–3; уд. вес 2,84. Минерал редкий, изучен недостаточно. Встречается с лампрофиллитом, эгирином, полевым шпатом и т.д. в пегматитовых жилах щелочных пород Хибинских и Ловозерских тундр.

*Вёлерит* представляет собою очень сложное соединение, которое можно рассматривать как твердый раствор метасиликата, цирконата и ниобата кальция и натрия, где часть O замещена F. Винчел; дает ему следующую эмпирическую формулу:  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot m\text{Na}_2\text{NbO}_6 \cdot n\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{O}_4\text{F}_2$  ( $\text{SiO}_2$  – 28,4% до 30,6%,  $\text{ZrO}_2$  – 12,7 до 18,3%,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 12,8 до 14,5%). Кристаллизуется в моноклинной системе, причем образует кристаллы призматические или таблитчатые по (100). Сп. п (010) отчетливая; цвет светложелтый до бурого; в изломе блеск жирный; тв. 5–6; уд. вес 3,4. Минерал редкий. Известен в пегматитовых жилах щелочных пород Лангезундфиорда в южной Норвегии.

*Ловенит* в основном представляет собою цирконосиликат Na содержащий F. В состав его входят  $\text{ZrO}_2$  (28,9%),  $\text{SiO}_2$  (29,6%  $\text{TiO}_2$  (2–3%),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (4,1–5,2%),  $\text{Na}_2\text{O}$ , CaO, MnO,  $\text{H}_2\text{O}$ , F (3,8%). Кристаллизуется в моноклинной системе. Спайность отчетливая по (100). Цвет желтый до бурого; тв. 6; уд. вес 3,5. Очень редок. Встречен в пегматитовых жилах нефелиновых сиенитов о-вов Ловена и Аре в Лангезундфиорде южной Норвегии.

Кроме вышеуказанных, известно еще несколько минералов, содержащих  $\text{ZrO}_2$ , имеющих очень сложный химический состав и изученных еще меньше<sup>1</sup>.

**338. Условия генезиса и изменения на земной поверхности.** Все эти соединения представляют собою продукты расщепления и дифференциации силикатных магм, богатых Na, Ca и Zr. По-видимому, богатство магмы Na и Ca и обуславливает выпадение Zr в виде солей, а не в виде свободного комплексного ангидрида. Обыкновенно же, магмы, не содержащие много Na, выделяют Zr в виде минерала циркона. Таким образом, для этих соединений типичны:

- I. Магмы (щелочные и средние).
- II. Пегматитовые жилы.
- III. Дейки.

Катаплеиты образуются из кремнецирконатов, не содержащих  $\text{H}_2\text{O}$  (аналогия с цеолитами, образующимися из безводных алюмосиликатов), в верхней части пегматитовых жил.

На земной поверхности соединения эти распадаются. Поглощают воду. Дальнейшая судьба их совершенно неизвестна.

## ТИТАНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**339. Химическая природа Ti. Форма нахождения Ti в природе.** По своей химической природе, Ti является аналогом Si, даже более близким, чем Zr. В предшествующем изложении мы уже не раз встречались с фактом изоморфной примеси титанистых соединений к соответствующим кремнеземистым

<sup>1</sup> Надо обратить внимание на то, что существуют аналогии алюмосиликатов (алюмоцирконаты), совсем не изученные (улигит).

соединениям (гранаты, орто- и метасиликаты и пр.). Аналогично Si, Ti образует:



Но в химическом характере Ti мы встречаем и резкое его отличие от Si, вследствие его способности давать несколько типов окислов. Так, Ti дает:



Следовательно, в кремнеглиноземистых соединениях Ti может изоморфно замещать как Si, так и Al. В природе соединения Ti, аналогичные Al, встречаются только в форме изоморфных подмесей (например, шпинеллнды, ииваарит и т.д.). Нельзя не отметить, что изоморфизм Ti и Si неполный. Так, для природных соединений  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  можно в этом отношении указать на следующую законность:

1) сложные и простые титанаты растворяются в сложных и простых силикатах;

2) сложные и простые силикаты не растворяются в сложных и простых титанатах<sup>2</sup>.

Совершенно аналогично  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  способна давать комплексные соединения, аналогично алюмо-, церо- и т.д. силикатам. Поэтому и здесь можно различить две группы соединений:

1) *простые соединения* Ti (главным образом соли Fe, Mg, Mn, Ca);

2) *сложные соединения* Ti, Si, Zr, [Ce], [Y], Nb, Ta.

Здесь мы опять сталкиваемся с индивидуальными особенностями  $\text{TiO}_2$ . В комплексных соединениях  $\text{SiO}_2$  доминирующую роль играл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуя алюмосиликаты. В комплексных титанистых соединениях преобладающее положение занимает не Al, а Nb и Ta, которые в сложных силикатах большого значения не имели. Алюмотитанаты существуют только в форме изоморфных примесей к соответствующим алюмосиликатам. Ферри-титанаты и церо-титро-титанаты известны, но не вполне аналогичны соответствующим соединениям  $\text{SiO}_2$ .

Отличие соединений  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  сказывается, обычно уже во внешнем облике силикатов и титанатов. Силикаты окрашены или вследствие их особой структуры, или вследствие свойств оснований и изоморфных подмесей. Титанаты всегда окрашены и обладают часто более или менее резко выраженным металлическим блеском. В цветах титанатов преобладают темно-бурые и темно-красные оттенки; они сильно поглощают свет и на вид чаще являются черными.

<sup>1</sup> Отличать  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  от  $\text{Ti}^{\text{III}}$  в их соединениях мы не умеем, в силу чего структура некоторых титанистых соединений вызывает сомнения.

<sup>2</sup> Или растворяются в очень ничтожных количествах. Явление, следовательно, одностороннее.

Таким образом, в земной коре Ti встречается в форме следующих соединений:

- 1) свободный ангидрид –  $TiO_2$ <sup>1</sup>,
- 2) простые титанаты,
- 3) сложные титанаты,
- 4) изоморфная смесь к силикатам и шпинелидам.

В земной коре Ti является весьма распространенным элементом: количество его, по крайней мере, в два раза превышает количество углерода.

Все титанаты, с точки зрения своего генезиса, являются типичными *магматическими минералами* как кислых, так и основных изверженных горных пород. Так, нет почти ни одной кислой массивной породы, в которой нельзя было бы найти кристаллов сфена и др. В массивных породах, по исчислению Кларка, титановые минералы составляют около 1,5%.

### *Простые титанаты*

**340. Химический состав и классификация.** По аналогии с силикатами, можно ожидать существования *метатитанатов* – солей  $TiO(OH)_2$  и *ортотитанатов* – солей  $Ti(OH)_4$ . Однако, в природе последние достоверно неизвестны и титаномагнетит, считавшийся некоторыми авторами железной солью ортотитановой кислоты ( $Fe_2TiO_4$ ), оказался, после изучения его в отраженном свете, физической смесью магнитного железняка ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) и ильменита ( $FeTiO_3$ ) (см. § 123).

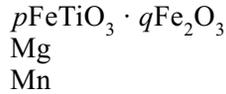
Природные метатитанаты являются производными метатитановой кислоты  $TiO(OH)_2$ , водород которой замещен Fe, Ca, Mn, Mg, Pb. Число минералов этой группы, по сравнению с метасиликатами, очень невелико, и мы можем отметить только следующие:

- ильменит –  $FeTiO_3$
- гейкилит –  $MgTiO_3$
- пирофанит –  $MnTiO_3$
- сенаит –  $(Fe, Mn, Pb)TiO_3$
- перовскит –  $CaTiO_3$

**341. Ильменит (титанистый железняк)** по своему составу лишь в большей или меньшей мере приближается к формуле ( $FeTiO_3$ ). Наиболее чистым разностям, почти точно отвечающим этой формуле, дают особое название *кричтонита*.  $FeTiO_3$  обладает чрезвычайно развитой способностью растворять  $Fe_2O_3$ , на присутствие которой, и притом иногда в очень больших количествах, постоянно указывают анализы. Это растворение не совсем ясно, может быть, растворяется  $Fe_2TiO_5$ .  $Fe_2O_3$  в чистом виде (железный блеск) и  $FeTiO_3$ , хотя и имеют одинаковую кристаллическую сетку (и у того и у другого  $a : c = 1 : 1,359$ ), кристаллизуются в разных кристаллических классах ( $Fe_2O_3$  – с,  $L^3$ ,  $3L^2$ ,  $3P$ , а  $FeTiO_3$  – с,  $L^3$ ). Таким образом,  $Fe_2O_3$ , растворяясь в  $FeTiO_3$ , выкристаллизовывается в необычной для нее при земных термодинамических условиях форме. Кроме того, в составе титанистого железняка

<sup>1</sup> Минералы рутил, анатаз, брукит. См. §§ 93–96.

почти постоянно обнаруживается присутствие  $MgO$  и, притом, иногда в довольно значительных количествах (до 15%), что объясняют изоморфною подмесью  $MgTiO_3$ ; такие разности, богатые  $MgTiO_3$ , называют *пикроильменитом*. Иногда в состав титанистого железняка входит также  $MnO$  (изоморфная подмесь  $MnTiO_3$ ). Общая формула титанистых железняков будет, следовательно, такова:



Очень возможна также небольшая примесь метасиликатов  $FeSiO_3$ .

Ильменит кристаллизуется в ромбоэдрическом классе тригональной системы ( $c, L^3$ ) и дает кристаллическую сетку, тождественную с сеткой гематита. Он очень часто образует кристаллы, весьма богатые простыми формами и имеющие толстотаблитчатый, пластинчатый и, гораздо реже, ромбоэдрический облик. Довольно обычны полисинтетические двойники по (1011), почему на гранях (0001) часто наблюдается штриховатость по трем направлениям, как у гематита и у корунда. Кристаллы часто образуют друзы и веерообразные и розеткоподобные группы; встречается иногда в плотных сплошных массах. Спайность отсутствует.

Цвет железно-черный, часто переходящий в бурый, а иногда в стально-серый; черта, большею частью, черная, но иногда бурая или буровато-красная. Блеск полуметаллический до сильного металлического; тв. 5–6; уд. вес 4,56–5,21. Немагнитен, но иногда проявляет некоторую магнитность (она зависит от примесей).

Ильменит является *типичным магматическим минералом* и наиболее важным типом его генезиса является *непосредственное выпадение из магмы* при остывании ее и кристаллизации. Ильменит выпадает иногда в виде отдельных мелких кристалликов, выделяясь одним из первых при кристаллизации магмы и формировании горной породы. Он встречается, главным образом, в *основных породах* (габбро, диабазы, пироксениты и др.) и гораздо реже и в меньших количествах в горных породах средних и кислых (диориты, сиениты, граниты). Однако наибольшая часть титанистого железняка выделяется из основных магм совместно с магнитным железняком, причем образуется так называемый титано-магнетит. Способ образования ильменита в этих случаях описан выше (см. титаномагнетит, § 125). В таких месторождениях ильменит скопляется иногда в огромных количествах.

Кроме того, ильменит встречается в *пегматитах*, как гранитных, так и щелочных. В гранитных пегматитовых жилах ильменит вообще редкий минерал, и образуется он здесь в первый магматический этап пегматитового процесса (фаза С по Ферсману). В пегматитовых жилах щелочных массивов он встречается гораздо чаще и иногда образует в них заметные скопления (Ильменские горы на Урале, Хибинский щелочной массив и др.).

На земной поверхности титанистые железняки очень устойчивы. Явления выветривания выражены очень слабо. Fe в них почти не окисляется (аналогично Fe, растворенному в самородный Pt). Поэтому, они легко *собираются в россыпях*. На берегах континентов (вдоль берегов Австралии, Ю. и С. Америки, Скандинавии и т.д.) находятся многочисленные их залежи – «черные пески»,

богатые титанистым железняком, титаномагнетитом, магнетитом. Только очень медленно происходит процесс, который в конце концов приводит к образованию из ильменита  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O_3$ .

Титанистые железняки в настоящее время, благодаря хорошо разработанному методу плавки их, могут использоваться как комплексная руда на титан и железо.

**342. Гейкилит** по своему составу приближается к формуле  $MgTiO_3$ , однако всегда содержит некоторое количество  $FeO$  (до 12,1%) и  $Fe_2O_3$  (до 7,7%). Изоморфен с ильменитом и дает очень близкую с ним кристаллическую сетку. Весьма редко дает ромбоэдрические кристаллы с ясной спайностью по (0001) и обычно встречается в неправильных зернах. Цвет голубоватый или голубовато-черный; блеск металлический; тв. 6; уд. вес 4. Минерал очень редкий. Известен в россыпях цветных камней Раквана на о-ве Цейлоне.

*Пирофанит* по своему составу близок к формуле  $MnTiO_3$ . Вполне изоморфен с ильменитом. Минерал очень редкий.

*Сенаит*. Состав его может быть выражен формулой  $(Fe, Mn, Pb)TiO_3$  (где  $FeO$  до 26,9%,  $MnO$  до 17,6%,  $PbO$  до 11,4%). Вполне изоморфен с ильменитом. Цвет черный, блеск полуметаллический; тв. 6; уд. вес 4,8–5,3. Минерал очень редкий, известен только в россыпях (алмазные россыпи в Бразилии).

**343. Перовскит** по своему химическому составу довольно близко отвечает формуле  $CaTiO_3$ , однако в нем почти всегда присутствует  $FeO$  (от 0 до 4,79%).

Перовскит обычно встречается в виде кристаллов кубической системы, для которых известно 23 простых формы. Преобладающим развитием пользуются грани куба (100), октаэдра (111) и ромбического додекаэдра (110). Кристаллы перовскита в месторождениях контактового типа имеют кубический облик (они достигают иногда величины до 12 см по ребру куба); в изверженных породах облик их октаэдрический с подчиненным развитием граней (100) и (110). Грани куба перовскита бывают часто покрыты штриховкой или обладают сложной скульптурой. Спайность довольно ясная по кубу. Рентгенометрическое исследование показало, что перовскит является минералом псевдокубическим и в действительности кристаллизуется в бипирамидальном классе ромбической системы. Псевдокубические кристаллы являются полисинтетическими двойниками, сложенными огромным количеством мельчайших неделимых ромбической системы, причем двойникование носит, по-видимому, вторичный характер.

Цвет перовскита железно-черный, серовато-черный, красновато-бурый, желтый; черта бесцветная, сероватая; блеск алмазный до металлического; темные разности не прозрачны, светлые – просвечивают; тв. 5,5; уд. вес 3,95–4,04; оптически анизотропен;  $Nm = 2,34–2,38$ ;  $Ng-Np = 0,017$  или меньше.

Наиболее часто перовскит встречается в виде микроскопических кристалликов в *основных меллилитовых и нефелиновых породах* (меллилитовые базальты, нефелиновые базальты и др.), причем он выделяется при застывании одним из первых и поэтому обычно он не содержит включений, будучи сам включен в различные минералы этих пород.

В более крупных выделениях перовскит встречается в *контактовых месторождениях*. Его выделение приурочено к кристаллическим сланцам, тальковым и хлоритовым сланцам и к известнякам, метаморфизованным под влиянием

янием интрузий (минеральные копи в Назямских, Чувашских и Шишимских горах на Урале, Вильдкрейцнах в Тироле, около Цермата в Швейцарии и др.). Парагенетически перовскит связан здесь с другими контактовыми минералами – с хлоритами, гранатами, сфеном, диопсидом, кальцитом и др.

При разрушении перовскита он переходит, по-видимому, в лейкоксен или в одну из полиморфных разностей  $TiO_2$  (вероятно, анатаз).

### *Сложные титанаты*

**344. Химический состав и классификация.** Среди сложных титанатов можно различить две группы (аналогично цирконовым телам):

1) производные комплексных ангидридов  $pTiO_2 \cdot qSiO_2$  – *титаносиликаты*,

2) производные комплексных ангидридов – соединений  $TiO_2 (Nb, Ta)_2O_5$  и  $[(Ce), (Y)]_2O_3$ .

Первая группа немногочисленна, но к ней принадлежит один из наиболее распространенных минералов – сфен или титанит. Минералы этой группы, в основном, довольно просты по своему составу, являясь солями производными комплексных ангидридов  $pTiO_2 qSiO_2$ ; однако они нередко содержат некоторое количество TR, что отчасти сближает их со второй группой сложных титанатов. Минералы эти изучены, в большинстве случаев, недостаточно. Из них мы рассмотрим:

1) *сфен*

2) *рамзаит*

3) *нептунит*

4) *лампрофиллит*

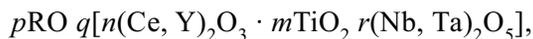
5) *ринколит*

Еще менее изучена вторая группа сложных титанатов, заключающая Nb, Ta, [Ce], [Y]. По сложности своего состава, она напоминает блеклые руды, турмалины и т.п. Сюда входят следующие элементы: Fe, Ca, Mg, Mn, Nb, Ta, Th, U, [Y], [Ce], Zr, Si, Sn, H, F, B, Na, K, Li.

В настоящее время мы имеем большое количество анализов этих тел, но в результатах их разобраться пока невозможно. Точный анализ этих тел представляет неодолимые трудности, вследствие присутствия в них H, F, B, TR,

Nb, Ta, Fe и может быть  $Fe^{III}$  и т.д.

Общая формула таких сложных титанатов может быть представлена в следующем виде:



т.е. сложные титанаты этой группы являются производными тройной комплексной кислоты (например церо-титано-ниобовой). Изоморфно к ним иногда примешаны аналогичные цирконовые соединения. Отношения между  $m : r$  по-видимому просты и едва ли превышают 6. Мы имеем члены этого ряда с преобладанием Nb или Ta над Ti(Zr) и обратно. Отношение между [Ce] и [Y] также меняется; есть разности, богатые [Ce], и разности, более богатые [Y]. Наконец, совершенно неясен характер U, присутствующего в этих соединениях – очень может быть, что он также входит в форме  $UO_3$  в состав комплексного ангидрида.

Мы имеем здесь тела, кристаллизующиеся в нескольких кристаллических системах, но кристаллографически они изучены недостаточно точно, так как кристаллы образованы плоскостями, большею частью, плохо поддающимися измерению, а оптические их свойства не могут быть точно исследованы, ввиду их малой прозрачности.

Наши знания о физических свойствах этих тел неполны. В проходящем, свете они окрашены в бурый или красный цвет; в кусках же цвет их черный. Явление это зависит, вероятно, не от химического характера Ti, а от сложной химической структуры минерала. По-видимому, оно является общим проявлением резкой окраски природных соединений Nb, Ta, [Ce], [Y]. Они обладают характерным металлическим блеском, являются проводниками электричества.

Все эти вещества характерны для кислых магм и наблюдаются в дейках и в пегматитовых жилах, связанных с кислыми породами. Обычно, в этих пегматитовых жилах наблюдаются и другие минералы, богатые редкими землями, Nb и Ta – ниобаты, танталаты, церо-иттросиликаты и т.д.

Из этих тел мы рассмотрим:

- 1) *пироклор*
- 2) *эшинит*
- 3) *эксенит – поликраз*
- 4) *лопарит*

В земной коре эти группы являются одними из важнейших первичных тел для Ti, Nb, Ta, [Ce], [Y], отчасти Zr, U, Th, F. Очевидно, следовательно, что они должны играть в земной коре большую роль, чем мы это сейчас себе представляем, так как эти химические элементы в земной коре более обычны, чем например Hg, Ag, Pb или Cu. Их изменения нам неизвестны.

**345. Сфен (титанит)** является производным комплексного ангидрида  $TiO_2-SiO_2$  и представляет собою Ca соль кислоты.  $TiSiO_3(OH)_2$ . Его химическая формула может быть представлена в виде:



Однако химические анализы указывают на частое присутствие в его составе целого ряда других окислов:  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , FeO, MnO, MgO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $H_2O$ . Примесь редких земель должна быть особенно отмечена, так как нахождение их в сфене, может быть, является одной из обычных для них форм нахождения в природе. Обыкновенно количество их в сфенах невелико, но есть разности сфенов, очень богатые редкими землями (до 3%). Форма их нахождения неясна – вероятно, это иттро- и церотитанаты кальция или закиси железа, растворенные в сфене. Не исключена возможность растворения иттро- и церосиликатов. Есть две разности: 1) сфены, богатые редкими землями иттровой группы, – *кейльгауиты* и 2) сфены, богатые редкими землями церовой группы, – *эволиттитаниты*<sup>1</sup>. Хевеши (1929 г.) рентгенохимически установил наличие в титанитах  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  (до 0,12%).

Сфен кристаллизуется в моноклинной системе и встречается, большею частью, в хорошо образованных кристаллах призматического или таблитча-

<sup>1</sup> К последним относится, вероятно, *чевкинит*.

того облика<sup>1</sup>, на которых установлено до 87 простых форм (рис. 49). Сфен известен также в сплошных зернистых массах. Кристаллы сфена обладают хорошо развитую способность к образованию двойников; наиболее обычны двойники по (100), реже по (001). Хорошо выражена спайность по (110) и более слабо по (100) и (112).

Цвет минерала желтый, зеленый, иди бурый до черного; преобладают желтый и бурые цвета. Темноокрашенные малопрозрачные разности принято называть титанитом<sup>2</sup>, светлоокрашенные разности, обычно значительно просвечивающие, – сфеном. Блеск стеклянный, иногда алмазовидный, в изломе близок к жирному; тв. 5–6; уд. вес 3,4–3,6.

Оптические свойства сфена весьма характерны; он имеет высокое светопреломление и двупреломление –  $N_g = 1,979–2,054$ ;  $N_m = 1,894–1,935$ ;  $N_p = 1,888–1,918$ ;  $N_g - N_p = 0,082–0,135$ . Плоскость оптических осей параллельна (010),  $N_m$  совпадает со второю кристаллографическою осью; угол погасания с  $N_g = 47–57^\circ$ . Угол оптических осей положительный, большею частью небольшой и колеблется от 23 до  $49^\circ$ . Темноокрашенные разности обнаруживают заметный плеохроизм.

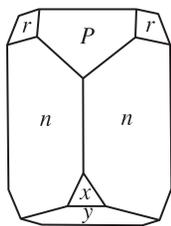


Рис. 49

Условия генезиса сфена весьма разнообразны и сводятся к следующим типам:

- 1) магмы (кислые);
- 2) контакты;
- 3) пегматитовые жилы;
- 4) сухие трещины.

1. Сфен является очень характерным второстепенным минералом *массивных пород* (гранитов, сиенитов, нефелиновых сиенитов, диоритов и др.). Обыкновенно он выделяется из магм в виде мелких, иногда микроскопических кристаллов<sup>3</sup>, являющихся одной из первых стадий выделения соединений в магме (аналогично циркону, ортиту и пр.). Местами он скопляется в выделениях шпирового характера. Иногда наблюдается в *эффузивных породах* (трахитах, фонолитах, андезитах и трахидолеритах). Известны кристаллы сфена в выбросах Везувия и пр.

2. В *контактных месторождениях* сфен является довольно обычным минералом; здесь он встречается как в эндоконтактных, так и в экзоконтактных зонах. В последних он ассоциирует с гранатом, везувианом, диопсидом, эпидотом, хлоритом, кальцитом и другими минералами скарнов. Известны также находки сфена в кристаллических известняках на границе их с гранитами.

3. В *гранитных пегматитах* титанит наблюдается, главным образом, в зальбандах жил, где он образуется в результате контактового воздействия на боковые породы. Он характерен для пегматитов, секущих известняки, диопсидовые породы, амфиболиты и пр. (Слюдянка в Прибайкалье, Селенгинская Даурия и др.). Для *щелочных пегматитов* (сиенитов и нефелиновых сиенитов) титанит является довольно обычным минералом (месторождения Хибинских тундр, Ильменских и Вишневых гор на Урале и др.).

<sup>1</sup> В поперечных разрезах кристаллы сфена дают остроугольную клинообразную фигуру, откуда произошло и самое название минерала («сфен» в переводе с греческого значит клин).

<sup>2</sup> В темнобурых титанитах часть СаО замещена FeO.

<sup>3</sup> Двойники очень редки.

4. Очень распространен сфен в *жилах альпийского типа* (в сухих трещинах) среди кристаллических сланцев. В этих выделениях гидротермального образования сфен встречается в прекрасно образованных светлоокрашенных кристаллах, богатых гранями, и ассоциирует с адуляром, альбитом, гранатом, эпидотом, хлоритом, кальцитом и др. Сюда относятся многочисленные месторождения Альп, отчасти месторождения Назямских гор на Урале и др.

Интересно отметить случаи *вторичного образования* сфена за счет ильменита; случаи «сфенизации» ильменитов известны для Ильменских гор на южном Урале. В этих случаях сфен образует характерную светлую каемку вокруг кристаллов – зерен ильменита.

При выветривании горных пород и других месторождений сфена, он *падает в россыпи*; сфен обнаружен в шлихах на Урале и в Забайкалье.

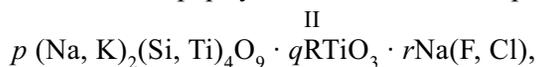
За последние годы в Хибинских тундрах выявлена большая (на протяжении 15 км) зона распространения нефелино-апатито-сфеновой породы с содержанием сфена до 28%. В связи с этим, поставлен вопрос о промышленном использовании сфена для добычи из него титана и двуокиси титана; методы получения концентратов сфена и его обработки находятся еще в стадии решения.

**346. Рамзаит** является производным комплексного ангидрида  $2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$  и по своему составу приближается к формуле  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  (анализы указывают на присутствие в нем небольших количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{TR}$ ). Кристаллизуется в ромбической системе. Сп. по (100) совершенная и по (110) менее совершенная; цвет коричневый, краснобурый и темнобурый; блеск полуметаллический, в изломе жирный; тв. 6,–6,5; уд. вес 3,44. Встречен в нефелиновых сиенитах и их пегматитовых выделениях в Хибинских и Ловозерских тундрах на Кольском полуострове (главным образом, в эндоконтактных зонах).

По Барту и Берману (1930 г.), рамзаит идентичен с лоренценитом и отличается от последнего лишь отсутствием  $\text{ZrO}_2$ .

*Нентунит* является производным комплексного ангидрида  $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$  и по своему составу отвечает формуле  $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiSi}_4\text{O}_{12}$ ; иногда  $\text{MnO}$  преобладает над  $\text{FeO}$  (до 10,22%) и тогда минералу дают название *манганнентунита*. Кристаллизуется в моноклинной системе. Цвет черный, просвечивает красным; блеск стеклянный; тв. 5–6; уд. вес 3,16–3,23. Найден в нефелиновых сиенитах Гренландии, Калифорнии, Хибинских и Ловозерских тундр Кольского полуострова.

*Лампрофиллит* имеет довольно сложный химический состав и изучен недостаточно. Приблизительная формула его может быть представлена в виде:



II

где R = Sr, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba.

Кристаллизуется в моноклинной системе. Сп. по (100) совершенная (минерал легко колется по этому направлению и разделяется на тонкие пластинки), по (010) менее совершенная, цвет золотисто-бурый; блеск полуметаллический; тв. 2–3; уд. вес 3,35–3,53. Встречается в нефелиновых сиенитах и их пегматитовых выделениях в Хибинских и Ловозерских тундрах Кольского полуострова.

К этой же группе минералов можно отнести весьма сложный по своему составу минерал *ринколит*, представляющий собою редкоземельный титано-силикат Ca, Sr и Na<sup>1</sup>. До настоящего времени он изучен недостаточно и выразить формулой его химический состав не представляется возможным. Согласно анализу в состав его входят (в %): SiO<sub>2</sub> – 27,6, TiO<sub>2</sub> – 11,2, ZrO<sub>2</sub> – 4,35, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,0, TR – 18,0, CaO – 24,7, SrO – 3,3, Na<sub>2</sub>O – 6,7, K<sub>2</sub>O – 0,2, F – 6,0, H<sub>2</sub>O – 1,8; кроме того, в состав его входит некоторое количество ThO<sub>2</sub>. Ринколит кристаллизуется в моноклинной системе и образует кристаллы, вытянутые по оси Z; спайность совершенная по (100); цвет, желто-зеленый до буро-желтого; блеск жирный, а на плоскости спайности стеклянный; тв. 5; уд. вес 3,4.

Известна *аморфная* разность ринколита, которой присвоено особое название *ловчоррита*. Он имеет желтый или буро-желтый цвет и встречается в сплошных массах, внешне напоминающих канифоль; тв. 5; уд. вес 3,15–3,32. Ловчоррит изучен совершенно недостаточно и, по-видимому, представляет собою ринколит, перешедший в метамиктовое состояние.

Найден в пегматитовых отщеплениях нефелиновых сиенитов Хибинских тундр, где он встречается иногда в довольно значительных скоплениях. Представляет большой промышленный интерес, так как может служить для добычи редких земель и тория. В настоящее время некоторые месторождения его на горе Юкспор разведаны и разрабатываются.

**347.** Под именем *пирохлора* объединяют минералы, которые представляют собою церо-иттро-ниобо-танталотитановые соединения Ca, Fe, Na, очень богатые Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и F; сверх того пирохлор включает еще Zr, U и Th. Небольшое количество Si указывает на существование членов ряда, содержащих соответственные комплексные силикаты (например *эндейолит*). Пирохлор кристаллизуется в кубической системе и обычно встречается в октаэдрических кристаллах. Сп. по (111) едва заметная; излом раковистый; цвет темный, красновато-бурый до черно-бурого; черта светло-бурая; блеск жирный; просвечивает в краях или непрозрачный; тв. 5; уд., вес 4,18–4,37. Встречается в гранитах Ильменских гор на Урале, в сиенитах Ларвика в Норвегии и др.

*Эшинит* представляет собою Fe-Ca соль комплекса  $p [Ce, Y]_2O_3 \cdot (Nb, Ta)_2O_5 \cdot mTiO_2$  (преобладает церовая группа). Всегда содержит большое количество ThO<sub>2</sub> (до 17,55%). Кристаллизуется в ромбической системе, причем кристаллы имеют призматический по оси Z облик и вертикальную штриховку на гранях призмы, либо таблитчатый по (010). Сп. по (100) едва заметная; излом раковистый; цвет железно-черный или бурый; черта желтовато-бурая; блеск полуметаллический или жирный; непрозрачен или просвечивает в краях; тв. 5–5,5; уд. вес 5,06–5,23. Эшинит известен в нефелиновых сиенитах Ильменских гор на Урале и в Норвегии.

*Эвксенит-поликраз* имеют чрезвычайно сложный химический состав и аналогично эшиниту являются солями комплекса  $p [Y, Ce]_2O_3 \cdot q(Nb, Ta)_2O_5 \cdot mTiO_2$ . В отличие от эшинита, в них значительно преобладает иттровая группа и, кроме того, они содержат значительное количество урана (до 16,5% UO<sub>2</sub>), тогда как ThO<sub>2</sub> входит в меньшем количестве (до 4,6%). Эвксенит и поликраз различаются между собою отношением  $q : m$  – у эвксенитов

<sup>1</sup> По своему составу и характеру близок к *ринкиту*.

это отношение приближается к 1 : 2, у поликразов – к 1 : 6. Кристаллизуются в ромбической системе, причем отчетливо образованные кристаллы наблюдаются редко. Цвет буровато-черный; черта красновато-бурая; блеск металлоидный или жирный; тв. 6,5; уд. вес 4,6–4,99. Минералы очень редкие. Встречены в пегматитовых жилах Норвегии.

Вероятно, в эту же группу должен быть отнесен *лопарит*, также представляющий собою редкоземельный ниоботитанат натрия и кальция. Химически этот минерал изучен недостаточно. Рентгено-химические исследования Гертнера (1930 г.) установили в нем, кроме TR, Nb и Ti, также наличие Ta, Th и U. Лопарит кристаллизуется в кубической системе и встречается, обычно, в виде мелких кристаллов, на которых преобладающе развиты грани (100) и (111); весьма часты двойники прорастания по (111). Цвет черный, бурый, красно-бурый; блеск почти металлический; тв. 5,5; уд. вес 4,73–4,77. Впервые описан И.Г. Кузнецовым (1925 г.), который обнаружил его в контактовых зонах нефелиновых сиенитов Хибинских тундр (контакты Маннепахка). В дальнейшем лопарит был обнаружен во многих местах Хибинских и Ловозерских тундр; в последних он встречается в больших количествах, являясь составною частью некоторых разновидностей нефелиновых сиенитов (луявритов). Количество его здесь настолько велико, что породы эти приобретают большое промышленное значение. Месторождения эти в настоящее время разведываются, и изучаются методы получения концентратов лопарита и выделения из него редких земель и ниобия.

### ПРОИЗВОДНЫЕ $MnO_2$ – МАНГАНИТЫ

#### 348 Характер окислов Mn и химическая конституция манганитов.

Аналогичные по формуле с силикатами, манганита резко отличаются от них по своим внешним признакам и по истории в земной коре.

Самым главным и характерным свойством этих соединений является еще более резкая, чем для титана, способность марганца одновременно существовать в природных соединениях в нескольких стадиях окисления, причем свойства окислов марганца очень различны. В природных соединениях Mn может являться как:

$MnO$  – аналог  $FeO$ ,  $ZnO$  ...

$Mn_2O_2$  – »  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ...

$MnO_2$  – »  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  ...

Более высокие степени окисления Mn в природе с точностью неизвестны ни в чистом состоянии, ни в виде своих соединений<sup>1</sup>. Оба окисла марганца –  $MnO$  и  $Mn_2O_3$  – могут соединяться с  $MnO_2$ , давая более сложные тела, причем  $MnO_2$  должна давать марганцевые соли марганцеватистых кислот (например,  $Mn^{II}Mn^{IV}O_3$ , аналогично  $Fe^{II}SiO_3$ ), а  $Mn_2O_3$  – сложные ангидриды (например, теоретически  $Mn_2O_5$ , т.е.  $Mn_2MnO_5$ , аналогично  $Al_2SiO_5$ ); возможны также соли  $Mn_2O_3$  (например,  $Mn_3O_4$ , т.е.  $Mn^{II}Mn^{III}O_4$ , аналогично  $Mn^{II}Al^{III}O_4$ ).

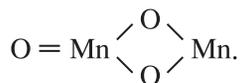
<sup>1</sup> Однако нельзя отрицать возможности их существования. Есть алюмосиликаты, богатые марганцем, желтого цвета (*карфолит*). Цвет этот едва ли совместим с фиолетовыми соединениями MnO и  $Mn_2O_3$  или черными  $MnO_2$ .

Анализ природных соединений марганца крайне затруднителен. Отличать различные степени окисления Mn в соединениях, его заключающих, мы не всегда в состоянии, например, отличать  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$  от  $\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$ .

Эти различия становятся особенно затруднительными в присутствии одновременно  $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ , H Fe, H и т.д. Кроме того, в природе различные марганцевые минералы очень часто находятся совместно (см. выше вады и псиломеланы, § 118–119). Поэтому изучение марганцевых минералов и установление их химической конституции является делом очень трудным, и вопрос этот различными исследователями решается не одинаково.

К числу солей, производных  $\text{MnO}_2$ , можно отнести браунит и гаусманнит.

**349. Браунит** отвечает эмпирической формуле  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и прежде считался за свободный окисел Mn. Однако можно считать несомненным, что он является марганцевой солью метамарганцеватистой кислоты  $\overset{\text{IV}}{\text{MnO}}(\text{OH})_2$ , и его формулу лучше писать в виде  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}\text{O}_3$ . Структурную его формулу, аналогично солям метакремневой кислоты, можно представить в виде:



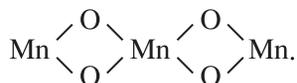
Браунит очень часто содержит  $\text{SiO}_2$  (до 15%), вероятно, в виде изоморфной примеси  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}\text{SiO}_3$ , а также BaO и MgO, которые изоморфно замещают MnO. Действием  $\text{HNO}_3$  разлагается на MnO и  $\text{MnO}_2$ :



Браунит кристаллизуется в квадратной системе и образует кристаллы октаэдрического облика – у бипирамиды (111) угол  $\rho = 54^\circ 19'$  (у октаэдра кубической системы угол  $\rho = 54^\circ 44'$ ). Иногда образует двойники по (101). Сп. по (111) довольно совершенная. Большею частью встречается в зернистых агрегатах. Цвет буровато-черный до железно-черного; блеск почти металлический; тв. 6–6,5; уд., вес 4,8.

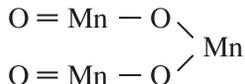
Браунит минерал редкий. Встречается иногда в жилах (вместе с мангани- том), в контактовых месторождениях и иногда в метаморфических породах.

**Гаусманнит** отвечает эмпирической формуле  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и прежде также считался за свободный окисел Mn. Его можно считать марганцевой солью орто- марганцеватистой кислоты  $\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}_2(\text{OH})_4$  и придавать ему, аналогично ортосиликатам, формулу  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}_2\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}\text{O}_4$  или:



Однако рентгеновские исследования гаусманнита показали, что кристаллохимическая структура его аналогична структуре шпинелидов, почему его,

быть может, правильнее считать производным  $Mn_2O_3$  и придать ему формулу  $MnO \cdot Mn_2O_3$ :



Гаусманнит содержит иногда некоторое количество  $SiO_2$ ,  $BaO$  и  $FeO$ . Цинкосодержащий гаусманнит называется *гетайритом*.

Гаусманнит кристаллизуется в квадратной системе и образует кристаллы октаэдрического облика [угол  $\rho$  у бипирамиды (111) =  $58^\circ 57'$ ]. Весьма обычны двойники по (101). Спайность по (001) довольно совершенная. Большею частью встречается в сплошных массах, имеющих зернистое сложение. Цвет буровато-черный; черта красновато-бурая; блеск почти металлический; тв. 5–5,5; уд. вес 4,7–4,9. В шлифах просвечивает бурым цветом.

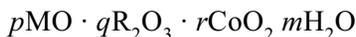
Встречается по преимуществу в жилах вместе с браунитом и иногда с манганитом. В некоторых месторождениях Швеции (Пайсберг, Нордмак и др.) известен в виде довольно значительных скоплений в доломите.

### ПРОИЗВОДНЫЕ $CoO_2$ – АСБОЛАНЫ

#### 350. Химическая природа Co. Химическая конституция асболанов.

Вероятно, к аналогичным по химическому строению с силикатами телам, должны быть причислены очень обычные на земной поверхности соединения кобальта, близкие к марганцевым. По наружному виду они не отличимы от вадов и являются черными, землистыми выделениями, нередко образующими конкреции, корки и натечные массы в верхних частях жил и осадочных отложениях, на дне морей и озер. Большею частью это коллоиды, еще не перешедшие в кристаллические разности. Тела эти заключают H, O, Co, Mn, Fe, иногда – Cu, Ni, Mg, Ca, Ba, K и т.д. Они являются последней стадией, в которой собирается кобальт на земной поверхности.

Их химическая природа неясна. Долгое время считали, что кобальт является в них в форме  $CoO$ , но этому противоречит черный цвет этих соединений, характерный для более высоких степеней окисления кобальта, и количество в них кислорода. Соли закиси кобальта, как известно, розовые. Но неясно, является ли Co здесь в виде  $CoO_2$  или  $Co_2O_3$ . Анализы аналогичных искусственных продуктов указывают на легкость образования черных сложных тел  $pCoO_2 \cdot qCo_2O_3$ . По-видимому  $Co_2O_3$  более устойчив, чем  $Mn_2O_3$  при аналогичных условиях. С другой стороны, теперь получены и искусственные соли  $CoO_2$ , совершенно аналогичные солям  $MnO_2$ , – тела кристаллические, черного цвета (например,  $BaCoO_3$  и т.д.). Принимая все это во внимание, формула этих тел может быть дана как:



где M = Mg, Mn, Fe, Ni, может быть Co; R = Co, Fe, Mn.

Таким образом, эти тела – асболаны – являются, вероятно, сложными производными двуокиси кобальта: мангано-ферри-кобальто-кобальтатами.

**351. Форма нахождения Co в природе. Генезис и изменения асболанов.** Кобальт в природе находится, главным образом, в форме арсинов и их производных, частью полисернистых (пириты) тел; в меньшем количестве

он наблюдается в некоторых сернистых (блеклые руды) селенистых (свинцовые и ртутные) соединениях, может быть, силикатах (оливины). Нельзя, однако, не отметить, что форма распространения первичных соединений кобальта для нас не вполне ясна, может быть дальнейшие исследования укажут на большее его распространение в группе силикатов и алюмосиликатов.

Разрушением этих первичных соединений кобальта на земной поверхности образуются асболаны, причем, по-видимому, кобальт собирается в некоторых телах (в ничтожном процентном отношении) в гидратах окиси железа и пиритах или марказитах вторичного происхождения. Промежуточными соединениями являются здесь мышьяковокислые и сернокислые соединения, переходящие затем в асболаны.

Асболаны образуются, таким образом, в верхних частях месторождений кобальта, выделяясь сперва в виде коллоидных масс (конкреций). Их кристаллическая структура неизвестна. Кое-где в озерах и морях идет значительное выделение конкреций, богатых кобальтом.

Дальнейшая судьба асболанов неизвестна. В более глубоких слоях литосферы они неустойчивы и, очевидно, выделяют  $H_2O$ ,  $O$ , и кобальт переходит в соединение с  $S$  и  $As$ .

Нельзя не отметить здесь разную историю столь близких по атомному весу и многим химическим свойствам элементов  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$  и  $Mn$ . На земной поверхности они дают совсем разные соединения и разделяются, причем  $Fe$  дает  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $Mn - MnO_2$ ,  $Co -$  асболаны, а  $Ni -$  силикаты, богатые  $H_2O$ .

### ПРОИЗВОДНЫЕ $TbO_2$

**352.** На этом можно закончить изложение природных минералов, производных ангидридов  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CoO_2$ . Но нельзя не отметить, что та картина их истории, какая сейчас нам рисуется, намечена только в самых общих чертах. Как мы видели не раз в течение этого изложения, мы всюду, на каждом шагу, наталкиваемся на неполноту наших знаний. Мы не имеем ни точных представлений о химическом составе изучаемых минералов (например в тр. хлоритоидов), ни знакомства с характером их дальнейшего изменения (например иттро-церосиликатов), ни даже их валового состава (например группы эвксенита-поликраза и других иттроцеротитанатов). Но мало-помалу эти недостаточные знания с каждым годом начинают выясняться и улучшаться, благодаря все большей и большей интенсивности научной работы в этой области знания.

Но неполнота наших знаний не ограничивается здесь только этим; несомненно, существуют целые группы химических соединений, о которых мы не имеем даже представления; так например, только в 1910 г. работы Боргстрема установили для виикита и лоранскита принадлежность их к новой группе иттро- (цero-) тантало-(ниобо-) силикатов.

Работы недавнего времени дали нам возможность ознакомиться еще с другим новым представителем минеральных комплексов, относящимся к изучаемой группе тел – с боростаннатами (может быть ферри-боростаннатами), аналогичными боросиликатам. К ним, как оказалось по работам Кнопффа, принадлежат некоторые оловянные руды Аляски (минералы гульсит и пэд-

жит), находящиеся там в условиях, аналогичных парагенезису оловянного камня. Дальнейшие работы выяснят значение этой группы.

**353.** Таким образом, в той или иной форме, мы имеем аналогичные минералы для окислов Si, Ti, Zr, Mn, Co. Есть еще один химический элемент, который должен был бы быть помещен сюда же – это торий. В природе  $\text{ThO}_2$  во многом аналогична  $\text{TiO}_2$ .

А между тем изучение ториевых соединений в лаборатории приводит к установлению резко выраженных других свойств окиси тория. Окись тория, в обычных условиях наших лабораторий, имеет ясно выраженный характер основания, дает соли с кислотами и т.п. Однако попытки выяснить состав природных ториевых минералов, исходя из этих соображений, не могут считаться удачными – мы не получаем никаких определенных и понятных для них формул. Наоборот, все наши данные о составе минералов указывают нам на то, что торий является изоморфным в них с Si, Ti и Zr; приходится допустить для него существование соединений, аналогичных по формуле с соединениями Si, Ti и Zr, соединений, в которых  $\text{ThO}_2$  является кислотным ангидридом.

Это противоречие может быть объяснено гипотезой, что свойства  $\text{ThO}_2$  резко различны при разных термодинамических параметрах; при температуре и давлении, обычных в наших лабораториях,  $\text{ThO}_2$  является основанием, а при температуре и давлениях, отвечающих образованию торийсодержащих минералов,  $\text{ThO}_2$  является кислотным ангидридом. Этой гипотезе не противоречат условия образования торийсодержащих минералов. Это все минералы пегматитовых жил, или кислых массивных пород, образующиеся при высоком давлении и высокой температуре.

Обычно торий наблюдается в виде изоморфной подмеси к соответствующим соединениям Si, Ti, Zr, иногда в довольно большом количестве, например, в церо-тантало-силикатах (виикит и лоранскит) и т.д. Среди минералов, исключительно богатых торием, можно отметить два – *торианит* (содержит торий и уран; *кристаллы* – кубы, очень напоминающие псевдоморфозу гетита по пириту; в гранитах Цейлона) и *торит* или *оранжит*, господствующим соединением которого является  $\text{ThSiO}_4$  (аналогично циркону –  $\text{ZrSiO}_4$ ). Торит, встречающийся в гранитах и связанных с ним пегматитовых жилах, по кристаллической сетке очень близок к циркону (квадратной системы).

Однако, главная масса тория находится в изоморфной подмеси (в очень колеблющихся количествах) в самых различных минералах, нередко богатых редкими землями или цирконием (ортиты, гадолиниты, малаконы, мозандриты, поликраз-эвксениты, пирохлоры, чевкиниты, монациты и т.д.).

Везде здесь торий находится в таких минералах, которые *тесно связаны с кислыми магмами* и находятся в кислых массивных породах, их пегматитовых жилах, или, реже, в жилах, с ними связанных.

Изменение ториевых соединений нам неизвестно. «Мы не знаем ни одного ториевого минерала, выпавшего из водного раствора в коре выветривания. А между тем, изучение ториевой эманации указало, что следы тория рассеяны всюду – в почвах, самых разнообразных породах и т.д. В каком виде там содержится торий – неизвестно. Вероятно, он выпадает в каких-то солях коллоидального сложения. Исследования Щербы указали, что торий находится в осадках некоторых источников (Теплиц в Чехии) в количествах, которые можно открыть химическим путем.

---

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к четвертому тому .....	5
-------------------------------------	---

### ИСТОРИЯ МИНЕРАЛОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

#### Том I

От автора (предисловие к первому выпуску I тома) .....	9
От автора (предисловие ко второму выпуску I тома).....	10

#### ВВЕДЕНИЕ В ИСТОРИЮ МИНЕРАЛОВ

<i>I. Задачи и область ведения минералогии (§ 1–11) .....</i>	11
<i>II. Литература минералогии .....</i>	20
1. Литература по истории минералогии (§ 12, 13).....	20
2. Литература по библиографии минералогии (§ 14).....	22
3. Литература журналов (§15).....	24
4. Общие обзоры и большие руководства по минералогии (§16) .....	25
5. Определители минералов (§17).....	27
<i>III. Земная кора .....</i>	29
1. Оболочки земной коры (§ 18–33).....	29
2. Химический состав земной коры и ее оболочек (§ 34–49).....	43
<i>IV. Несколько замечаний о характере природных химических реакций (§ 50–62).....</i>	59
<i>V. Формы нахождения минералов в природе .....</i>	72
1. Определение минерала (§ 63–66).....	72
2. Горные породы (§ 67–79).....	74
3. Месторождения минералов (§ 80–87).....	88
4. Минеральные тела. Группы первая и вторая (§ 88–99).....	95
5. Третья группа минеральных тел. Учение о жилах (§ 100–123) .....	100
6. Четвертая группа минеральных тел (§ 124–126).....	120
7. Пятая группа минеральных тел (§ 127–135).....	122
8. Шестая группа минеральных тел (§ 136, 137).....	127
9. Седьмая группа минеральных тел (§ 138–142).....	128
10. Восьмая группа минеральных тел (§ 143–146).....	130
11. Девятая группа минеральных тел (§ 147–149).....	132
12. Десятая группа минеральных тел (§ 150, 151) .....	134
13. Псевдоморфозы (§ 152–157).....	134
14. Парагенезис (§ 158–169).....	139
<i>VI. Химический состав и физико-химические свойства минералов .....</i>	146
1. Общие замечания (§ 170–181) .....	146

2. Изоморфные смеси (§ 182–193).....	159
3. Изоморфные ряды элементов (§ 194–199) .....	168
4. Диссоциационные системы (§ 200–204) .....	172
5. Коллоидальные системы (§ 205–207).....	175
6. Кристаллические сростания (§ 208–213) .....	176
7. Пойкилитическая структура (§ 214–216).....	180

#### ИСТОРИЯ МИНЕРАЛОВ

<i>I. Классификация минералов. Общие указания (§ 217–224) .....</i>	183
<i>II. Первый отдел минералов. Свободные (самородные) элементы и их смеси....</i>	188
1. Общие замечания (§ 225–232).....	188
Литература (§ 233).....	192
2. Группа первая. Газообразные самородные элементы .....	192
1) Общие замечания (§ 234, 235) .....	192
2) Подгруппа первая. Газообразные элементы воздуха .....	194
Воздух: Азот. Кислород. Аргон. Неон. Ксенон. Криптон. Озон. ....	194
Общие указания (§ 236–239).....	194
Свободный кислород (§ 240) .....	196
Свободный азот (§ 241, 242).....	198
Благородные газы (§ 243, 244) .....	199
Озон (§ 245) .....	201
Литература (§ 246).....	202
3) Подгруппа вторая. Газообразные элементы глубоких частей земной коры	
Водород. История водорода (§ 247–249).....	203
Литература (§ 250).....	205
Гелий. История гелия (§ 251, 252).....	205
Гелий в атмосфере (§ 253) .....	208
Добавления и литература (§ 254).....	208
3. Группа вторая. Жидкие самородные элементы (§ 255) .....	209
4. Группа третья. Самородные металлы.....	209
1) Общие замечания (§ 256–258).....	209
Литература (§ 259) .....	210
2) Подгруппа первая. Ковкие металлы .....	211
Самородные железо и никель: $\alpha$ -, $\beta$ -феррит. Камасит. Тэнит. Октиббегит. Аваруит.....	211
Химический состав (§ 260).....	211
Физические свойства (§ 261, 262) .....	211
Нахождение в земной коре (§ 263–267) .....	213
Определение (§ 268).....	217
Литература и добавления (§ 269) .....	217
Самородная платина: Платина, $\alpha$ - и $\beta$ -ферроплатина. $\alpha$ - и $\beta$ -поликсены. Никелистая $\alpha$ -ферроплатина. Палладистая $\alpha$ -ферроплатина. Медистые $\alpha$ - и $\beta$ -ферроплатины. Иридистая ферроплатина. $\alpha$ - и $\beta$ -поликсены. Медистые $\alpha$ - и $\beta$ -поликсены. Палладистые $\alpha$ - и $\beta$ -поликсены. Родистый $\alpha$ -поликсен. Иридистый поликсен. Самородный иридий. Иридистая платина. Палладий.....	218
Химический состав (§ 270, 271).....	218
Физические свойства (§ 272).....	220
Рассеяние платины (§ 273).....	221
Выделение самородной платины из водных растворов (§ 274).....	222
Платина в изверженных породах (§ 275–277).....	222
Работа человека (§ 278).....	225

Определение (§ 279).....	225
Литература (§ 280).....	226
Минералы осмиево-рутениевые: Сысертскит. Невьянскит. Родиевый не- вьянскит. Рутениевый невянскит. Осмит. Платиновый невянскит .....	226
Химический состав (§ 281, 282).....	226
Физические свойства (§ 283).....	227
Работа человека (§ 285).....	228
Определение (§ 286).....	228
Палладистое и родистое золото: Порпецит. Родит (§ 287, 288).....	228
Самородное золото и серебро: Золото. Серебро. Электрум. Кюстелит.	
Медистое золото.....	229
Химический состав (§ 289).....	229
Физические свойства (§ 290).....	230
Золото в земной коре (§ 293–298).....	233
Коренные месторождения самородного золота и электрума (§ 299–309)	237
Вторичные месторождения самородного золота (§ 310–314) .....	245
Месторождения самородного серебра (§ 315–317) .....	248
Изменение серебра (§ 318).....	250
История золота (§ 319–321) .....	251
Определение (§ 322).....	154
Литература (§ 323).....	254
Ртуть – золото – серебро. Самородная ртуть (жидкая, твердая, газооб- разная). Золотая амальгама. Серебряные амальгамы – конгсбергит и аркверит.....	255
Химический состав (§ 324, 325).....	255
Физические свойства (§ 326).....	257
Нахождение в природе (§ 327–330).....	258
Изменения самородной ртути и амальгам (§ 331, 332).....	259
Определение самородной ртути и амальгам (§ 333) .....	260
Литература и добавления (§ 334) .....	260
Природная медь: Самородная медь. Серебристая медь. Железистая медь.....	260
Химический состав (§ 335).....	260
Физические свойства (§ 336).....	262
Месторождения самородной меди (§ 337–344) .....	263
Изменение самородной меди (§ 345–347).....	268
Значение человека в истории самородной меди (§ 348).....	269
Определение самородной меди (§ 349).....	270
Литература и добавления (§ 350) .....	271
3) Подгруппа вторая. Хрупкие металлы.....	271
Общие замечания (§ 351, 352).....	271
Висмут: Самородный висмут .....	272
Химический состав и физические свойства (§ 353, 354).....	272
Месторождения самородного висмута (§ 355) .....	273
Изменение самородного висмута (§ 356) .....	273
Определение (§ 357) .....	273
Литература (§ 358).....	274
Мышьяк и сурьма: Самородный мышьяк. Самородная сурьма Алле- монтит.....	274
Химический состав (§ 359) .....	274
Физические свойства (§ 360).....	274
Самородные мышьяк и сурьма в земной коре (§ 361) .....	275

Определение (§ 362) .....	275
Литература и добавления (§ 363) .....	276
Теллур: Самородный теллур .....	276
Общие замечания (§ 364).....	276
Химический состав и физические свойства (§ 365, 366).....	276
Нахождение в земной коре (§ 367).....	277
Определение (§ 368) .....	277
Литература и добавления (§ 369).....	277
5. Группа четвертая. Самородные металлоиды.....	277
Общие замечания (§ 370).....	277
Самородная сера: Самородные $\alpha$ -, $\beta$ - и $\gamma$ -серы. Аморфная сера $S_p$ . Жидкие серы ( $S_\gamma$ , $S_\mu$ , $S_\pi$ ). Коллоидальная сера. Газообразные серы ( $S_6$ , $S_2$ , $S_1$ ). Волканит.....	278
Полиморфизм и полимерия серы (§ 371–378) .....	278
Минералы серы (§ 379).....	282
Химический состав (§ 380).....	283
Физические свойства (§ 381–385) .....	283
Нахождение самородной серы в земной коре (§ 386–412).....	286
Изменение самородной серы (§ 413–416).....	298
Труд человека (§ 417, 418) .....	299
Определение (§ 419).....	300
Литература и добавления (§ 420) .....	301
Углерод: I. Семейство графита: 1) Графиты: графит, графитит. 2) Шунгиты: шунгит, природный уголь, графитовый уголь (полуантрацит), природный кокс. II. Семейство алмаза: Алмаз. Борт. Карбонадо.....	301
Разности углерода и его термодинамическое поле (§ 421–428).....	301
Минералы самородного углерода (§ 429) .....	305
Химический состав (§ 430–433).....	306
Распределение и характер атомов графита и алмаза (§ 434–438) .....	308
Физические свойства самородного углерода (§ 439–445) .....	311
Месторождения алмаза и карбонадо (§ 446–450).....	315
Нахождения графита в земной коре (§ 451–456).....	318
Цикл минералов самородного углерода в земной коре (§ 457, 458) .....	323
Деятельность человека (§ 459–462) .....	324
Определение минералов углерода (§ 463) .....	327
Литература и добавления (§ 464–466) .....	328
Примечания, исправления и дополнения.....	331

## ЗЕМНЫЕ СИЛИКАТЫ, АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

Введение .....	344
Алюмосиликаты и силикаты в земной коре. Их значение в геохимии алюминия и кремния .....	383
Основные положения систематики силикатов и алюмосиликатов. Подгруппы силикатов и алюмосиликатов, не заключающие металлов .....	394
Подгруппы природных силикатов и алюмосиликатов, заключающие металлы .....	398
Изоморфные ряды элементов, связанные с ними изоморфные смеси и химические аналоги силикатов и алюмосиликатов.....	404

ПРОСТЫЕ АНГИДРИДЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

Природный глинозем – $Al_2O_3$ .....	408
Природная $Fe_2O_3$ .....	411
Природный кремнезем – $SiO_2$ .....	414
Природная $TiO_2$ .....	424
Природная $ZrO_2$ .....	426
Природная $MnO_2$ .....	426

ПРОСТЫЕ ГИДРАТЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

Природные гидраты $Al_2O_3$ .....	427
Природные гидраты $Fe_2O_3$ .....	432
Природные гидраты $SiO_2$ .....	437
Природные гидраты окислов Mn .....	443

СОЛИ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Алюмошпинелиды (гр. шпинели) .....	447
Железошпинелиды (гр. магнитного железняка) .....	449
Хромошпинелиды (гр. хромистого железняка) .....	454
Хризоберилл .....	455

ПРОСТЫЕ СИЛИКАТЫ

(И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

Общее введение .....	456
Соли ортокремневой кислоты (и продукты присоединения к ним) .....	457
Ортосиликаты (средние соли) .....	457
Группа оливина (перидота) .....	458
Группа виллемита .....	466
Продукты присоединения к ортокремневым солям .....	467
Введение .....	467
Группа серпентина .....	469
Группа хондродита .....	476
Группа палыгорскита .....	477
Группа мелилита и геленита .....	480
Группа нумеита (гарньерита) .....	482
Группа хризоколлы .....	483
Группа каламина .....	483
Соли метаакремневой кислоты (и продукты присоединения к ним) .....	484
Общее введение .....	484
Средние соли метаакремневой кислоты .....	490
Семейство пироксенов (авгитов) .....	490
Введение (490). Ромбические пироксены (490). Моноклинные пироксены (494). Триклинные пироксены (503).	
Семейство амфиболов (роговых обманок) .....	504
Введение (504). Ромбические амфиболы (505). Моноклинные амфиболы (506). Триклинные амфиболы (517) .....	504
Соли метаакремневой кислоты, заключающие молекулы воды .....	518
Тальк .....	518
Продукты присоединения к метасиликатам .....	524
Апофиллит .....	524

СЛОЖНЫЕ СИЛИКАТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

Общее введение.....	526
Комплексные ангидриды .....	529
Группа силлиманита .....	530
Группа циркона .....	535
Комплексные гидраты.....	538
Алюмокремневые гидраты каолинового строения .....	539
Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_2O_7$ (543). Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_4O_{11}$ (548). Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_4O_{15}$ (548). Нахождение, образование, изменение в природе (549).	
Алюмокремневые гидраты, не имеющие каолинового строения .....	552
Алюмокремневые галоидангидриды .....	554
Алюмосиликаты и их аналоги .....	557
Введение .....	557
Соли алюмокремневых кислот каолинового строения .....	566
Группа факелита.....	566
Группа лейцита.....	567
Группа полевых шпатов.....	572
Калинатровые полевые шпаты (573). Известково-натровые полевые шпаты (плаггиоклазы) (575). Калибариевые полевые шпаты (гиалофаны) (576)	
Продукты присоединения к алюмосиликатам каолинового строения.....	598
Группа нефелина .....	600
Группа эпидота .....	605
Группа граната .....	609
Другие минералы типа $pMA_2Si_2O_8 \cdot qA$ с Ca и Mg ядром .....	614
Группа берилла.....	617
Группа скаполита .....	620
Цеолиты .....	623
Слюды .....	632
Хлориты .....	645
Хлоритоиды .....	653
Алюмосиликаты, богатые $Al_2O_3$ .....	656
Боросиликаты и бороалюмосиликаты.....	657
Ванадио- и фосфоросиликаты .....	662
Иттро- и церосиликаты.....	663
Цирконовые соединения .....	668
Титанистые соединения.....	671
Простые титанаты .....	673
Сложные титанаты .....	676
Производные $MnO_2$ – манганиты .....	681
Производные $CoO_2$ – асболаны .....	683
Производные $ThO_2$ .....	684

Научное издание

**ВЕРНАДСКИЙ**  
**Владимир Иванович**

СОБРАНИЕ СОЧИНЕНИЙ  
в двадцати четырех томах

Том четвертый

Опыт описательной минералогии  
(1914–1922)

*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*

Печать иллюстраций соответствует  
представленному архивному материалу

Художник *В.Ю. Яковлев*  
Технический редактор *Н.А. Посканная*  
Корректоры *З.Д. Алексеева, А.Б. Васильев,*  
*Р.В. Молоканова, Т.А. Печко, Т.И. Шеповалова*  
Компьютерная верстка *С.В. Ииутиной*

Подписано к печати 07.04.2013  
Формат 70 × 100<sup>1/16</sup>. Гарнитура Таймс  
Печать офсетная  
Усл.печ.л. 56,7. Усл.кр.-отг. 56,7. Уч.-изд.л. 60,2  
Тип. зак.

Издательство «Наука»  
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Е-mail: [secret@naukaran.ru](mailto:secret@naukaran.ru)  
[www.naukaran.ru](http://www.naukaran.ru)

ППП «Типография “Наука”»  
121099, Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-02-038099-8



9 785020 380998