

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ НЕФТИ

ЛАБОРАТОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
БИТУМИНОЗНЫХ СВИТ

Г. И. ТЕОДОРОВИЧ

**АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ
ОСАДОЧНЫХ
ПОРОД**



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА—1958

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НЕФТИ
ЛАБОРАТОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ И УСЛОВИЙ
ОБРАЗОВАНИЯ ВИТУМИНОЗНЫХ СВИТ

552. Литология.

549.

Г. И. ТЕОДОРОВИЧ

АУТИГЕННЫЕ
МИНЕРАЛЫ
ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

~~74007~~
1414

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА—1958



Ответственный редактор
профессор В. П. Петров

1927

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа — «Аутигенные минералы осадочных пород» — рассчитана на широкие круги литологов, а также геологов и геохимиков, изучающих осадочные породы и руды. Целевое назначение ее — возбудить интерес у литологов и геологов к геохимическим условиям образования аутигенных минералов осадочных пород, к расшифровке последовательности их выделения и другим генетическим вопросам.

Эта книга отнюдь не претендует быть атласом-определителем аутигенных минералов осадочных пород; ее задача — привлечь внимание читателя к вопросам генезиса и одновременно вооружить его систематизированными знаниями о физических и особенно об оптических свойствах этих минералов. Кроме того, приводимые здесь простейшие химические реакции позволяют легко различать сходные минералы, а также обнаруживать те или иные полезные ископаемые уже в полевых условиях. Данный труд имеет своей целью также ознакомить химиков и геохимиков со свойствами минералов, которые они изучают методами химического анализа, и притом, зачастую, когда исследуемый образец представляет полиминеральное природное тело.

Предлагаемая работа, конечно, не может заменить обстоятельные труды по минералогии вообще, — такие, как «Минералогия» А. Г. Бетехтина (1950) и другие, или по оптической минералогии (труд А. Н. Винчелла и Г. Винчелла) и т. п. Она преследует цель дать систематизированные сведения и дополнения, касающиеся именно аутигенных минералов осадочных пород, и освещает условия их образования.

К настоящему времени накопился значительный материал об аутигенных минералах осадочных пород как показателях физико-химической обстановки времени их образования в осадке или в сформированных породах; он вкратце сведен

в главе I. Особенно обильны новые материалы по осадочным аутигенным минералам, полученные за последнее время в СССР в связи с осуществлением пятилетних планов развития народного хозяйства и огромным размахом геологоразведочных и геологопоисковых работ. Это обстоятельство, как и наибольшая важность ориентировки в близком для нас минералогическом материале, позволили автору использовать работы главным образом отечественных ученых.

По вопросу об этапах формирования осадочных пород и руд также накоплен значительный материал, однако сводки по этому вопросу отсутствуют, нет единства в понимании отдельных этапов формирования и выявляется необходимость обобщения по минералогической характеристике последовательных этапов жизни осадочных пород и руд. Эти вопросы автор пытается разрешить в главах II и III.

Наибольшее внимание в работе уделяется как минералам первичнохемогенным, так и диагенетическим, т. е. сингенетическим минералам осадочных пород в широком смысле слова. Значительное место отведено характеристике карбонатных минералов, глауконита и железистых хлоритов, осадочных алюмосиликатов «группы глины», цеолитов, окислов и гидрокислов железа и марганца, а также фосфатов кальция и железа.

Теперь все более осознается важная роль коллоидов, как при переносе материала в условиях поверхностных частей земной коры, так и при седиментации и минералообразовании в уже сформированных породах. Эти вопросы автор пытается осветить в главах IV и V.

Если данная работа поможет исследователям освоить прежде всего генетический подход к аутигенным минералам осадочных пород и понять, что без геохимии нет настоящей генетической минералогии, автор будет считать свой труд оправданным.

Глава I

АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Минералы осадочных пород подразделяют на две главные группы — аутигенные и аллотигенные. Аутигенными компонентами осадочных пород, в том числе и аутигенными минералами, называют составные части осадочной породы, образовавшиеся на месте ее возникновения или нахождения (в исходном осадке или в сформированной породе). Аллотигенными компонентами осадочных пород, в том числе и аллотигенными минералами, именуют составные части их, принесенные извне, т. е. образовавшиеся в другом месте и попавшие в исходный осадок уже в переотложенном виде. Нас интересуют прежде всего аутигенные минералы, так как они в большей мере отражают физико-химические условия осадконакопления, диагенеза осадка и жизни сформированной породы.

Аутигенный характер минералов осадочных пород устанавливается по ряду признаков: 1) идиоморфные — совершенные кристаллографические ограничения зерен или, наоборот, неправильные, прихотливые контуры зерен, которые могли возникнуть только на месте; 2) неправильная кристаллографическая, или гипидиоморфная, форма зерен вследствие их одновременного роста на месте; 3) соотношения с другими аллотигенными и аутигенными компонентами осадочных пород — окорковывание на месте, явления регенерации или, наоборот, явления замещения других минералов в осадке или породе, наличие рассеянных остаточных включений минерала (особенно аутигенного), на месте которого развился данный аутигенный минерал; 4) развитие в цементе или основной массе породы различных зерен и участков неправильных очертаний; 5) выстиление или выполнение пор, каверн и трещин в породе;

6) перемежаемость с другим аутигенным минералом, возникающим в близких физико-химических условиях, особенно в виде чередующихся генераций; 7) черты образования, как продукта раскristализации, первичноколлоидного или метакolloидного вещества, что может быть видно хорошо, средне, плохо или очень плохо (в последних случаях наблюдения должны проводиться с наибольшей тщательностью); 8) иногда восстановленный характер минерала в субаквальных отложениях или, наоборот, резко окисленный характер его в коре выветривания; 9) наличие микроглобулярного строения, трещин усыхания зерен и других признаков, свидетельствующих, что зерна исследуемого минерала первоначально представляли коллоидные (гелевые) микроконкреции; 10) характерная форма кристаллических агрегатов минерала (радиолиты, аксиолиты и т. п.); 11) замещение на месте обломочных зерен с признаками, исключающими возможность этого в процессе их переноса.

По генезису аутигенные минералы осадочных пород относятся к четырем основным группам: 1) первичнохемогенные; 2) они же, но позднее перекристаллизованные; 3) продукты замещения при диагенезе и эпигенезе; 4) отложившиеся в свободном пространстве в породе или в полужатвердевшем осадке. Совершенно особую группу составляют аутигенные минералы, возникающие в стадии начального метаморфизма осадочных пород.

Минералы осадочных пород должны привлекать наше внимание как показатели физико-химической обстановки или смены физико-химических обстановок.

Очень многие минералы осадочных пород могут служить показателями условий осадкообразования — значений рН, гН, солености (минерализации и относительного содержания солей) и отчасти температуры (Ферсман, 1922, 1934, 1937, 1939; Вернадский 1925, 1933, 1934, 1936; Пустовалов, 1933, 1940; Сулин, 1935; Теодорович, 1939₁, 1941, 1946₁, 1947; Седлецкий, 1941_{1,2,3}; Гинзбург, 1941, 1942, 1946, 1947; Гинзбург и Рукавишников, 1951; Кротов, 1943; Бриттон, 1936). При оценке значения аутигенных минералов осадочных пород необходимо отличать минералы, — точнее химические соединения (Пустовалов, 1933), — сингенетические от эпигенетических. Сингенетические образования часто продолжают существовать и в постепенно изменившихся условиях (гН, солености и т. д.), при которых уже не происходит их новообразование.

Значения гН, от ясно окислительных до ясно восстановительных условий, лучше всего устанавливаются по железистым или железосодержащим минералам: гидроокислы железа → глауконит → большая часть железистых хлоритов → сидерит → пирит.

В субаквальных осадках обычно значения гН понижаются с глубиной, т. е. условия делаются более восстановительными (возникает генетический ряд минералов); при этом самые низкие значения гН фиксируются теми или иными минералами-индикаторами, наряду с которыми, однако, продолжают существовать и смежные по гН группы минералов.

Общеизвестен ряд осадков бассейнов различной солености, начиная от кальцита, через целестин, CaSO_4 и каменную соль к еще более растворимым солям магния (Курнаков и Николаев, 1938), калия и двойным солям. В этом ряду минералов, отвечающих различной концентрации вод, доломит часто занимает, как показано нами (Теодорович, 1946₁), место между кальцитом и сульфатом кальция, частью перекрывая поле существования последнего. Образование модификаций CaSO_4 зависит не только от солености, но и от температурного фактора. При 25° CaSO_4 выделяется из упаривающейся морской воды в виде ангидрита, если упругость пара раствора менее 17,2 мм; это происходит при начинающемся выделении в осадок NaCl , в присутствии хлористых и сернокислых магния и калия (Вант-Гофф с сотр., 1936). Гипс образуется при упругости пара раствора менее 14,2 мм и более 9,6—9,2 мм.

Мерилом концентрации вод может служить и минеральная форма фторсодержащих минералов. Так, в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ фтор осаждается сначала в виде фторапатита или фторгидроксилапатита, и только «при дальнейшей концентрации бесфосфатного раствора кристаллизуется флюорит» (Казаков, 1937₁, 1939). Иначе говоря, фосфориты характерны для морских вод нормальной солености, а флюорит — для концентрированных морских вод.

Используя ряды минералов или отдельные минералы-показатели, мы получаем физико-химические характеристики условий образования и преобразования осадочных пород. Сингенетические минералы нередко могут быть расположены в генетический ряд (см. выше) или ряды (по гН, солености и другим факторам); при этом минералы эпигенеза могут продолжать генетический ряд сингенеза (Теодорович, 1946₁). Например, более крупнозернистый CaCO_3 известковистых доломитов может при значительном погружении сформированных отложений заместиться CaSO_4 в результате взаимодействия с высокоминерализованными (пластовыми или погребенными) водами.

В нормально-морских условиях карбонатные илы представлены обычно CaCO_3 , который в области шельфа нередко подвергается частичному или полному замещению доломитом; развитию доломита замещения, помимо других факторов, способствует повышение парциального давления углекислоты в иловых водах в частности и в атмосфере вообще (докембрий,

палеозой и другие отрезки времени). В лагунных условиях, при все возрастающей минерализации вод морского происхождения, получают широкое развитие карбонаты магния — доломит (особенно при высоких парциальных давлениях углекислоты в атмосфере) и затем магнезит; последний характеризует более далеко зашедшее концентрирование лагунных вод. На основании наличия тех или иных характерных сингенетических минеральных примесей карбонатные морские и лагунные отложения, например палеозоя, могут быть расположены в следующий ряд, отражающий все возрастающую минерализацию вод бассейна: 1) чисто известковые и доломито-известковые отложения нормального моря, лишенные сингенетических целестина, флюорита и сульфатов кальция; 2) известковистые доломиты и доломиты с сингенетическим целестином и флюоритом; 3) доломиты с сингенетическими ангидритом, целестином и флюоритом; 4) доломиты с сингенетическим ангидритом, без целестина и флюорита; 5) доломиты с сингенетическими ангидритом и магнезитом. Типы 4 и 5 могут быть представлены первичными пятнистыми доломито-ангидритовыми породами (см. стр. 175). В некоторых случаях доломиты с минералогической характеристикой типов 4 и 5 могут возникать и вторично — в три этапа: 1) образование известковистого доломита в нормально-морских условиях; 2) последующее осушение и выщелачивание из известковистого доломита CaCO_3 в островную или континентальную фазу; 3) проникновение вод резко осолоненных лагун в толщу пород медленно погружающихся эрозионно-рифогенных островов или небольших пологих островов среди лагун.

Наиболее интересен вопрос о минералах-индикаторах рН, для большинства которых, однако, практически характерна лишь нижняя предельная величина рН, начиная с которой и выше эти минералы образуются и являются стойкими (Ферсман, 1934, 1937, 1939; Рожкова и Соловьев, 1936; Гинзбург, 1942; Теодорович, 1946₁). Но существуют минералы, например опал, образующиеся и устойчивые при пониженных значениях рН, т. е. начиная с верхней предельной величины рН и ниже. Для ряда соединений установлены и нижняя и верхняя границы значений рН.

Для каждого минерала (химического соединения) следует различать интервал значений рН, в пределах которого возможно его образование, и интервал возможного существования. При постепенном понижении (или повышении) рН минерал может оказаться существующим при значениях рН, меньших (или больших), чем нижний (или верхний) возможный предел его образования. Наличие значительных количеств некоторых солей в растворе может способствовать устойчивости отдель-

ных минералов. Например, обилие NaCl и магниезальных солей в растворе повышает устойчивость доломита; однако при обилии $MgSO_4$ и резком преобладании Mg^{++} над Ca^{++} возникает уже магнезит. Наконец, что важно, в зависимости от солевого состава воды может смещаться и сама граница значений pH, начиная с которой возможно образование данного минерала. На кальцит (карбонаты) соленость влияет не только непосредственно, но также через изменение равновесного распределения форм CO_2 [диаграмма Буха (Buch, 1930)]. В разных случаях с углублением в осадок pH меняется различно: обычно pH поверхностной части осадка несколько ниже, чем pH придонной воды и более глубоких частей самого осадка (Бруевич, 1938).

После сделанных оговорок наметим лишь главнейшие ряды минералов-индикаторов pH:

а) Гидроокислы. Гидраты окиси железа выпадают¹ и устойчивы при $pH \geq 2,3-3,0$; гидроокись алюминия (гидраргиллит) образуется и сохраняется в осадке в интервале pH от 4,1 до 10,0, причем при pH более 7,5—8,0 происходит частичное растворение осадка, делающееся значительным при $pH=10,0$ (Гиллебрандт и Лендель, 1935); опал образуется в кислых, слабокислых и нейтральных условиях, а сохраняется и в слабощелочных; продукты же перекристаллизации опала в виде волокнистого кристаллического кремнезема и кварца сохраняются и в умеренно щелочных условиях.

б) Карбонаты. Кальцит, доломит и магнезит свойственны щелочной среде² (pH больше 7,45), тогда как сидерит может возникать уже в нейтральных условиях (Браунс, 1904).

в) Алюмосиликаты — «минералы группы глин». Если минералы группы каолинита отвечают кислой среде [Нолль (Noll), 1935, 1936; Седлецкий, 1938], то минералы группы галлуазита более характерны для нейтральных и слабокислых условий (Гинзбург, 1941, 1942, 1947; Теодорович 1942; Неметаллические ископаемые СССР, 1941), тогда как минералы группы монтмориллонита и ферримонтмориллонита (Нолль, 1935, 1936; Седлецкий, 1938, 1939₁, 1941₂) характерны для щелочной среды. В схеме намечается (Теодорович, 1946₁), что кристаллические минералы группы глин с отношением Al_2O_3 или R_2O_3 к SiO_2 , равным 1 : 2, характерны для кислой среды, с отношением от 1 : 2 до 1 : 3 — для нейтральной (от слабокислой до

¹ В этом и во всех последующих примерах предполагается достаточная концентрация соответствующего соединения в растворе, определяемая величиной его растворимости.

² Подобная формулировка, с первого взгляда, может показаться слишком общей и прежде всего для магнезита. Однако сейчас известно, что магнезит может возникать и существовать в разных условиях, при сильно различающихся значениях pH.

слабощелочной) среды и с отношением от 1 : 3 до 1 : 6 — для щелочной. Объяснение этому можно видеть в повышении растворимости кремнезема, особенно коллоидного, с повышением щелочности.

В морях, при рН обычно $8,0 \pm 0,5$, а вообще при рН = $8,0 \pm 1,3$ (Қазаков, 1939; Книпович, 1938; Бруевич, 1938), при диагенезе осадка создаются условия для преимущественного развития и сохранения минералов группы монтмориллонита и гидрослюд (иллитов). В почвах, по данным И. Д. Седлецкого, возникновение коллоидно-дисперсных глинистых минералов связано с данным типом почвообразования и прежде всего с характерными значениями рН (Седлецкий 1941_{2,3}, 1942₁). Для коры выветривания И. И. Гинзбург (1938) устанавливает, кроме влияния климатических факторов, еще и зависимость возникновения глинистых и других минералов от химико-минералогического состава выветривающихся пород.

Биогенным путем — в скелетах ряда организмов — минерал (химическое соединение) может возникнуть и в водной среде бассейна, допускающей лишь существование его, но не образование чисто химическим путем. Так, биогенный углекислый кальций скелетов некоторых бентальных организмов может возникнуть и за нижним пределом интервала рН возможного образования его в окружающей организмы среде, а опал — за верхней границей, характерного для него интервала.

Приводя различные крайние значения рН, мы считаем необходимым оговориться, что они требуют еще уточнения и конкретизации прежде всего для морских и пресных вод, а затем и для рассолов, так как есть все основания полагать, что в морской воде и тем более в рассолах некоторые граничные значения рН иногда значительно смещаются по сравнению с таковыми чистой воды. Характерный пример в этом отношении показывает магнезит. В древней коре выветривания он возникает и существует в резкощелочных условиях, при рН > 9,5 (И. И. Гинзбург), будучи связан с насыщением $MgCO_3$ гидрокарбонатных вод поверхностного происхождения. С другой стороны, в Кара-Богаз-Голе, в условиях сильно минерализованных рассольных сульфатно-хлоридных вод, магнезит, как это отмечено Н. М. Страховым в 1941 г., находится совместно с $CaCO_3$ в донном илу при рН придонной воды 7,6 (Страхов, 1945).

Наличие или отсутствие того или иного минерала может зависеть также от температуры. Температура воды отражается прежде всего на осадках $CaCO_3$. Имеются интересные данные о наличии в массе вод Полярного бассейна промежуточного слоя вод, пересыщенного $CaCO_3$, с более высокими температурой и соленостью. Однако для накопления $CaCO_3$ в осадке ре-

шающими будут, как и во многих других случаях, физико-химические (температурные и другие) условия придонных и иловых вод. Обилие непереотложенного глауконита говорит об относительно невысоких температурах придонных морских вод и о медленном движении их.

Нас интересуют прежде всего геохимические фации, определяемые условиями седиментогенеза и диагенеза осадка. Однако в процессе эпигенеза могут происходить значительные и даже коренные изменения физико-химических условий среды, которые необходимо уловить петрографически и геохимически по совместному нахождению минералов или наличию признаков, могущих возникнуть только одновременно. Так, во многих нормально-морских известняках палеозоя Урало-Волжской области на глубине (Вернадский, 1933, 1934, 1936; Сулин, 1935) отлагается эпигенетически из метаморфизованных и концентрированных вод CaSO_4 (Теодорович, 1946₁).

Процессы осадочного эпигенеза имеют гораздо большее значение, чем это принимают многие исследователи. В породах карбонатных процессы эпигенеза часто приводят к образованию доломитовой муки или кавернозно-пористых доломитов путем выщелачивания CaCO_3 из известковистых доломитов и доломитовых известняков (Никитин, 1890; Теодорович, 1931, 1946₂, 1950; Соловьев, 1941; Афанасьев, 1948), к доломитизации известняков в результате циркуляции по ним грунтовых вод (Богданова, 1940) или к раздоломчиванию доломитов с образованием яснокристаллических, так называемых вторичных известняков (Ноинский, 1913; Кротов, 1925; Миропольский, 1930; Теодорович, 1932; Татарский, 1953).

В песчаных породах процессы эпигенеза особенно влияют на состав их цемента, который оказывается состоящим из ряда генераций аутигенных минералов, фиксирующих последовательность их выделения. Эти последовательные генерации аутигенных минералов устанавливаются на основании взаимоотношений минеральных зерен друг с другом, явлений разъедания, замещения и т. п. Они фиксируют последовательную смену физико-химических обстановок в сформированной осадочной горной породе песчаного типа (Ренгартен, 1940, 1950; Ермолова, 1952; Абрамова, 1954 и мн. др.).

В некоторых случаях в осадочных рудных месторождениях многократная смена эпигенетических обстановок могла способствовать все более высокой концентрации рудного вещества. Вероятно, для части месторождений, например некоторых железорудных, окончательное формирование рудных скоплений обусловлено процессами не только осадконакопления и диагенеза осадка, но и эпигенеза, особенно последующего поверхностного выветривания (гипергенеза).

И. А. Преображенский (1941) выдвинул положение, что в «осадочных породах для каждого минерала может ставиться вопрос о его аутигенности». При этом он исходил из наличия явлений разрастания на месте различных по составу обломочных зерен (полевых шпатов, турмалина, гранатов, пироксенов, амфиболов, рутила, ставролита, хлорита и др.), которые устанавливаются обычно по более светлым каемкам, имеющим идиоморфные очертания.

В. П. Батури (1942), исходя из трудов А. Е. Ферсмана, считает, что «из минералов глубинных геосфер в осадочной оболочке синтезируются наиболее устойчивые в обстановке выветривания виды». Он включает в число бесспорных новообразований в осадочных породах лишь следующие минералы: кварц, рутил, циркон, турмалин и ряд видов полевых шпатов (ортоклаз, микроклин, анортоклаз и альбит). Указания на присутствие других минеральных новообразований в осадочных породах В. П. Батури считает или неточными, имея в виду гранаты и другие минералы, возникавшие на месте при региональном или ином ясно выраженном метаморфизме осадочных пород, или неправильными (роговые обманки и основные плагиоклазы), как основанные лишь на идиоморфном габитусе кристаллов, которые являются, однако, пирокластическими. По мнению В. П. Батурина, для граната зона синтеза, по-видимому, доходит лишь до верхних горизонтов метаморфической оболочки и не включает стратисферу. В. П. Батури отмечает присутствие среди новообразований группы четырехвалентных элементов — Si, Ti, Zr, отличающихся высоким эком, и то, что, в соответствии с их кларками (атомными), наиболее распространен аутигенный осадочный кварц, на втором месте следует рутил и другие виды TiO_2 , а турмалин и циркон встречаются гораздо реже. Из полевых шпатов аутигенными в осадочных породах являются лишь наиболее устойчивые (калиевые и альбит).

Прямое отношение к рассматриваемому вопросу имеют исследования минералов песчано-алевритовых и глинистых осадочных пород зоны эпигенеза и раннего метаморфизма, проведенные А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым (1955) в Западном Верхоянье, Н. В. Логвиненко (1956) в Донбассе. Эти исследования показывают крупную роль процессов эпигенеза в преобразовании минерального состава и жизни осадочных пород.

А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым изучен разрез осадочных толщ зоны Западного Верхоянья и Приверхоянского краевого прогиба, охватывающий отложения от нижнего мела до нижней перми включительно и имеющий мощность свыше 11 000 м. В пределах этого разреза выделены четыре зоны

(сверху вниз), каждая из которых характеризуется различными типами цемента: 1) зона глинистого цемента (верхняя часть нижнего мела); 2) зона хлоритового и хлоритово-кремнистого цемента (нижняя часть нижнего мела и вся верхняя юра); 3) зона регенерационно-кварцевого цемента или кварцитоподобных песчаников (средняя юра — верхняя пермь); 4) зона регенерационно-кварцевого и слюдяного цемента, или зона филлитовых сланцев (нижняя пермь). Четвертая, или нижняя, зона разреза явно относится к поясу метаморфизма, в данном случае регионального. Дадим характеристику выделенных зон по аутигенным минеральным новообразованиям и видоизменениям обломочных компонентов.

Верхняя зона, или зона глинистого цемента, характеризуется наличием в цементе, помимо глинистого вещества, кальциевого цеолита (ломонтита), гидратизацией обломочного биотита, присутствием обломочного ильменита.

Для второй зоны, или зоны хлоритово-кремнистого цемента, характерно: 1) наличие в составе цемента хлорита и опала (верхняя часть зоны), или хлорита и халцедона, или хлорита и кварца (последний развит в нижней, большей половине зоны); кроме того, в верхах зоны в цементе отмечается еще ломонтит, а в нижней половине присутствует также гидрослюда; 2) смена гидратизации биотита, констатированной лишь в верхней части зоны, развитием хлоритизированного обломочного биотита и «аморфизированного» биотита, развитие новообразованного хлорита и гидробиотита; 3) наличие обломочного ильменита лишь в верхах зоны, а обломочного и новообразованного лейкоксена почти во всей зоне (кроме верхов) и, наконец, появление в низах зоны новообразованных анатаза, брукита и ильменита.

Третья зона, или зона регенерационно-кварцевого цемента, характеризуется: 1) наличием хлоритово-кварцевого цемента в верхней половине, кварцевого регенерационного — по всей мощности зоны и гидрослюдистого — местами; 2) регенерацией обломочного кварца и наличием регенерированного (обломочного) и новообразованного кислого плагиоклаза, раскристаллизацией кремнистых обломков, наличием хлоритизированного и аморфизированного биотита, сменяющихся в низах зоны криптокристаллическими агрегатами новообразованного биотитоподобного минерала, развитием новообразованного хлорита и гидробиотита (верхняя половина зоны), и чаще (по всей зоне) — развитием новообразованных мусковита и хлорита; 3) наличием обломочного и новообразованного лейкоксена, присутствием в верхней половине зоны новообразованных (аутигенных) анатаза, брукита, ильменита и сфена, а в нижней половине — рутила.

Четвертая, или нижняя, изученная зона регенерационно-кварцевого и слюдистого цемента характеризуется: 1) наличием кварцево-регенерационного цемента и мусковитово-хлоритового цемента; 2) регенерацией обломочного кварца и наличием регенерированного (обломочного) и новообразованного кислого плагиоклаза, раскристаллизацией кремнистых обломков, развитием новообразованных мусковита и хлорита или одного новообразованного (аутигенного) мусковита; 3) присутствием в песчаниках, приуроченных к верхней части зоны, новообразованного рутила, а также эпидота и цоизита.

Зоны 1 и 2 следует относить к сфере развития эпигенеза; зона 3 — переходная, т. е. начального метаморфизма; зона 4 — явно регионально-метаморфизованная.

Поскольку отложения изучались в разных тектонических условиях и не являлись изначально вполне однородными, это затрудняло уверенное выделение зон эпигенеза и регионального метаморфизма. Неясно также наличие новообразованного эпидота во всем нижнем мелу.

А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов считают, что на распределение новообразований, особенно среди акцессорных минералов (эпидот и титансодержащие минералы), существенно влияет изначальный вещественный состав обломочных компонентов.

Н. В. Логвиненко для отложений среднего карбона Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины, т. е. территории Большого Донбасса, устанавливает увеличение степени изменения изначального состава обломочных и глинистых пород вместе с изменением степени метаморфизма углей. Он выделяет три зоны эпигенеза: 1) верхняя, или зона нормального эпигенеза, отвечающая районам развития длиннопламенных, газовых и бурых углей, обладает глинисто-карбонатным и карбонатным цементом (в Днепровско-Донецкой впадине и Придонецком прогибе отмечены и пески); 2) средняя, или зона прогрессивного эпигенеза, отвечающая районам развития спекающихся углей, имеет глинистый, глинисто-карбонатный, кварцево-карбонатно-глинистый и хлоритовый цемент; 3) в нижней, или зоне начального метаморфизма, отвечающей районам развития тощих углей и антрацитов, отмечен серицитовый, серицитово-кварцевый, серицито-кварцево-карбонатный, карбонатный, серицито-кварцево-хлоритовый цемент, часто регенерационный.

Верхняя зона, или зона нормального эпигенеза, характеризуется пористостью пород от 10 до 20 (Донбасс) — 25% (Днепровско-Донецкая впадина), размоканием пород в воде, слабо развитой регенерацией обломочных зерен и образованием каолина по слюдам, гидрослюдам и полевым шпатам, низкой степенью хлоритизации цветных слюд и серицитизации плагиоклазов, низкой интенсивностью процессов образования аути-

генных анатаза, брукита, рутила и превращения глинистого вещества цемента песчаников в серицит, отчасти в хлорит.

Средняя зона, или зона прогрессивного эпигенеза, отличается пористостью пород от 1,5—2,0 до 8—10%, наличием пород, в основном не размокающих в воде, регенерацией обломочных зерен, затуханием процессов образования каолина по слюдам, гидрослюдам и полевым шпатам, и, наоборот, увеличением степени хлоритизации цветных слюд и серицитизации плагиоклазов, большей интенсивностью процесса образования аутигенных анатаза, брукита и рутила, малой степенью превращения глинистого вещества в серицит, частью в хлорит, для основной массы пелитовых пород и средней степенью — для цемента песчаников.

В нижней зоне, или зоне начального метаморфизма, пористость пород составляет от долей процента до 3—4%, исключительно развиты породы, не размокающие в воде, наблюдается регенерация обломочных зерен, высокая интенсивность следующих процессов: хлоритизации цветных слюд, серицитизации плагиоклазов, превращения глинистых минералов цемента песчаников в серицит, частично в хлорит, и образования аутигенных анатаза, брукита и рутила. Отмечена повышенная интенсивность процессов превращения глинистых минералов основной массы пелитовых пород в серицит, частично в хлорит, и образования аутигенного турмалина.

От приведенной порайонной схемы распределения интенсивности эпигенеза пород среднего карбона Донбасса имеются отклонения. Эти отклонения связаны с тем, что, помимо регионального погружения пород среднего карбона на глубину и начала их регионального метаморфизма, в Донбассе указанные породы испытывали также неравномерное влияние динамометаморфизма, а местами на них могли сказываться внедрение интрузий в более глубоко лежащие отложения и гидротермальная деятельность.

Зоны эпигенеза (нормального и прогрессивного), выделенные Н. В. Логвиенко, отвечают двум верхним зонам эпигенеза А. Г. Коссовской и В. Д. Шутова, тогда как зона начального метаморфизма Логвиенко соответствует третьей зоне эпигенеза Коссовской — Шутова. Нижняя зона последних авторов (зона филлитовых сланцев) расположена, с точки зрения проявлений регионального метаморфизма, ниже зоны начального метаморфизма Н. В. Логвиенко.

Л. В. Пустовалов в обобщающей статье 1955 г. приводит, по данным ряда авторов, описания новых находок аутигенных новообразованных (вторичных) магнетита, шпинели, рутила, брукита, анатаза, полевых шпатов, цеолитов и анальцима, турмалина, гранатов, ставролита, цоизита, клиноцоизита,

эпидота, хлорита, слюды, сфена, сепиолита, палыгорскита и других минералов среди неметаморфизованных осадочных пород. Он считает, что указанные минералы, рассматривавшиеся ранее как высокотемпературные, могут возникать в осадочных породах без какого-либо участия магматических процессов или очевидного влияния метаморфизма, т. е. при обычных температурах и давлении, свойственных стратифере. Л. В. Пустовалов подчеркивает широкую распространенность и крупную роль процессов серицитизации, хлоритизации, цеолитизации и образования анальдима при эпигенезе неметаморфизованных осадочных пород; он отмечает также распространенность нахождения в осадочных породах аутигенных титанистых минералов, полевых шпатов и палыгорскита.

Аллотигенные минералы по сравнению с аутигенными менее чувствительны к изменениям физико-химических условий среды, особенно при формировании и эпигенезе отложений эпиконтинентальных бассейнов. Это определяется, с одной стороны, значительной устойчивостью основной массы обломочных частиц, представленных кварцем, обломками кварцитов, кремнистых пород и кварцевых силицилитов¹, в том числе кварцевых со слюдой и слюдисто-кварцевых кристаллических сланцев, с другой стороны, — разрушением наименее стойких обломочных минералов еще на путях переноса их и при самом осадконакоплении (седиментогенезе). Однако в геосинклинальных областях и межгорных прогибах при быстром захоронении разнообразного обломочного — особенно пирокластического — материала, среди аллотигенных минералов осадочных или вулканогенно-осадочных пород могут оказаться и многие малоустойчивые в геохимическом отношении компоненты. Позднее происходит замещение значительной части малоустойчивых обломочных частиц другими, уже аутигенными минералами как при диагенезе осадка, так и при эпигенезе, т. е. в сформированной породе. Приведенные выше данные (стр. 12—15) изучения зон эпигенеза в осадочных толщах служат примером последнего рода, фиксируя видоизменения обломочных компонентов (биотита, гидрослюд и тонкозернистого материала цементирующей или основной пелитовой массы пород).

Среди аллотигенных минералов осадочных пород многие, и прежде всего из «группы глинистых», могут служить, в известной мере, показателями рН среды, а иногда и других условий (Теодорович, 1939, 1942₂; Седлецкий, 1942₂). В этом случае речь идет о пределах устойчивости минералов в поверхно-

¹ Название кремнеземистых горных пород, отражающее только их состав, независимо от генезиса; применяется большей частью по отношению к кварцевым породам точно не установленного происхождения.

стной части земной коры. Как известно, интервал существования данного минерала является более широким, чем интервал возможного его образования.

Тонкообломочные каолинит, гидрослюда и монтмориллониты в случае полного отсутствия их изменений могут, в известной мере, указывать на значение рН иловых вод. Интересный пример представляет распределение в Халиловских железорудных месторождениях так называемого «нонтронита» и минералов группы серпентина. Нами установлено, что эти минералы, механически заимствованные из древней коры выветривания, сохраняются, как правило, лишь в нижних горизонтах халиловских железных руд, что мы связываем с более высокими значениями рН во время их формирования (Теодорович, 1939₁). Последние, в свою очередь, определяются близостью поверхности подстилающих, зачастую карбонатизированных серпентинитов, являющихся фундаментом (постелью), на котором располагаются нижние горизонты халиловской железорудной толщи (там же). Правильность данного объяснения подтверждается тем, что обломочные хромшпинелиды, как относительно более устойчивые, находятся во всех горизонтах халиловской рудной толщи. Присутствие в указанном случае обломков серпентина говорит о близости соответствующих материнских пород во время начала образования рудной толщи.

14/4



Глава II

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ И СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Следует различать основные этапы и более мелкие отрезки развития, или стадии формирования, осадочных отложений. Начнем рассмотрение вопроса с обзора взглядов на основные этапы и стадии развития осадочных образований до начала их метаморфизма.

А. сингенез и эпигенез.

Седиментогенез, диагенез, катагенез, гипергенез. Начальный метаморфизм

В нашей литологической литературе укрепился термин «сингенез» для обозначения совокупности процессов осадконакопления и диагенеза осадка; термин «эпигенез» понимается обычно как совокупность процессов — изменений, происходящих в сформированных осадочных породах, исключая преобразование их в метаморфические породы. Несмотря на некоторую условность и широту такого понимания терминов «сингенез» и «эпигенез», употребление их в этом смысле следует сохранить: оно практически удобно, так как разграничивает процессы, связанные с осадками и их изменением, от процессов, связанных с изменением осадочных пород в поверхностных частях земной коры (при относительно невысоких температурах и давлениях).

Термин «сингенез» предложен в 1922 г. А. Е. Ферсманом, который, говоря более точно, различал водные осадки синхроничные и диагенетические, т. е. минералы сингенеза и диагенеза (осадка). Процессы сингенеза и диагенеза вместе охваты-

вают образование осадка на дне водных бассейнов и превращение его в твердую породу. Однако А. Е. Ферсман определенно различал эти два момента в истории осадочной породы: образование самого осадка и его диагенез. «Минералы, образовавшиеся как составная часть самого осадочного процесса, мы называем первичными (синхроничными) минералами осадка. Таковы, например, CaCO_3 раковин или береговых оолитов, образование горошинок болотных руд в озерах и т. д. Однако гораздо важнее нам представляется второй момент в истории образования породы, который мы называем диагенезом. Под этим термином мы обобщаем совокупность всех тех процессов, которые происходят на дне водоемов в первичном илистом или еще не связанном осадке и которые, до момента осаднения нового слоя, под непосредственной поверхностью воды превращают осадок в горную породу» (Ферсман, 1922, стр. 29).

Сейчас считается уже установленным, что диагенез (диагенез осадка) обычно продолжается значительно большее время, чем отвечающее отложению одного слоя (т. е. протекающее до осаднения нового слоя); такое быстрое завершение диагенеза известно лишь для некоторых известковых осадков, сразу образующихся твердыми на дне бассейна (остов рифа — биогермные сооружения его, известковые корки на дне морских бассейнов в области сильных донных течений).

Л. В. Пустовалов в своей известной работе 1933 г. о геохимических фациях указал, что в каждой осадочной горной породе следует выделять: 1) обломочную, или кластическую, часть; 2) сингенетические минералы органогенного и минерального происхождения, связанные со стадией формирования осадочной породы, возникавшие (выпадавшие) первично из раствора при накоплении осадка и при диагенезе его; 3) вторичные, или эпигенетические, образования, возникавшие в сформированной породе. Такое расширенное понимание сингенеза укрепилось в нашей литологической литературе.

Термин «эпигенетический» применялся в петрографии изверженных пород для обозначения вторичных изменений в минералах; давно выделялись также эпигенетические месторождения, понимавшиеся как одновременные с вмещающими породами, т. е. образовавшиеся позднее их, путем замещения пород или выполнения трещин и пустот.

Таким образом, наименование Л. В. Пустоваловым минералов, возникавших в сформированных осадочных породах в условиях стратисферы, эпигенетическими является правомерным.

Под эпигенезом (эпигенезисом) литологи в настоящее время понимают процессы преобразования уже сформированной осадочной породы в верхней оболочке земной коры, т. е. стратисфере. Это так называемые явно вторичные процессы (или яв-

ления), именуемые иногда поздним диагенезом, или диагенезом породы. Некоторые авторы предложили недавно вместо термина «эпигенез» ввести для обозначения процессов преобразования только сформированных осадочных пород термин «метадиагенез» (М. С. Швецов в 1956—1957 гг.) и термин «метагенез» (Н. М. Страхов в 1957 г.). Введение этих терминов нам представляется излишним. Кроме того, термины «метагенез» и «метагенетический» являются, как известно (Левинсон-Лессинг и Струве, 1937), синонимами терминов «эпигенез» и «эпигенетический».

Термин «диагенез» — значительно менее определенный. В переводе с греческого термин «диагенез» означает «перерождение». Он впервые употреблен Гюмбелем для обозначения всех изменений осадочных пород (как при образовании их, так и при преобразовании — метаморфизме) на пути превращения в кристаллические сланцы. Позднее термин «диагенез» стал применяться [Вальтер (Walter), 1893—1894, и др.] лишь для обозначения процессов, превращающих осадок в породу, а некоторыми авторами — по отношению ко всем процессам, происходящим при формировании и преобразовании осадочных пород, включая процессы явно метаморфические. Наконец, М. А. Усов (1924) распространил понятие «диагенез» и на изверженные породы.

Диагенез, по А. Е. Ферсману, кончается вместе с перекрытием осадка на дне бассейна слоем другого состава и сменяется катагенезом. Катагенез он понимал (1922) как совокупность преобразований осадочной породы после того, как она отделилась от водного бассейна слоем нового осадка, до момента, когда она сделалась поверхностью материка и пришла в соприкосновение с атмосферой.

Твенхофел (1936) понимает диагенез как изменения в осадке, происходящие до его окаменения, и исключает из него все изменения сформированных осадочных пород, которые начинаются после их поднятия, одновременно с началом действия подземных вод метеорного происхождения.

М. С. Швецов в 1934 г. отмечал обезличенность термина «диагенез», желательность отказа от него и отсутствие заменяющего его термина, вследствие чего он предлагал различать «первичный диагенез», или «диагенез осадка», и «постумный (поздний) диагенез», или «диагенез породы». Под диагенезом породы М. С. Швецов понимал (1934) изменения породы, поднятой над уровнем водоема, в котором происходило отложение; процессы поверхностного выветривания исключаются им из позднего диагенеза. В 1948 г. М. С. Швецов писал (стр. 36): «...Мы будем считать готовой породой всякий осадок, перешедший в положение, резко отличное от того, при

котором он отлагался, и не подверженный более действию тех факторов, влияние которых он испытывал на месте своего отложения».

Л. В. Пустовалов (1940) именует этап преобразования осадка в породу «стадией раннего диагенеза», или диагенеза осадка; он называет ее также «стадией сингенеза». Как и М. С. Швецов, Л. В. Пустовалов считает термин «диагенез» в значительной мере обедненным, ввиду различного понимания его разными авторами. Учитывая широкое распространение термина «диагенез», Л. В. Пустовалов употребляет его в самом широком смысле, т. е. в приложении ко всем породам, а по отношению к осадочным породам, как и М. С. Швецов, различает «ранний диагенез» и «поздний диагенез».

В настоящее время большинство литологов обычно именует диагенезом (диагенезисом, диагенезом осадка) совокупность всех процессов (химических, физических, физико-химических, биохимических и геологических), обуславливающих превращение осадков в твердые (обычно) горные породы без участия горообразующих сил и внутреннего тепла Земли. К диагенезу относятся уплотнение и обезвоживание осадков, цементация, частичная перекристаллизация, выщелачивание солей и т. д. Иногда диагенез осадка называется ранним диагенезом.

Катагенез многими литологами понимается как комплекс химических, минералогических и физических преобразований сформированной осадочной породы под воздействием подземных вод.

Гипергенезом А. Е. Ферсман (1922) именует процессы поверхностного разрушения (выветривания) горных пород, т. е. совокупность химических и минералообразующих процессов, которые протекают в поверхностных частях земной коры, на границе литосферы и атмосферы или литосферы и гидросферы. Древний гипергенез — изменение минералов и пород во время перерывов в накоплении осадков. В настоящее время под гипергенезом обычно понимают явления поверхностного выветривания пород, протекающие на суше.

Принимая употребление обобщенных терминов «сингенез» и «эпигенез» для обозначения основных этапов формирования осадочных отложений, мы считаем необходимым проводить и более дробное разграничение жизни осадочных образований на отдельные, более мелкие и конкретные этапы, или стадии, примерно (за исключением границы диагенеза и катагенеза) соответствующие намеченным А. Е. Ферсманом. Необходимость разграничения стадии образования осадка и стадии диагенеза совершенно правильно подчеркнута в работах Л. Б. Рухина (1953) и Н. М. Страхова (1953).

Л. Б. Рухин различает три стадии в окаменении, точнее — в жизни осадочных образований: сингенез, диагенез и эпигенез.

Сингенез, по Л. Б. Рухину, «объединяет процессы, происходящие в самой верхней части осадка в первые этапы его существования. Эти процессы происходят, по существу, еще в среде отложения» (1953, стр. 203). Диагенез, по Л. Б. Рухину, «характеризуется процессами, происходящими в самом осадке и ведущими к превращению его в породу» (там же). Сингенез, в освещении Л. Б. Рухина, часто включает явления подводного выветривания, или гальмиролиза, развитые не всюду; для обычных случаев он указывает, что сингенез ограничивается тончайшим поверхностным слоем осадка.

Н. М. Страхов писал (1953, стр. 12): «В истории осадочной породы, как известно, выделяются три существенно различные стадии: а) седиментогенез, или стадия образования осадка; б) диагенез, или стадия превращения осадка в осадочную породу; в) эпигенез, или стадия изменения уже сложившейся породы, но с исключением явлений метаморфизма и выветривания».

Необходимо здесь несколько подробнее остановиться на седиментогенезе, или сингенезе в понимании А. Е. Ферсмана. По-видимому, следует различать два основных случая субаквального седиментогенеза: а) когда частицы осадка, в основном, сразу оседают на дно водоема и после этого почти не взмучиваются; б) когда осевшие на дно водоема частицы неоднократно взмучиваются, находясь в стадии осадконакопления.

Первый случай можно назвать пассивным, или ненарушенным, седиментогенезом, второй случай — активным, или непрерывно нарушающимся, седиментогенезом; по-видимому, этот второй случай и понимается, в основном, Л. Б. Рухиным как «сингенез».

Наконец, недавно (в 1957 г.) М. С. Швецов привлек внимание литологов к процессам, происходящим в поверхностной среде осадка, обычно субаэрального типа, когда осадок не проходит обычных стадий диагенеза субаквального типа. Эти процессы М. С. Швецов предлагает называть экзодиагенезом. В качестве примера осадка, прошедшего экзодиагенез и превратившегося в своеобразную породу, М. С. Швецов приводит лёсс и вообще лёссовые породы.

Выделение стадии седиментогенеза, отвечающей сингенезу А. Е. Ферсмана, и стадии диагенеза, конечно, правильно. Однако в настоящее время, с точки зрения полного освещения жизни осадочных образований, необходимо пойти еще дальше в указанном направлении и различать последующие этапы и стадии их существования, а также соответствующие комплексы аутигенных минералов.

Л. Б. Рухин (1953) предложил различать прогрессивный и регрессивный эпигенез, а М. С. Швецов в 1957 г. предложил выделять также прогрессивный и регрессивный диагенез. Совершенно очевидно, что регрессивный эпигенез не может превратить сформированную породу в исходный осадок. Однако различать прогрессивный и регрессивный эпигенез целесообразно.

Согласно многим авторам, понятие «эпигенез» не включает в себя поверхностное выветривание, или гипергенез А. Е. Фермана, хотя другие авторы, понимая эпигенез более широко, включают в это понятие все изменения сформированных пород кроме явного метаморфизма.

Недавно (1957 г.) Д. С. Соколов предложил следующий принцип для разграничения регрессивного эпигенеза и гипергенеза: выветривание пород ниже уровня подземных вод следует именовать регрессивным эпигенезом, тогда как выветривание их выше уровня подземных вод — гипергенезом, или поверхностным выветриванием.

Мы приводим схему принимаемых этапов и стадий формирования осадков и жизни сформированных пород, на которой учтены основные случаи их геологической истории (табл. 1).

Эта схема, как нам кажется, достаточно отражает разнообразие основных случаев «бытия» — развития осадочных образований.

Стадия начального метаморфизма является промежуточной между обычными изменениями осадочных пород при эпигенезе и превращением в явно метаморфические породы. Н. В. Логвиненко предложил называть глубоко измененные начальным метаморфизмом осадочные породы метаморфизованными породами, в отличие от метаморфических. В метаморфизованных породах обломочные минералы не подверглись перекристаллизации, которая захватила вещество цемента песчаных пород и основную часть массы пелитовых пород. Многие авторы полностью относят стадию начального метаморфизма к этапу эпигенеза.

Б. Об особенностях диагенеза и о нижней границе его зоны

Несмотря на большое значение процессов эпигенеза, роль диагенеза, т. е. процессов этапа формирования осадочной породы, представляет для литологов первостепенный интерес, особенно в связи с многообразием и сложностью протекающих в это время преобразований. Поэтому изучение диагенеза осадков, как на различных типах осадочных пород и полезных ископаемых, так и на современных отложениях, весьма актуально.

Этапы и стадии формирования осадочных отложений

Этапы		I. Сингенез, или формирование осадочной породы		II. Эпигенез, или преобразование сформированной осадочной породы при относительно невысоких температурах и давлениях в поверхностных частях земной коры			III. Метаморфизм, или преобразование сформированных горных пород при высоких температурах и давлениях		
Стадии	Случай 1	Седиментогенез (= сингенез А. Е. Ферсмана)	Диагенез осадка	Катагенез (нормальный и регрессивный эпигенез)			—		
	Случай 2			Гальмиролиз	Катагенез (нормальный эпигенез)	Прогрессивный эпигенез	Начальный метаморфизм	Явный метаморфизм	Полное преобразование
	Случай 3	Седиментогенез	Диагенез осадка	Катагенез	Гипергенез	—	—	—	
	Случай 4	То же	То же	Катагенез	Гипергенез	Катагенез	Начальный метаморфизм	—	—
Типы осадочных образований		Осадок	Литифицирующийся осадок	Осадочная горная порода			Метаморфизованная осадочная порода	Парасланцы и парангейсы	

В одной из своих работ мы вкратце касались вопроса о перераспределении вещества при процессах диагенеза и о факторах, его определяющих (Теодорович, 1950). Этот вопрос был более детально рассмотрен Н. М. Страховым (1953) для субаквальных преимущественно алевроито-глинистых осадков. При этом он наметил четыре этапа (точнее, подстадии) диагенеза, считая, что в целом они охватывают, исходя из данных Эмери и Риттенберга (Emery a. Rittenberg, 1952), мощную толщу осадков (до 250 м и выше?):

1) — 2) формирование минеральных новообразований обычно сначала в окислительной (мощность до 25—40 см) обстановке, а затем в восстановительной (мощность до 10 м);

3) перераспределение вещества в осадках с образованием конкреций и с цементацией (немногие десятки метров?);

4) уплотнение осадка (литификация), начинающееся раньше, а затем происходящее параллельно с дегидратацией минералов и перекристаллизацией, причем значение обоих процессов (особенно литификации) возрастает по мере протекания диагенеза осадка (охватывает интервал мощностью до 150—200 м и выше).

Первый этап — окислительное минералообразование — ограничивается верхней пленкой осадка, от немногих миллиметров до 20—40 см максимально. Второй этап — восстановительное минералообразование — охватывает осадки мощностью 2—4 м и более (до 10 м). Восстановительные условия сохраняются и на третьем этапе — перераспределения аутигенного материала. Интенсивная деятельность бактерий и их ферментов отмечается лишь для первых двух этапов.

В этой концепции Н. М. Страхова два положения далеко не универсальны: 1) утверждение, что стадия диагенеза для всех типов субаквальных пород продолжается до погружения приблизительно на 250 м (стр. 30); 2) утверждение о наличии верхней окислительной пленки у всех субаквальных отложений, тогда как в ряде случаев окислительно-восстановительный (ОВ) раздел проходит несколько выше поверхности осадка (не говоря уже о таких специфических бассейнах, как Черное море, где ОВ раздел располагается в 150—200 м от поверхности воды, т. е. в 50—2000 м от дна).

В. Д. Ломтадзе (1953, 1955) различает при литификации глинистых отложений две основные стадии: 1) превращение глинистого ила в глину и 2) превращение глины в аргиллит. Важнейшим процессом при диагенезе глинистых осадков он считает дегидратацию.

Степень литификации глинистых отложений В. Д. Ломтадзе (1955) характеризует их естественной влажностью, объем-

ным весом, коэффициентом пористости и консистенцией илов. Он устанавливает пять градаций (табл. 2).

Таблица 2

Градация литификации глинистых отложений
(По В. Д. Ломтадзе, 1955)

Показатели	Глинистый ил	Глины мягкие	Глины уплотненные	Аргиллиты	Аргиллиты сланцеватые
Естественная влажность, % . . .	75—80	80—30	35—12	15—3	≤ 3—4
Объемный вес скелета, г/см ³ . . .	0,6—0,8	0,8—1,40	1,35—1,90	1,90—2,65	2,65—2,75
Пористость, % . . .	75—80	80—40	45—25	30—4	4—5
Коэффициент пористости	3—4	3—0,60	0,60—0,35	0,30—0,10	0,10
Консистенция . . .	Жидко- или вязко-текучая	Текучая пластичная	Пластичная полутвердая	Полутвердая	Твердая

Автор не указывает, на каком основании он расположил все испытанные образцы пород, которые не могли быть одинаковыми, в один последовательный ряд изменений. Кроме того, известно, что в одной и той же пачке отложений иногда могут быть и глины и аргиллиты.

В работе 1956 г. Н. М. Страхов выделяет лишь три этапа диагенеза (этапы окислительного и восстановительного минералообразования и этап перераспределения новообразованных минералов) и всю стадию диагенеза называет биогенной (микробной) стадией преобразования осадка или возникновения конкреций. Оба эти положения неточны фактически, а кроме того, третья стадия диагенеза осадка охарактеризована Н. М. Страховым не конкретными данными изучения современных осадков и пород, а чисто теоретическими соображениями. Между тем общеизвестно (Пустовалов, 1933, 1940; Теодорович, 1947, 1949, 1954₂, 1956), что все отложения сульфидной и сульфидно-сидеритовой геохимических фаций формировались в условиях, при которых окислительно-восстановительный раздел в исходных осадках находился явно выше или чуть выше поверхности осадка. Иначе говоря, все отложения этих фаций проходили, по Н. М. Страхову, лишь два этапа диагенеза — восстановительное минералообразование и перераспределение. Совершенно очевидно, что такое общее рассмотрение диагенеза мало конкретного может дать литологу.

В сущности говоря, Н. М. Страхов в работе 1956 г. выделяет лишь два этапа диагенеза осадка: первый этап — минералообразование, второй этап — перераспределение аутигенных минералов, или образование конкреций. С таким противопоставлением во времени процессов образования и перераспределения аутигенных минералов при диагенезе осадка согласиться нельзя.

Согласно многолетним специальным исследованиям А. В. Македонова, формирование карбонатных конкреций происходило на первых этапах диагенеза осадка (в стадию раннего диагенеза), а не на третьем этапе (не в стадию позднего диагенеза), как это считает Н. М. Страхов. Данные А. В. Македонова показывают, что этап литификации породы наступает позже образования конкреций.

В работе 1956 г. Н. М. Страхов, по крайней мере для глинистых субаквальных осадков, считает за нижнюю границу зоны диагенеза осадка глубину 250—300 м от дна бассейна, полагая, что до этой глубины все еще происходит перераспределение вещества — образование конкреций. Мы указывали в своих прежних работах (1952, 1954₁), что карбонатные и кремнистые отложения (не говоря уже о типичных химических осадках, фосфоритах и т. п.) литифицируются быстро. М. С. Швецов в 1956 г. отметил, что если принимать за нижнюю границу зоны диагенеза осадка глубину 250—300 м от дна бассейна, то многие палеозойские отложения Русской платформы надо называть осадками.

Необходимо указать, что протекание диагенеза будет различно для разных комплексов осадков и даже для различных литологических типов осадков в пределах одного комплекса накаплиющихся и погружающихся отложений; оно зависит также от климатической — географической зоны осадконакопления. Как подчеркнуто нами (Теодорович, 1952), петрографическое изучение многочисленных прозрачных шлифов показывает, что известняки, доломиты и многие силициты обычно быстро литифицируются; об этом свидетельствует характер нахождения в этих породах скелетных остатков организмов — в недеформированном, несплюснутом виде. Наоборот, глины гораздо дольше сохраняют способность сдавливаться. В глинах, мергелях, алевроитовых и карбонатных глинах и аргиллитах, как показывает изучение многочисленных прозрачных шлифов, скелетные остатки фауны, спор, иногда оолитов и других образований находятся в сплюсненном или деформированном виде (Теодорович, 1954₁).

Из приведенных данных совершенно ясно, что в случае накопления и погружения отложений, различающихся по своему вещественному составу и структуре, литификация их будет

происходить в резко различное время и на разных глубинах. Например, известняковые и кремнистые прослои будут уже уплотнены и литифицированы, а песчаные и особенно глинистые осадки будут еще длительное время подвергаться диагенезу (осадка). Во всяком случае, многие отложения закончат диагенез гораздо раньше погружения на глубину 200 м от дна бассейна и даже глинистые осадки значительно раньше закончат стадию диагенеза. В опытах В. Д. Ломтадзе, на которые нередко ссылаются (Страхов, 1956), не могла быть, естественно, учтена роль геологического времени. Переломная точка (зона) на кривой уплотнения глин, равная 60—80 атм., отвечает кратковременному воздействию давления на глины в лабораторных условиях.

Нередко само осадкообразование, например гидрогётит-шамозит-сидеритовых руд и желвачных фосфоритов, происходит достаточно сложно, сопровождаясь многократными временными размывами и, как следствие, сменой окислительно-восстановительных условий и самого профиля гН осадка.

Основными вопросами при изучении диагенеза осадков являются следующие: установление причин различной скорости протекания литификации разных типов отложений и изменений пористости глинистых (и смешанных) отложений по мере осадконакопления, выявление характера (типа) превращений органического вещества и влияния климатического фактора, выяснение конкретных причин перемещений вещества при диагенезе, анализ значения исходного вещественного состава осадков, степени увлажненности илов и ее изменений по мере осадконакопления.

Н. М. Страхов называет весь диагенез осадка биогенной стадией, с чем трудно согласиться хотя бы потому, что жизнедеятельность микроорганизмов (как известно) быстро подавляется по мере перекрытия субаквального осадка, а для ряда геохимических фаций роль органического вещества при диагенезе осадка практически равна нулю. Нельзя согласиться и с тем утверждением, что диагенез представляет стадию возникновения конкреций. Основными отличиями породы от осадка являются, как известно, окаменение (т. е. однородная литификация и цементация) и уплотнение. Окаменению при диагенезе осадка подвергаются известковые, доломитовые, кремнистые, фосфатовые, галогенные и, как правило, алевритово-песчаные отложения, а также рудные накопления Fe, Mn и Al, тогда как глинистые осадки при этом обычно испытывают лишь уплотнение (только глины типа сухарных при диагенезе твердеют).

Известковые отложения остова рифа или известковые корки на морском дне и другие подобные образования литифицируются практически одновременно с их возникновением. С другой

стороны, субаквальные глинистые отложения несомненно испытывают стадию диагенеза на протяжении десятков метров: иногда двух-пяти, а иногда и больше, в зависимости как от состава и строения глинистых илов, типа и мощности перемежающихся с ними осадков, так и от быстроты накопления всех их.

Таким образом, ведущими факторами этапа диагенеза осадков являются отвердевание и уплотнение отложений. Нельзя унифицировать стадии диагенеза для осадков всех типов и даже для всех субаквальных осадков. Обычная ссылка на наличие древних рыхлых песков в палеозое или других древних отложениях, с нашей точки зрения, несостоятельна: в процессе диагенеза, во всяком случае субаквальных бассейновых отложений, пески обычно литифицируются. Если же мы находим в палеозойских или других древних субаквальных бассейновых отложениях пески, то следует, определив их пространственную конфигурацию, установить причину их рыхлости, по нашему мнению, — обычно их расцементированности (возможно, известковый цемент растворился позднее, при поступлении в породу вод с нейтральной или кислой реакцией среды; может быть, цемент, сложенный сульфатом кальция, растворился в поверхностных распресненных или в пластовых водах на глубине и т. д.).

Нельзя противопоставлять при диагенезе стадии минералообразования и перераспределения, так как они перекрывают друг друга (для разных химических соединений). Как подчеркнул М. С. Швецов в 1956 г., минеральная основная масса большинства известняков, микрозернистых доломитов, силицитов, фосфоритов (не говоря уже о всех соляных отложениях) — первичная, а не диагенетическая.

Роль органического вещества в илах на первых стадиях диагенеза значительна, так как именно оно регулирует процессы восстановления минеральных тел и вместе с другими факторами определяет тип минералого-геохимической фации осадка. Однако в более поздние стадии диагенеза ОВ условия относительно выравниваются.

В 1957 г. Н. М. Страхов предложил третью схему последовательности стадий изменения осадочных субаквальных образований. По этой концепции порода образуется в этап литогенеза, который состоит из двух стадий — седиментогенеза и затем диагенеза, тогда как изменения сформированной породы составляют этап метагенеза. Выше уже отмечалась неудачность введения термина «метагенез» вместо термина «эпигенез», так как они являются синонимами.

Сущность диагенеза, по последним взглядам Н. М. Страхова, заключается в развитии процессов, уничтожающих внутрен-

нюю неуравновешенность осадка, что и приводит к формированию породы. В принципе это может быть и так, но нельзя же все процессы, приводящие систему осадка (осадок — иловая вода) к физико-химическому равновесию, сводить к биогенным процессам. Иначе говоря, и такая постановка вопроса не доказывает полной биогенности диагенеза даже для одних субаквальных осадков гумидной зоны, накопившихся в начальную стадию осолонения бассейна. Но ведь существует целый ряд других типов осадконакопления — аридный, субаридный, эффузивно-осадочный (вулканогенно-осадочный) и т. п., — для которых, как и для большинства континентальных субаэральных отложений, нельзя допускать биогенность всей стадии диагенеза в целом. Согласно Н. М. Страхову (как это принималось литологами и ранее), условия диагенеза очень близки по температуре и давлению к условиям седиментогенеза. Однако это положение не дает нам критерия для проведения нижней границы зоны диагенеза или границы между диагенезом и эпигенезом. Температура в зоне диагенеза осадка при любых допущениях, касающихся ее мощности, будет мало отлична в этих условиях от температуры в зоне седиментогенеза, но давление будет отличаться значительно, и неизвестно, какую его величину брать за границу между зонами диагенеза осадка и эпигенеза (табл. 3).

Таблица 3.

Различные представления о мощности зоны диагенеза осадка

Авторы	Глубина нижней границы зоны диагенеза от дна бассейна, в м	Максимальные различия (средние)	
		для температуры	для давления
Л. Б. Рухин	15—20	0,5°	6 атм
М. С. Швецов	30—50	1,5°	15 »
Н. М. Страхов	100—200—300	9,0°	80 »

В этой схеме не учитываются физико-механические свойства пород.

Кроме того, все приведенные выкладки — преимущественно теоретические, так как нами выше показано, что различные типы отложений превращаются в породы на разной глубине и, таким образом, речь может идти о нижней границе зоны диагенеза лишь для отложений данного типа или данного комплекса их.

По мнению Н. М. Страхова, намечаются три фазы диагенеза: 1) окислительная, 2) восстановительная, 3) перераспределения вещества.

По поводу этих трех фаз необходимо сказать следующее:

1) фаза окислительного минералообразования часто отсутствует в субаквальных морских и других осадках (сульфидная, сульфидно-сидеритовая и сидеритовая или шамозитовая минералого-геохимические фации);

2) фаза восстановления отсутствует у всех субаэральных отложений и у субаквальных отложений всех видов окислительной фации;

3) фаза перераспределения вещества может протекать позднее окислительной или восстановительной, но чаще происходит одновременно с предыдущей фазой; поэтому разрыв во времени между 2 и 3-й фазами является искусственным. Например, образование конкреций в нижнепермской угленосной толще Печорского бассейна происходило, по А. В. Македону, в стадию раннего диагенеза осадка, а не в позднюю его стадию. Н. М. Страхов утверждает, что все коллоидальные уплотнения протекают пятнисто, но это — частный случай, а большей частью уплотнение происходит по всей массе более или менее равномерно (пятнистость уплотнения относится к случаю образования конкреций, а не к обычному случаю уплотнения отложений без макроконкреций).

Согласно Н. М. Страхову (1957 г.), диагенез осадка знаменуется главным образом изменениями минералогического состава и перераспределением вещества при относительно слабо выраженном уплотнении, а при эпигенезе резко изменяются физико-химические свойства (увеличивается уплотнение) и мало — минералогические и структурно-текстурные свойства. Это положение в большинстве случаев справедливо лишь для изменений минералогического состава.

Эпигенез, или метагенез по Н. М. Страхову, характеризуется тем, что система = порода погружается в область все возрастающих давлений и температур: равновесие системы нарушается, и происходят процессы уравнивания. На этом этапе он различает две стадии — собственно эпигенез (или катагенез) и ранний метаморфизм; последнюю стадию можно было бы назвать стадией эометаморфизма, но неясны основания для отнесения раннего метаморфизма к эпигенезу (метагенезу), так как он скорее представляет самостоятельную стадию. При эпигенезе сильно меняется фактор давления, сравнительно слабо — фактор температуры.

За нижнюю границу эпигенеза Н. М. Страхов, по данным разрезов платформ, принимает глубину около 3000—3500 м (а быть может, больше), т. е. давление до 800—900 атм и тем-

пературу до 100°. Стадия раннего метаморфизма типично выражена в геосинклинальных областях.

Необходимо отметить, что изменение физико-механических свойств породы происходит не только в зависимости от глубины. Так, например, в одной и той же пачке, на глубинах около 1500 м, нередко находятся и аргиллиты и глины. Это указывает на влияние исходного вещественного состава отложений и некоторых других факторов (помимо глубины погружения) на степень уплотнения и литификации.

При эпигенезе нередко может иметь значение последовательная смена типов подземных вод с глубиной: гидрокарбонатные → сульфатные → хлоридные. Однако имеются данные и о смене типов вод с различными рН и гН, не имеющей определенной направленности. Изучение процессов эпигенеза и выделение границ между зонами эпигенеза, начального метаморфизма и типичного регионального метаморфизма представляют очередные задачи литологов; первые материалы в этом отношении получены при изучении мезозоя и палеозоя Вержоянья и среднего карбона Донецкого бассейна.

Глава III

АУТИГЕННЫЕ, ГЛАВНЫМ ОБРАЗОМ СИНГЕНЕТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЫ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД, ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Мы не будем здесь останавливаться на характеристике минералов, присутствующих в осадочных породах в виде обломочных зерен и заимствованных из разрушающихся изверженных или метаморфических пород (обломочные кварц и полевые шпаты, слюды, амфиболы, пироксены и т. п.).

Среди аутигенных осадочных минералов мы сможем охарактеризовать лишь более или менее распространенные группы и виды.

Аутигенные минералы осадочных пород могут встречаться в следующих основных формах: а) яснокристаллической анизотропной, когда каждое зерно видно в шлифе, действует на поляризованный свет и не перекрывается другими зернами; б) микрокристаллической анизотропной (микрозернистой), когда кристаллические зерна столь малы ($d \leq 0,01$ мм), что накладываются одно на другое в пределах толщины шлифа; в) коллоидной, частицы которой обладают размерами $< 0,1$ м и при этом всегда изотропны в шлифе, хотя могут быть и аморфными и кристаллическими; г) ясно- и микрокристаллической изотропной, распространенной редко (флюорит и т. п.); д) явно аморфной, т. е. некристаллической и изотропной; е) в форме своеобразных, иногда очень характерных микроагрегатов.

В настоящее время аутигенные минералы осадочных пород можно, когда требуется, изучать целым комплексом методов:

1) в прозрачных шлифах при помощи поляризационного микроскопа или в аншлифах с opak-иллюминатором;

2) в зернах под бинокляром или иммерсионным методом под микроскопом;

3) при помощи реакций окрашивания открытых прозрачных шлифов, аншлифов, шлифов-полировок и т. д., травления аншлифов и шлифов-полировок, а также применяя системы красителей специально для изучения препаратов минералов группы глин;

4) при помощи микрохимического анализа;

5) термографическим методом — кривых нагревания и кривых охлаждения;

6) рентгеноструктурным методом — путем изучения рентгенограмм (дебаеграмм и т. п.) и сравнения их с эталонами;

7) при помощи электронного микроскопа;

8) перед паяльной трубкой или путем применения отдельных характерных качественных реакций;

9) при помощи химического анализа;

10) » » спектрального анализа.

В обычной массовой работе литолог имеет дело с тремя первыми методами. В настоящем труде и освещены в основном диагностические признаки минералов, получаемые первыми тремя методами. Характеристики минералов, полученные при помощи остальных методов исследования, приводятся в случаях большой наглядности их или даже невозможности определения минералов только путем применения первых трех методов исследования.

Мы охарактеризуем лишь основные аутигенные минералы осадочных пород, из которых наиболее распространены минералы групп кремнезема, карбонатов и силикатов; менее распространены: группа окислов и гидроокислов алюминия, железа, марганца, меди; группа сульфидов железа и меди; группа фосфатов; группа сульфатов и фторидов; группа растворимых солей; группа самородных элементов.

В отличие от обычного описания минералов в соответствии с химической классификацией их, т. е. начиная с самородных элементов и кончая силикатами, мы приводим описание аутигенных минералов осадочных пород тоже по химически однородным группам, но начиная с более распространенных из них и кончая более редкими. Описание минералов ведется в порядке, указанном подробно в оглавлении.

І. ГРУППА КРЕМНЕЗЕМА

Группа кремнезема представлена среди осадочных аутигенных минералов опалом, халцедоном и кварцем.

Опал — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или $\text{SiO}_2 \cdot aq$

Коллоидный минерал (твердый гидрогель), бесцветный или окрашенный в различные цвета примесями. Твердость 5,0—6,0; уд. вес 1,9—2,3; содержание воды от 1—2 до 5—15, редко до 34%; твердость и удельный вес увеличиваются вместе с уменьшением содержания воды (наличие адсорбированных тяжелых ионов повышает удельный вес). При нагревании одни разновидности опала теряют главную часть воды при температуре до 100°, а другие — от 100 до 250°.

Рентгенографические исследования показали принадлежность осадочных низкотемпературных опалов, помимо основной массы рентгеноаморфного кремнезема, отчасти также (дисперсная фаза) к α -кварцу (Бетехтин, 1950), или, чаще, к низкотемпературному кристобалиту — α -кристобалиту (Бушинский и Франк-Каменецкий, 1954). Рентгеноаморфный кремнезем слагает нацело отдельные кремнистые породы, например некоторые диатомиты; им же, наряду с рентгеноанизотропными дисперсными компонентами, сложены некоторые другие силициты.

Опал оптически изотропен, но иногда по причине внутренних натяжений слабо двупреломляет. Показатель преломления колеблется от 1,26—1,40 до 1,46—1,48 (чаще около 1,43—1,45), т. е. всегда ниже, чем у канадского бальзама. Показатель преломления понижается с увеличением содержания воды, например, при 8,97% воды $N = 1,446$, а при 3,55% воды $N = 1,459$.

Очень низкий показатель преломления опала определяет отрицательную шагреневую поверхность минерала.

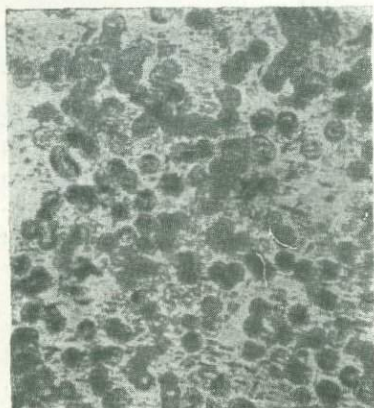
Опал в осадочных породах находится: в виде сплошных масс (в опоках) или цемента гомогенного желатиновидного опала (в некоторых песчаниках); в виде мельчайших шариков или глобуль, размером от 0,003—0,005 до 0,03—0,05 мм, в глобулярных трепелах (фиг. 1); в форме скелетных остатков организмов кремнистой группы (спикул губок; в ископаемом виде слагает также футляры диатомей и скелеты радиолярий, которые при жизни состояли, видимо, из органического соединения кремнезема) и, наконец, в натечных формах.

Перекристаллизовываясь и теряя воду, опал переходит в минералы группы халцедона и затем в кварц. Некоторые исследователи указывают, что присутствие CaCO_3 сильно ускоряет процесс перекристаллизации опала. Твердость, удельный вес и показатель преломления опала увеличиваются по мере дегидратации.

Среди осадочных отложений опал может иметь явно органическое происхождение (скелеты и футляры организмов), растворяться и выпадать из растворов, быть химическим кол-

лоидным осадком или иметь вулканогенно-осадочное происхождение; он широко может быть развит также в составе продуктов коры выветривания. Опал хорошо растворяется в щелочных условиях и устанавливается в породах вытяжками 5%-ным раствором соды или поташа, или 5%-ным раствором КОН.

К опаловым горным породам относятся диатомиты, трепелы (глобулярные), опоки, гейзерит и др.



Фиг. 1. Трепел, состоящий из опаловых телец — глобуль. $\times 225$.
(По Кайё, 1916)



Фиг. 2. Чередующиеся зоны кварца (а) и халцедонита. $\times 45$, николи +. (По Кайё, 1916)

Халцедон — SiO_2

Собирательное наименование всех волокнистых, т. е. структурных, разновидностей безводного кристаллического кремнезема (по мнению ряда авторов, — кварца): кварцина, лютецита, халцедонита и псевдохалцедона (диагностические признаки их приведены в табл. 4); некоторые авторы понимают термин «халцедон» более узко, как синоним халцедонита. Твердость халцедона 6,5 до 7,0; уд. вес 2,5—2,65. Кристаллографическая система точно не установлена, но, во всяком случае, халцедон наблюдается в виде микро- или скрытокристаллических масс, нормально-волокнистых корковых выделений или радиально-лучистых микроагрегатов, а также слагает скелетные остатки спикул кремнистых губок и радиолярий, подвергшихся перекристаллизации. Большинство авторов рассматривает халцедон как тонковолокнистые разновидности кварца, содержащие примесь опала и субмикроскопические пустоты. По данным рентгенографии, минералы группы халцедона представляют скрытокристаллические производные α -кварца.

Оптические свойства волокнистых разновидностей
кристаллического кремнезема и кварца

Минерал	Уд. вес	Сингония или количество оптических осей	Наибольший показатель преломления	Наименьший показатель преломления	Двупреломление	Оптический характер		Пога- сание
						миним-	удли- рала нения	
Кварц . . .	2,65	Тригональная	1,553	1,544	0,009	(+)	(+)	Прямое
Кварцин . .	2,55	(?)	1,544	1,533	0,009— —0,011	(+)	(+)	Прямое
Лютецит . .	2,55	Двуосный	1,543	1,533	0,010— —0,009	(+)		Косое, сNg= =29— 30°
Халцедонит	2,5— 2,6	Двуосный (?)	1,538— —1,547	1,530— —1,537	0,008— —0,010	(+)	(—)	Прямое
Псевдохалцедон . . .	2,5	Двуосный (?)	—	—	0,0045	(—)	(—)	Прямое

Обычно минералы группы халцедона представляют продукты перекристаллизации опала, с которым могут быть связаны переходы, но они могут, по-видимому, и непосредственно выделяться из раствора. Перекристаллизуясь, эти минералы с течением времени переходят в кварц, наиболее близок к которому кварцин (фиг. 2). Минералы этой группы легко отличаются в шлифах от сходного иногда гипса, так как не поддаются травлению 2%-ной HCl и тем более длительному промыванию водой.

Минералы группы халцедона характерны для яшм и вообще для радиоляриевых кристаллических силицитов, многих спонгиевых силицитов (спонголитов), пород группы гезов (где халцедон нередко сохраняет форму опаловых глобуль), многих кремнистых известняков и кремнистых образований карбонатных толщ.

Остановимся еще на люссатите — скрытокристаллической и тонковолокнистой модификации кремнезема, содержащей до 8% воды (по некоторым авторам, это примесь опала), с удельным весом 2,04—2,27, показателем преломления n_p около 1,446—1,467. Минерал — оптически положительный, с положительным удлинением и двупреломлением около 0,004. От кварца и кварцина отличается меньшим двупреломлением и содержанием воды. По мнению некоторых авторов, люссатит представляет неустойчивую разновидность низкотемпературного кристобалита, или α -кристобалита, что сейчас подтверждено

рентгенографически, и, кроме того, частично состоит из аморфного SiO_2 (рентгеноаморфного опала).

Собственно люссатит обладает положительным удлинением; в случае отрицательного удлинения минерал называется люссатином. Минералы ряда опал — люссатит обычно образуются в стадию сингенеза или раннего диагенеза осадка (В. С. Васильев).

Кварц — SiO_2

Яснокристаллический (неволокнуистый) безводный кремнезем. Кристаллизуется в тригональной сингонии. В хорошо образованных кристаллах развиты формы двух ромбоэдров ($10\bar{1}1$) и ($01\bar{1}1$) и призмы ($10\bar{1}0$). Твердость 7; уд. вес 2,65—2,66. Бесцветный, реже окрашенный примесями (в шлифе бесцветный).

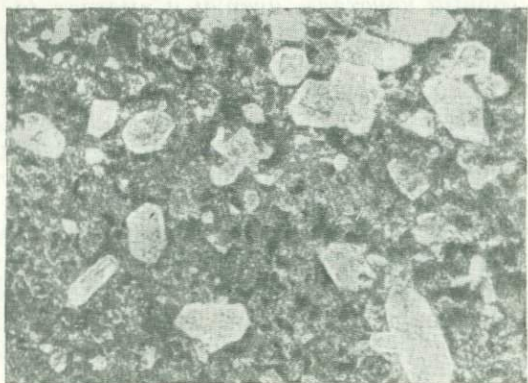
В зависимости от окраски прозрачных кристаллов кварца среди них различают: 1) горный хрусталь — бесцветные кристаллы; 2) аметист — фиолетовые разности; 3) морион — кристаллы кварца черного цвета; 4) цитрин — золотисто-желтые или лимонно-желтые кристаллы; 5) дымчатый кварц — кристаллы кварца, окрашенные в сероватые или буроватые оттенки. Спайность практически не наблюдается.

Показатели преломления: $n_e = 1,5533$, $n_o = 1,5442$; $n_e - n_o = 0,009$; одноосный, положительный, призматические срезы дают прямое погасание, удлинение положительное. Среди обломочных частиц зёрна кварца наиболее распространены, но нас интересуют сейчас аутигенные формы его. Обычный осадочный (тригональный) кварц выделяется как α -кварц, в отличие от гексагонального высокотемпературного β -кварца.

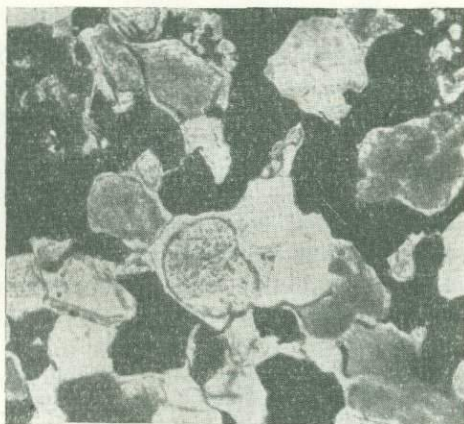
Аутигенный кварц в осадочных породах находится: в виде характерных идиоморфных (фиг. 3) или неправильной формы зерен; тонкозернистых и крайне мелкозернистых масс; псевдоморфоз по остаткам спикул губок (первоначально сложенных опалом и затем халцедоном), реже по скелетам радиолярий; в форме оболочек регенерации (разрастания) около обломочных зерен, имеющих ту же оптическую ориентировку (фиг. 4); редко в форме характерных микроагрегатов, например, радиолитов, прожилков, вообще продуктов перекристаллизации корок волокнистых разновидностей кремнезема и отдельных кристаллов или друз в порых и кавернах пород.

При регенерации обломочных зерен кварца получается как бы мозаика из зерен кварца, характерная для кварцитов и кварцитовидных песчаников (см. фиг. 4). С первого взгляда на шлиф кажется, что цемент отсутствует, но при внимательном рассмотрении видны пленки на поверхности обломочных

зерен кварца или наличие в них тонких включений в отличие от более чистых каемок разрастания аутигенного кварца.



Фиг. 3. Идиоморфные зерна аутигенного кварца в известняке. $\times 15$. (По Кайё, 1916)



Фиг. 4. Регенерация (разрастание) обломочных зерен кварца за счет кремнистого цемента, перешедшего в кварц и присоединившегося к обломочным зернам кварца с той же оптической ориентировкой. $\times 25$, николи +. (По Кайё, 1916)

Аутигенный кварц осадочных пород возникает при позднем диагенезе и эпигенезе, представляя обычно продукт перекристаллизации опала и минералов группы халцедона, а иногда

может непосредственно выпадать из слабо минерализованных вод при медленном их поступлении. В жеодах осадочных пород, например, среднего и верхнего карбона, иногда можно наблюдать горный хрусталь, цитрин и аметист (с. Русавкино, Московская обл.), обязанные выпадению из циркулирующих пластовых или поверхностных вод атмосферного (вадозного — не глубинного) происхождения.

Кварц, а тем более халцедон и опал осадочных пород, в условиях стратисферы могут растворяться и замещаться сульфидами и гидроокислами железа, сидеритом, глауконитом, иногда кальцитом, гидроокислами марганца и др. Об этом свидетельствуют явно на месте корродированные зерна кварца и несомненные явления его замещения другими — аутигенными минералами при изменении физико-химических условий среды.

Аутигенный кварц принимает участие в составе многих кремнистых пород (фтанитов, яшм, радиоляриевых и спонгиевых силицитов), встречается в виде цемента в песчаниках (особенно в кварцитах и кварцитовидных песчаниках), а также в форме рассеянных зерен, агрегатов и участков породы в кремнистых известняках и некоторых известняках и доломитах.

II. ГРУППА КАРБОНАТОВ

Карбонаты, или соли угольной кислоты H_2CO_3 , — типичные аутигенные минералы осадочных пород, возникающие как основной компонент породы или базальный цемент при сингенезе (седиментогенезе и диагенезе осадка); в качестве подчиненного компонента или в рассеянном виде они образуются при сингенезе (диагенезе) и эпигенезе. Карбонатные минералы в основном свойственны осадочным образованиям, а также могут иметь гидротермальное происхождение. Среди безводных карбонатных минералов различают две основные подгруппы: подгруппу кальцита — карбонаты тригональной сингонии и подгруппу арагонита — карбонаты ромбической сингонии.

Помимо пяти основных минералов — кальцита $CaCO_3$, доломита $CaMg [CO_3]_2$, сидерита $FeCO_3$, магнезита $MgCO_3$ и родохрита $MnCO_3$, к подгруппе кальцита относятся анкериты и несколько рядов изоморфных смесей: сидерит — магнезит, сидерит — родохрозит и родохрозит — кальцит. Ряд сидерит — кальцит, по-видимому, разорван посередине:

Сидерит — $FeCO_3$ от 100 до 95%; $CaCO_3$ — от 0 до 5%;
Сидеродот — $FeCO_3$ „ 95 „ 80%; $CaCO_3$ — „ 5 „ 20%;

Феррокальцит — $FeCO_3$ от 15—10 до 1%; $CaCO_3$ —
от 85—90 до 99%;

Кальцит — $FeCO_3$ от 1 до 0%; $CaCO_3$ — от 99 до 100%.

Подгруппа арагонита, или ромбических карбонатов, состоит из следующих минералов, известных в осадочных породах: арагонита CaCO_3 , стронцианита SrCO_3 , витерита BaCO_3 , церусита PbCO_3 .

Основные карбонаты, известные в осадочных отложениях, представлены малахитом $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ и азурином — $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$.

Наконец, среди водных карбонатов, известных в осадочных отложениях, отметим: соду — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, термонатрит — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, трону — $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидромагнезит — $\text{Mg}_5[\text{CO}_3]_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, артинит — $\text{Mg}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, несквегонит — $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и лансфордит — $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Из них описываем лишь соду, гидромагнезит и несквегонит, как относительно более распространенные в осадочных отложениях.

Наиболее распространены (как аутигенные минералы) среди осадочных пород: кальцит и доломит, затем сидерит, магнетит, родохрозит и анкериты.

БЕЗВОДНЫЕ КАРБОНАТЫ

Подгруппа кальцита

Кальцит — CaCO_3

Весьма распространенный породообразующий карбонатный минерал тригональной сингонии, называемый также известковым шпатом. Содержит обычно очень небольшие примеси карбонатов Mg , Fe , Mn и, реже, других. Химически чистый кальцит состоит из 56% CaO и 44% CO_2 . Кальцит с небольшим содержанием (от 1 до 10—15%) изоморфной примеси FeCO_3 называется феррокальцитом. Твердость кальцита 3; уд. вес 2,6—2,8, а у совершенно чистого кальцита — 2,71—2,72. Кристаллы кальцита, находящиеся только в пустотах, имеют разнообразный облик: чаще всего — скаленоздрический, реже — таблитчатый, призматический или ромбоэдрический. Большой частью он бесцветен или молочно-белый, но может быть окрашен примесями в различные оттенки. Характерна совершенная спайность по ромбоэдру, а в крупных зернах часто наблюдаются полисинтетические двойники. Показатели преломления: $N_o = 1,6585$, $N_e = 1,4853$; $N_o - N_e = 0,1722$. Одноосный, отрицательный; обладает псевдоабсорбцией (т. е. в сечениях, близких к главному, при вращении столика микроскопа то появляется, то исчезает шагреновая поверхность).

Встречается в осадочных породах в виде основной мелкозернистой, яснозернистой или микрозернистой массы и цемента

обломочных пород, а кроме того, слагает большинство скелетных остатков организмов (фораминифер, иглокожих, остракод, трилобитов, мшанок, замковых брахиопод, отчасти кораллов и пелеципод, известковых водорослей); наблюдается также в виде известковых инкрустаций и оолитов или продуктов жизнедеятельности сине-зеленых водорослей.

Основные структурно-генетические типы осадочного хемогенного CaCO_3 (прежде всего кальцита) таковы: а) микрозернистый; б) известковых корок и инкрустаций; в) концентрических слоев оолитов; г) диагенетической (сингенетической) перекристаллизации; д) окристаллизованный, покрывающий стенки пустот; е) эпигенетической перекристаллизации и выполнения пустот.

Кальцит растворяется в 2—5-10%-ной соляной кислоте со вскипанием даже на холоду, растворяется и в уксусной кислоте. Легкая растворимость кальцита при понижении рН приводит к замещению его кремнеземом, доломитом (особенно при высоких pCO_2) и другими минералами; иногда же кальцит, выделяясь из щелочных растворов, замещает те или иные минералы, до кварца включительно.

Кальцит в основном химического происхождения; он осаждается в виде микрозернистой разновидности (иногда в виде инкрустаций или оолитов), которая позднее может в той или иной мере перекристаллизовываться и превращаться в более крупнозернистую. Большое значение также имеет органогенный кальцит. Первоначально CaCO_3 мог выделяться в виде коллоидной разновидности — бюшлиита, в породах неизвестного, так как он быстро переходит в метаколлоидный кальцит. Кроме того, с течением времени и арагонит (например, раковин гастропод, птеропод, частью пелеципод) переходит в кальцит.

Среди осадочных пород кальцит слагает известняки и главную часть мергелей и доломитовых известняков, составляет нацело или частично цемент многих песчаников, алевролитов и конгломератов, в рассеянном виде присутствует во многих глинистых породах (известковистых глинах и соответствующих аргиллитах). Кальцит находится также в виде линз вторичных яснозернистых известняков, представляющих продукты изменения доломитов (раздоломичивания).

Доломит — $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$

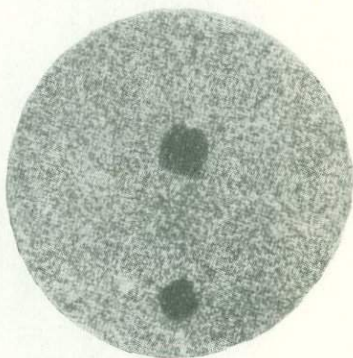
Распространенный породообразующий минерал, представляющий двойную соль CaCO_3 и MgCO_3 . Химический состав его: 30,4% CaO , 21,7% MgO и 47,9% CO_2 . Кристаллизуется доломит в тригональной сингонии, обычно в ромбоэдрических

зернах. Твердость доломита 3,5—4,0; уд. вес 2,8—2,9. Цвет его серовато-белый, желтоватый. Спайность по ромбоэдру. Показатели преломления: $N_o = 1,680—1,682$, $N_e = 1,500—1,502$; $N_o - N_e = 0,179—0,182$; одноосный, отрицательный; обладает псевдоабсорбцией. Изоморфные примеси Fe^{2+} и Mn^{2+} увеличивают показатели преломления: N_o до 1,695 и более, N_e до 1,513 и выше.

Слагает пелитоморфные или микрозернистые массы (фиг. 5) или цемент пород, мелкозернистые массы или цемент из более или менее равновеликих ромбоэдров (фиг. 6), яснозернистые массы из неправильно-ромбоэдрических зерен, идиоморфные ромбоэдры среди кальцита в доломитовых известняках, иногда корки и инкрустации, оолиты и т. п. Ромбоэдры доломита часто имеют центральное ядро (из микрозернистого карбоната, глины или железистых соединений) или зональное строение (фиг. 7). Основные структурно-генетические типы осадочного доломита таковы:

а) пелитоморфный — из неправильных зерен, химически выпавших из вод бассейна; б) замещения — из относительно более крупных ромбоэдрических, округло-ромбоэдрических и т. п. зерен; в) обрастания стенок пустот (из полушаровых, пучковатых и т. п. микроагрегатных зерен с крестообразным погасанием); г) инкрустации; д) оолитовых концентров; е) яснозернистый перекристаллизованный, образующийся обычно в результате начального метаморфизма породы; ж) редко находится в виде аксиолитов, радиолитов и сферолитов.

Доломит растворяется в соляной кислоте значительно медленнее, т. е. менее энергично, чем кальцит. В куске породы вскипание едва заметное, но в порошке достаточно интенсивное. В 10%-ной соляной кислоте при нагревании доломит растворяется. Для отличия доломита от кальцита в порошке и в открытых прозрачных шлифах применяются реакции окрашивания, при которых окрашивается кальцит, а доломит вовсе или почти не окрашивается: три реакции Лемберга — с $FeCl_3$, $AgNO_3$ и раствором кампешевого дерева (Теодорович, 1950, стр. 35), реакция с азотнокислой медью (Татарский, 1955,



Фиг. 5. Пелитоморфный доломит с пустотами от выщелачивания. $\times 85$, николи +.
(По Пустовалову, 1937)

стр. 45—46) и окрашивание подкисленными фиолетовыми чернилами (там же). Для отличия в аншлифах (полированных пришлифовках) применяется травление 2%-ной соляной кислотой в течение 20 сек. (протравливается кальцит, а доломит



Фиг. 6. Крайне мелкозернистая ромбоэдрическая структура доломитовой породы. $\times 180$.
(По Кайё, 1916)

сохраняет полировку), предложенное Д. С. Белянкиным, В. В. Лапиным и И. А. Островским (1940). На кривых нагревания (в отличие от кальцита, характеризующегося одной эндотермической остановкой — при $900-930^{\circ}$) доломит дает два эндотермических эффекта (при $700-770^{\circ}$ и $900-930^{\circ}$), причем даже очень небольшая примесь солей щелочных металлов снижает температуру первого эффекта.

Приведем в кратком виде основные хроматические реакции для отличия доломита от кальцита в прозрачных шлифах. Все реакции окрашивания открытых шлифов дают более четкие результаты тогда, когда применяется фильтровальная бумага, предварительно смоченная дистиллированной водой.

Первая реакция Лемберга заключается в обработке поверхности шлифа или его части 10%-ным Fe_2Cl_6 в течение 1—2 мин., что приводит к появлению на зернах кальцита красновато-коричневой пленки водной окиси железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$.



Фиг. 7. Мелкие ромбоэдри доломита зонального строения в доломитовом известняке. $\times 70$. (По Кайё, 1916)

Затем, после отмывания, поверхность шлифа в течение нескольких секунд обрабатывается насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Образующийся черный налет сернистого железа может быть закреплен раствором гипосульфита, и шлиф после этого превращен в обычный закрытый шлиф. Раствор Fe_2Cl_6 , так же как и раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, лучше наносить на смоченную фильтровальную бумагу стеклянной палочкой.

Для второй реакции Лемберга составляют раствор из 60 частей воды, 4 частей сухого хлористого алюминия (Al_2Cl_6) и 6 частей экстракта кампешевого дерева (*Haematoxylon campechianum*); затем его кипятят в течение 25 мин. при помешивании и периодическом добавлении воды до постоянного уровня. При охлаждении отфильтровывается раствор фиолетовой окраски, причем наилучшие результаты дает употребление свежизготовленного раствора. На части открытого шлифа, помещенной в холодный раствор, кальцит за 5—10 мин. приобретает фиолетовую окраску (доломит не меняется в окраске до 20 мин.).

Третья реакция Лемберга, с AgNO_3 , более удобна во втором своем варианте, при котором после обработки открытого шлифа 10%-ным раствором AgNO_3 (70°) в течение 3—4 мин. вместо пирогалловой кислоты используется K_2CrO_4 . После удаления остатков раствора AgNO_3 открытый шлиф погружается на 1 мин. в 20%-ный раствор K_2CrO_4 ; при этом зерна кальцита приобретают красновато-коричневую или бурокрасную окраску.

Реакция с азотнокислой медью применялась Малером для порошков карбонатных минералов. Порошок кальцита при кипячении в слабом растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в течение нескольких минут окрашивается в ярко-зеленый цвет в связи с возникновением основной азотнокислой меди зеленого цвета. Позднее (Роджерсом в 1940 г.) эта реакция в видоизмененном виде стала применяться для окрашивания известково-доломитовых пород в аншлифах. В молярный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, отвечающий содержанию 188 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в 1 л воды, погружался на 5—6 час. аншлиф породы полированной поверхностью вниз, но так, чтобы она не прилегала к дну сосуда; при этом зерна кальцита приобретают светло-зеленую окраску — пленку, которая легко отделяется. Затем аншлиф вынимают из раствора и сразу же, не обтирая или обмывая, помещают на несколько секунд в крепкий раствор аммиака, в результате чего окраска кальцита становится синей и прочной. После этого аншлиф обмывают водой и осторожно-обтирают для полного удаления остатков раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и аммиака. Доломит при этой реакции окраску не меняет, но теряет полировку. А. М. Габрильян нашел условия для применения этой реакции к обычным открытым шлифам.

Применение подкисленных фиолетовых чернил дает хорошие результаты для относительно крупнозернистых известково-доломитовых пород, причем чернила, видимо, абсорбируются рассеянными в кальците тонкодисперсными глинистыми частицами. Обычные (метилвиолетовые) чернила при добавлении небольшого количества соляной кислоты делаются ярко-зелеными; на поверхности кальцита эти чернила, ввиду нейтрализации кислоты, делаются снова фиолетовыми. Рекомендуются (С. В. Тихомиров) подкислять фиолетовые чернила 5%-ной соляной кислотой до получения синей окраски. Открытый шлиф покрывают синими чернилами на 40—90 сек. и осторожно прикладывают фильтровальную бумагу; при этом кальцит реагирует и окрашивается в фиолетовый цвет, а доломит остается неокрашенным. Окрашенная пленка на кальците непрочная (смывается водой с мылом).

Осадочный доломит может представлять первичный хими-

ческий осадок (благоприятны — повышение парциального давления CO_2 , некоторое повышение солености вод и др.) или возникать в результате замещения CaCO_3 , обычно при диагенезе осадка. В последних случаях MgCO_3 может извлекаться: а) из скелетных остатков организмов известково-магнезиальной группы; б) из морской воды теплых медленных придонных течений; в) в результате реакции $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (связанного с разложением органического вещества) с MgCl_2 морской воды; г) при повышенной солености, с помощью реакции Гайдингера ($2\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4$). Некоторые авторы допускают в ряде случаев химическое выпадение из вод бассейна кальцита и основных солей углекислого магния с последующим образованием в осадке при диагенезе доломита.

Большинство литологов считает, что эпигенетический доломит, образовавшийся в сформированных породах при циркуляции растворов, имеет ограниченное распространение.

Минерал доломит слагает различные типы доломитов и известковистых доломитов, частично и иногда нацело цемент многих алевролитов и песчаников, большую роль играет в составе всех доломитовых известняков и мергелей, доломитово-сульфатных пород, доломитистых глин и аргиллитов.

Анкериты — $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$

Анкериты представляют собой разновидности карбоната кальция и магния, обогащенные FeCO_3 , входящим в состав молекулы. Часто в них содержится заметная примесь MnCO_3 , и тогда формула будет $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})[\text{CO}_3]_2$.

Химический состав нормального, или типичного, анкерита может быть также изображен как $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$; однако соотношение между MgCO_3 и FeCO_3 изменчиво, причем часто FeO больше, чем MgO . Некоторые авторы, рассматривая анкерит как доломит с изоморфной примесью FeCO_3 или как различные изоморфные смеси доломита с гипотетическим ферродоломитом состава $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$, называют анкерит железистым доломитом. Сингония тригональная. Твердость анкеритов около 3,5; уд. вес 2,9—3,1. Цвет желтоватый, белый, серый, буроватый.

Одноосный, отрицательный. В зависимости от содержания Mg и Fe показатели преломления меняются: при $\text{Mg}:\text{Fe}=1:1$ (MgO — 10,07% и FeO — 17,94%), т. е. в типичном анкерите, $N_o=1,721$; при $\text{Mg}:\text{Fe}=1:2$ $N_o=1,735$; при $\text{Mg}:\text{Fe}=1:3$ ($\text{FeO} + \text{MnO} = 25,7\%$ и $\text{MgO} = 4,8\%$) $N_o=1,741$, $N_e=1,536$;

No — Ne=0,205; при Mg : Fe=4 : 1 (FeO=7,5% и MgO=16,9%) No=1,698, Ne=1,513; No — Ne=0,185.

По А. Н. и Г. Винчеллам, CaMg(CO₃)₂ — обычный доломит, или магнезидоломит, дает изоморфные смеси, по-видимому, во всех отношениях с CaFe(CO₃)₂, т. е. ферродоломитом, а также, вероятно, с CaMn(CO₃)₂, или манганоделомитом (табл. 5).

Таблица 5

Свойства и состав минералов — изоморфных смесей доломита с «ферродоломитом» или манганоделомитом (По А. Н. и Г. Винчеллам, 1953)

Формулы исходных компонентов и константы	Магнезидоломит (доломит)		Параанкерит	Анкерит		«Ферродоломит» ¹	Манганоделомит
CaMg(CO ₃) ₂	100,0	90,0	80,0	54,4	24,7	0,0	0,0
CaFe(CO ₃) ₂	0,0	8,0	20,0	45,6	70,6	100,0	0,0
CaMn(CO ₃) ₂	0,0	0,0	0,0	2,0	4,6	0,0	100,0
No	1,679	1,686	1,698	1,728	1,741	1,765	1,743
Ne	1,502	1,505	1,513	1,531	1,536	1,555	1,546
No—Ne	0,177	0,181	0,185	0,197	0,205	0,210	0,197
Уд. вес	2,87	2,94	?	3,02	3,12	3,2	3,1

¹ Константы чистого «ферродоломита» вычислены.

Промежуточные члены между доломитом и CaFe(CO₃)₂ они называют параанкеритом при Mg : Fe около 2 : 1 и анкеритом при Mg : Fe около 1 : 1. Такое представление проблематично, так как в природе не существует минерала состава CaFe(CO₃)₂, а в изоморфном ряду CaCO₃ — FeCO₃ в середине имеется значительный разрыв (см. стр. 40); кроме того, анкериты, содержащие более 40% FeCO₃ или FeCO₃+MnCO₃, пока не встречены.

А. Г. Бетехтин (1950) понимает анкерит широко: от отношения Fe : Mg=3 : 1 до отношения Fe : Mg=1 : 4 (включительно).

Разновидности подгруппы анкеритов с содержанием Mg явно бóльшим, чем Fe, А. Н. и Г. Винчеллы именуют, как отмечалось, параанкеритом (хотя правильнее будет называть их магнезиоанкеритом), тогда как собственно анкеритом они называют разновидности при соотношении Fe : Mg около 1 : 1. В таком случае для разновидностей подгруппы анкерита, содержащих Fe явно больше, чем Mg, следует ввести особое название — ферроанкерит. Кроме того, нельзя вовсе игнорировать

возможные изменения в содержании CaCO_3 . По-видимому, анкериты можно рассматривать как изоморфные смеси CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 и отчасти MnCO_3 , или, чаще, как доломит с изоморфной примесью FeCO_3 и отчасти MnCO_3 , т. е. как ряд минералов с общей формулой $\text{CaCO}_3 \cdot (\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$.

Формы нахождения анкеритов в осадочных породах разнообразны: в виде мелкозернистой или тонкозернистой основной массы прослоев и конкреций или цемента алевролитов и песчаников; в виде рассеянных ромбоэдрических зерен в глинистых породах, часто в форме микросферолитов, радиолитов и т. п.

В 10%-ной соляной кислоте анкериты растворяются при нагревании, а на холоду не вскипают (в куске). Отличаются от доломита более высокими показателями преломления.

Некоторые данные об окрашивании порошков анкеритов приводят Н. В. Логвиненко и Н. К. Заболотная (1954). Они указывают, что при всех реакциях с органическими красителями анкерит не окрашивается, тогда как при реакциях с неорганическими реактивами он окрашивается только $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При использовании других реактивов отмечается лишь слабое изменение цвета.

Реакция с железосинеродистым калием. Шлиф или зерна карбонатного минерала в течение 20—30 сек. смачивают 20%-ным раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После этого, удалив избыток реактива (сливанием или вытягиванием фильтром, но не смывая его), вводят на шлиф или зерна несколько капель 1%-ной соляной кислоты на 7—8 сек. После этого шлиф (или зерна) хорошо промывается. В результате анкерит и кальцит окрашиваются в темно-синий цвет, арагонит неравномерно окрашивается в синий цвет, доломит — в бледно-голубой, а сидерит приобретает зеленоватый оттенок.

Реакция с азотнокислой медью. Порошок карбонатного минерала кипятят в 5%-ном растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в течение 2—3 мин. (реакция среды слабо кислая). После этого раствор сливают, а осадок отмывают от избытка реактива. В этих условиях кальцит и арагонит окрашиваются в ярко-зеленый цвет, магнезит — в бледно-голубой, анкерит — в бледно-зеленый или салатный цвет, доломит не окрашивается или едва окрашивается в бледно-зеленый цвет; зерна сидерита и брейнерита не меняют собственной окраски.

Реакция с метиленовым голубым. Пробирку с тонким порошком ($\leq 0,1$ мм) карбонатного минерала взбалтывают с 2—3 см³ дистиллированной воды, а после этого добавляют 2—3 см³ 0,001%-ного раствора метиленового

голубого. Если карбонат — анкерит, раствор окрашивается в светло-голубой, а осадок — в сиреневый цвет, не изменяющийся от добавления насыщенного раствора KCl ; аналогично реагирует в этих условиях магнезит, тогда как тонкий порошок арагонита дает светло-голубой раствор и светло-фиолетовый осадок; остальные карбонатные минералы в этих же условиях не окрашивают раствор или делают его мутно-белым.

Анкериты распространены в осадочных отложениях преимущественно в виде минералов периода диагенеза осадка (они широко известны также как продукты гидротермальных процессов). В частности, анкериты широко распространены, как в виде конкреций, так и в рассеянной форме, в породах нефтеносных, вероятных нефтепроизводящих и угленосных свит. Встречаются осадочные анкеритовые руды (слои, прослой).

Магнезит — $MgCO_3$

Безводный карбонат магния, состоящий из 47,6% MgO и 52,4% CO_2 , кристаллизуется в тригональной сингонии. Твердость от 3,5—4,0 до 4,5; уд. вес 2,9—3,12. Цвет его белый, желтовато- или серовато-белый, светло-серый, иногда снежно-белый или, наоборот, буроватый. Показатели преломления: $N_o = 1,700—1,717$, $N = 1,507—1,515$; $N_o - N_e = 0,193—0,202$; одноосный, оптически отрицательный, с ясной псевдоабсорбцией. Присутствие изоморфной примеси $FeCO_3$ увеличивает показатели преломления и двупреломление (начало изоморфного ряда $MgCO_3 - FeCO_3$). При содержании $FeCO_3$ от 5 до 30% минерал носит название брейнерита.

Фейгль и Лейтмейер (Feigl u. Leitmeier, 1928) предложили реакцию с дифенилкарбозидом (в щелочных условиях) для отличия в порошке магнезита (или гидромагнезита) от доломита. М. И. Фадеев (1936) предложил способ использования указанной реакции по отношению к шлифам, в которых видны структурные соотношения минералов.

Г. Л. Пиотровским (1934) для окрашивания магнезита в шлифе предложена реакция с паранитробензолазорезорцином: 25 мг этого реактива растворяют в 500 см³ воды + 500 см³ спирта и прибавляют едкой щелочи до окрашивания раствора в синий цвет. Шлиф испытуемой карбонатной породы погружают в такой раствор на 3—5 мин. При этом магнезит окрашивается в синий цвет, а другие карбонаты не меняют цвета. Синяя окраска неустойчива и сравнительно скоро исчезает, а поэтому шлиф следует изучать под микроскопом непосредственно после окрашивания.

Магнезит в холодной соляной кислоте не растворяется, а при кипячении в 30%-ной или концентрированной соляной кислоте растворяется.

Осадочный магнезит (известен также гидротермальным магнезитом) находится в составе древних лагунных или соляно-озерных толщ, в зоне поверхностного выветривания массивов ультраосновных пород и, в рассеянном виде, — в толщах каменной соли и легкорастворимых солей, а также в некоторых ангидритах.

В древней коре выветривания серпентинитов Южного Урала (Гинзбург и Рукавишникова, 1951) различают три разновидности магнезита: 1) кристаллический; 2) «аморфный», точнее — плотный, криптокристаллический, обычно колломорфный; 3) окрашенный, опализованный, представляющий опализованный колломорфный магнезит.

Для кристаллического магнезита Южного Урала установлены следующие колебания показателей преломления: $N_o = 1,700—1,726$, $N_e = 1,509—1,527$; $N_o - N_e = 0,191—0,199$. Происхождение его гидротермальное.

Криптокристаллический магнезит образуется как при гидротермальных процессах, так и при процессах поверхностного выветривания. Типично колломорфные криптокристаллические разновидности образуют третью генерацию, явно гипергенную.

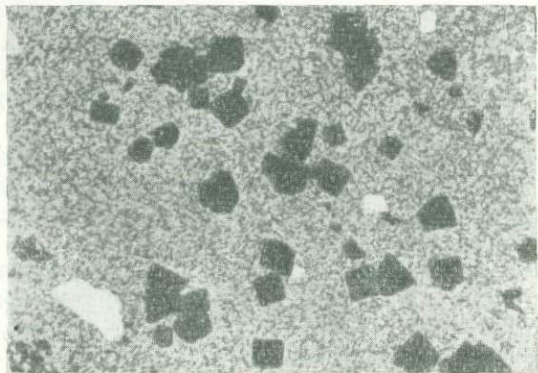
Показатели преломления криптокристаллического магнезита Южного Урала: $N_o = 1,700—1,713$, $N_e = 1,509—1,510$; $N_o - N_e = 0,190—0,204$. Опализованный магнезит — не минерал, а смесь колломорфного магнезита и опала. Все образцы магнезита коры выветривания Южного Урала обнаруживают при химическом анализе следы гидромагнезита.

Сидерит — $FeCO_3$

Карбонатный минерал тригональной сингонии, состоящий из 62,1% FeO (т. е. 48,3% Fe) и 37,9% CO_2 , называемый также железным шпатом. Твердость его 3,5—4,5, обычно 4,0; уд. вес 3,8—3,9. Кристаллы ромбоэдрические или искривленно-ромбоэдрического облика. Цвет желтовато-белый, сероватый, серый, голубовато-серый, зеленовато-серый, темно-серый, буровато-серый, бурый и желтый; оттенки бурого и желтого цвета связаны с окислением при выветривании. Показатели преломления: $N_o = 1,872—1,875$, $N_e = 1,633—1,634$; $N_o - N_e = 0,232—0,242$; одноосный, отрицательный, с резкой псевдоабсорбцией, подчеркиваемой обычно светло-буроватым оттенком или слабой окрашенностью зерен в шлифе.

Известны изоморфные ряды минералов сидерит — магнезит и сидерит — родохрозит; обычно считается, что ряд сиде-

рит — кальцит посередине разорван. Если в сидерите содержание $MgCO_3$ более 5 и до 30%, т. е. $FeCO_3$ от 95 до 70%, то минерал именуется сидероплезитом; при содержании в сидерите $MnCO_3$ более 5 и до 30% он называется манганосидеритом. Наконец, известковый сидерит с содержанием изоморф-



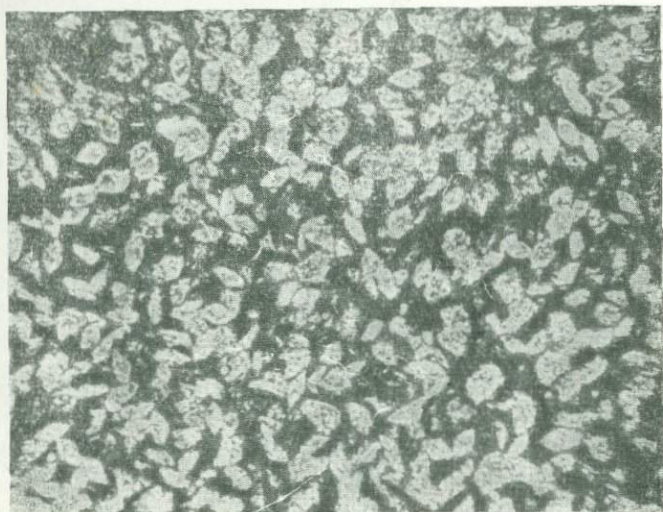
Фиг. 8. Микрозернистый сидерит (серый фон) с кристалликами пирита (черные включения).
×35. (По Кайё, 1916)

ного $CaCO_3$ от 5 до 20% (уд. вес. до 3,41) носит название сидерота. Другой конец этого разорванного ряда представлен феррокальцитом, содержащим от 1 до 10—15% $FeCO_3$.

Формы нахождения сидерита в осадочных породах разнообразны: микрозернистая (фиг. 8) или мелкозернистая ромбоэдрическая (фиг. 9) основная масса породы, участки ее или один из компонентов цемента в алевролитах и реже в песчаниках; рассеянные ромбоэдрические или округло-ромбоэдрические зерна в глинистых породах; призматические зерна; часто микросферолиты (иногда многослойные), радиолиты (фиг. 10) и т. п.

Помимо псевдоабсорбции и обычно буроватого оттенка в шлифе, для сидерита характерны еще отсутствие двойников, высокий рельеф, значения всех показателей преломления и даже n_e явно выше канадского бальзама, что легко позволяет отличать сидерит в шлифе от всех других обычных осадочных карбонатов. В 10%-ной соляной кислоте растворяется при нагревании. На поверхности куска или зерна сидерита, смоченного 1%-ным раствором красной кровяной соли — $K_3Fe(CN)_6$, подкисленным несколькими каплями крепкой соляной кислоты, образуется синяя пленка турнбулевой сини

(анкерит дает темно-синюю пленку). Сидерит в шлифе или в порошке, по данным Н. В. Логвиненко и Н. К. Заболотной



Фиг. 9. Очень мелкозернистый ромбоэдрический сидерит, $\times 100$. (По Кайё, 1916)



Фиг. 10. Радиолитовый сидерит, $\times 35$,
николи +. (По Кайё, 1916)

(1954), не окрашивается всеми органическими красителями и большинством неорганических реактивов (не меняется или немного темнеет, а иногда приобретает зеленоватый оттенок).

Характерна кривая нагревания с эндотермическим эффектом диссоциации FeCO_3 при $475-540^\circ$ и последующим экзотермическим эффектом ($600-890^\circ$), отвечающим окислению FeO .

Сидерит — большей частью сингенетический минерал (периода диагенеза осадка), широко распространен в осадочных породах: слагает отдельные прослои, линзы и конкреции, находится в рассеянном виде в глинистых породах или принимает участие в составе цемента алевролитов. Глинистые и мергелистые шарообразные стяжения сидерита называются сферосидеритами. Нередко устанавливается несколько (2 или 3) генераций диагенетического сидерита, а иногда отмечается и эпигенетический сидерит.

Сидерит осадочный или метаморфизованный осадочный, как и гидротермальный, местами образует промышленные залежи. Он представляет ценную железную руду, если содержит мало вредных примесей (сера, фосфор и т. п.).

Сидерит возникает в слабовосстановительных (до нейтральных) и восстановительных условиях. Поэтому не случайно рассеянный сидерит, находящийся вместе с рассеянным FeS_2 , характерен для некоторых песчано-алевролитоглинистых прибрежноморских или мелководноморских толщ, обогащенных органическим веществом. Сидерит, как и другие распространенные в природе железистые минералы, является индикатором окислительно-восстановительных условий.

Изоморфный ряд сидерит — магнезит

В изоморфном ряду сидерит — магнезит различают следующие виды (табл. 6):

Таблица 6

Минералы изоморфного ряда сидерит — магнезит

Минерал	Содержание FeCO_3 в %	Содержание MgCO_3 в %	Уд. вес	Показатели преломления
Сидерит	100—95	0—5	3,8—3,9	No=1,875, Ne=1,633
Сидероплезит	95—70	5—30	3,6—3,7	No=1,847
Пистомезит	70—50	30—50	3,3—3,5	No=1,804
Мезитин (или мезитит)	50—30	50—70	3,1—3,3	No=1,769
Брейнерит	30—5	70—95	3,0—3,2	No=1,725
Магнезит	5—0	95—100	2,9—3,12	No=1,700, Ne=1,507

В последнее время минералогическое изучение осадочных пород показало, что в них нередко присутствуют аутигенные сидероплезит и пистомезит, которые, однако, описывались ранее под названием «сидерит»; обнаружен в осадочных отложениях и брейнерит.

Остановимся кратко на брейнерите. Это железо-магнезиальный карбонатный минерал тригональной сингонии. Твердость его 4,0—4,5; уд. вес от 3,0 до 3,2. Цвет белый, серовато-белый, желтовато-белый, желтоватый. Показатели преломления увеличиваются вместе с повышением содержания изоморфного FeCO_3 : при 9% FeCO_3 $N_o=1,707$ и $N_e=1,517$; при 30% FeCO_3 $N_o=1,725$; $N_o - N_e=0,190-0,192$. Одноосный, отрицательный. Порошок брейнерита растворяется при кипячении в 30%-ной соляной кислоте.

Данные об окрашивании порошков карбонатных минералов рассматриваемого ряда путем реакции с эозином (при кипячении) указываются Н. В. Логвиненко и Н. К. Заболотной (1954).

По данным этих авторов, брейнерит лучше всего открывается реакцией с эозином (тетрабромфлюорацин) — $\text{Ca}_{20}\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_4$ в щелочной среде. Реактив готовится следующим образом: половину пробирки наполняют спиртом и в нем растворяют при нагревании 1—2 г эозина; потом приливают ~ 3 мл 25%-ного едкого калия. В изготовленный раствор погружают порошок карбонатного минерала и кипятят в течение двух минут. После этого раствор сливают и смывают остатки реактива, пока вода не перестанет окрашиваться.

В результате этой реакции брейнерит окрашивается в бледно-розовый цвет, магнезит — в ярко-розовый, сидерит несколько темнеет, а другие карбонаты (в том числе анкерит) не окрашиваются.

Реакция с паранитробензолазрезорцином — $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ в щелочной среде. Берется 25 мг/л смеси спирта пополам с водой и вводится избыток щелочи (KOH или NaOH) до получения синего цвета раствора. Порошок карбонатного минерала кипятят в изготовленном растворе 2—3 мин. После этого раствор сливают и промывают осадок, пока вода не перестанет окрашиваться. В результате этой реакции брейнерит и доломит приобретают синюю окраску, магнезит — ярко-синюю и сине-зеленую, а анкерит, сидерит и другие карбонатные минералы не окрашиваются.

Реакция с Fe_2Cl_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в слабокислой среде мало эффективна для определения брейнерита. Шлиф, аншлиф или зерна обрабатываются 10—12%-ным раствором Fe_2Cl_6 в течение 20—25 сек. После промывания действуют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

в течение нескольких секунд. Затем объект хорошо промывается. В результате этой реакции (Лемберга) кальцит и арагонит дают черный осадок, доломит в тонком порошке делается темно-зеленым, брейнерит и магнезит получают зеленоватый оттенок, анкерит и сидерит становятся слегка зеленоватыми.

Брейнерит установлен в осадочных породах лишь в последнее время, например среди угленосных толщ, как в составе конкреций, так и в рассеянном виде; часто находится вместе с анкеритом.

Родохрозит — $MnCO_3$

Минерал тригональной сингонии, состоящий из 61,7% MnO (47,8% Mn) и 38,3% CO_2 , именуемый также марганцевым шпатом, нередко содержит изоморфную примесь $CaCO_3$, $MgCO_3$ или $FeCO_3$. Твердость родохрозита 3,5—4,5; уд. вес 3,6—3,7. Цвет обычно розовый, реже малиновый; с увеличением изоморфной примеси $CaCO_3$ окраска бледнеет; тонкозернистые и землистые разновидности — белые с очень слабым розоватым оттенком; с течением времени на воздухе розовая окраска в результате окисления $MnCO_3$ буреет, при нагревании чернеет. Показатели преломления: $N_o = 1,817$, $N_e = 1,597$; $N_o - N_e = 0,220$. Родохрозит — одноосный, оптически отрицательный.

От кальцита родохрозит, помимо цвета, отличается реакцией на марганец и тем, что оба показателя преломления его, в том числе и N_e , выше, чем у канадского балзама. Изоморфная примесь $FeCO_3$ немного повышает, а $CaCO_3$ сильно понижает показатели преломления. При нагревании родохрозит диссоциирует в интервале 500—600° (эндотермический эффект на кривой нагревания), а с 600 до 900° происходит экзотермическая реакция, отвечающая окислению MnO . Растворимость $MnCO_3$ в форме бикарбоната значительно слабее, чем $FeCO_3$; родохрозит растворяется в 10%-ной соляной кислоте при нагревании.

В осадочных отложениях родохрозит встречается обычно в виде сплошных масс тонкокристаллического, радиально-лучистого строения, часто в почковидных и гроздевидных формах концентрически-слоистого строения. В природных условиях $MnCO_3$ дает непрерывный ряд изоморфных смесей с $FeCO_3$ и особенно с $CaCO_3$. Разновидности последнего ряда (кальциевый родохрозит и манганокальцит) часто чередуются с родохрозитом в разрезах отложений марганцевых осадочных месторождений.

Изоморфный ряд родохрозит — кальцит

В изоморфном ряду родохрозит — кальцит различаются следующие виды (табл. 7):

Т а б л и ц а 7

Минералы изоморфного ряда родохрозит — кальцит

Минерал	Содержание $MnCO_3$ в %	Содержание $CaCO_3$ в %	Уд. вес	Показатели преломления	Твердость
Родохрозит	100—95	0—5	3,6—3,7	$N_o=1,817$, $N_e=1,597$	3,5—4,5
Кальциевый родохрозит	95—50	5—50	3,3—3,5	$N_o=1,772$ (при 70% $MnCO_3$) $N_o=1,738$ (при 50% $MnCO_3$)	3,5—4,0
Манганокальцит	50—5	50—95	2,9—3,3	$N_o=1,707$ (при 30% $MnCO_3$)	3,5—4,0
Кальцит	0—5	100—95	2,72	$N_o=1,658$, $N_e=1,485$	3,0

Кривые нагревания кальциевого родохрозита обнаруживают первый эндотермический эффект, заканчивающийся примерно при 600° , причем по мере увеличения изоморфной примеси $CaCO_3$ он делается менее резким и при содержании $CaCO_3$ более 30% намечается еще второй слабый эндотермический эффект при $700—740^\circ$, т. е. последующий экзотермический эффект задерживается и сокращается в температурном интервале, принимая пикообразный характер. Происходит это в связи с одновременной и увеличивающейся с повышением температуры диссоциацией $CaCO_3$.

Родохрозит, кальциевый родохрозит и манганокальцит широко распространены в осадочных месторождениях карбонатных руд марганца, где опало-родохрозитовые руды расположены дальше от берега древнего бассейна, чем окисные руды марганца.

Изоморфный ряд сидерит — родохрозит

Для изоморфного ряда сидерит — родохрозит имеется следующее подразделение (табл. 8).

В русской литературе олигонит понимается более широко (примерно 75—25% $FeCO_3$ и 25—75% $MnCO_3$), т. е. прибли-

зительно отвечает олигониту и манганосфериту А. Н. Винчелла и Г. Винчелла.

Наиболее часто в литературе упоминается осадочный олигонит, кристаллизующийся в тригональной сингонии.

Таблица 8

Минералы изоморфного ряда сидерит—родохрозит
(По А. Н. и Г. Винчеллам, 1953)

Минерал	Содержание FeCO ₃ в %	Содержание MnCO ₃ в %
Сидерит	100—95	0—5
Манганосидерит . . .	95—70	5—30
Манганосферит . . .	70—50	30—50
Олигонит	50—30	50—70
Понит	30—5	70—95
Родохрозит	5—0	95—100

Твердость его 3,5—4,5; уд. вес — 3,7—3,8. Цвет белый, желтовато-серый или розовый. С увеличением содержания железа показатели преломления несколько повышаются: при Mn : Fe = 4 : 1, No = 1,828, Ne = 1,606; No — Ne = 0,222; при Mn : Fe = 1 : 5, No = 1,849, Ne = 1,615; No — Ne = 0,234; одноосный, оптически отрицательный.

Е. Ларсен и Г. Берман (1937) указывают для олигонита состава: 35,28% MnO, 26,18% FeO, 37,98% CO₂, т. е. состоящего из 57% MnCO₃ и 42% FeCO₃, — следующие показатели преломления: No = 1,840 и Ne = 1,695.

Олигонит — обычный минерал карбонатных руд в осадочных месторождениях марганца на восточном склоне Северного Урала, а также гидротермальных месторождений сульфидных полиметаллических руд. Малоупотребительными синонимами олигонита, по А. Г. Бетехтину, являются феррородохрозит и манганосидерит.

Подгруппа арагонита

Арагонит — CaCO₃

Химический состав такой же, как у кальцита, но нередко содержит заметные примеси стронция (стронциоарагонит) или других элементов. Минерал ромбической сингонии; отличается от кальцита, помимо сингонии, большим удельным ве-

сом (2,93—2,95) и твердостью (3,5—4,0). Форма кристаллов призматическая, игольчатая. Минерал белый и желтовато-белый или бесцветный. Спайность практически отсутствует. Типичный арагонит имеет следующие показатели преломления: $N_g = 1,686$, $N_m = 1,681$, $N_p = 1,530$; $N_g - N_p = 0,156$; двуосный, отрицательный, удлинение отрицательное; в призматических зернах прямое погасание; заметна псевдоабсорбция.

Арагонит отличается от кальцита также большей растворимостью в воде и несколько меньшей растворимостью в соляной кислоте. Под микроскопом он отличим от кальцита лишь в крупных зернах, когда можно установить его двуосность. Недостаточно надежна и реакция Мейгена, применяемая обычно, чтобы отличить арагонит от кальцита. Она заключается в обработке порошка арагонита 10%-ным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при кипячении в течение нескольких минут (арагонит окрашивается в фиолетовый цвет, а кальцит при кипячении до 10 минут остается бесцветным). Заслуживает внимания реакция С. Тугутта (1910 г.), при которой порошок арагонита обрабатывается в течение одной секунды децинормальным (1,7%) раствором AgNO_3 ; после этого порошок промывают водой, обрабатывают 20%-ным раствором K_2CrO_4 и снова промывают. В результате грубый порошок арагонита принимает яркочерную окраску. Кальцит окрашивается в такой же цвет, если находится в децинормальном растворе AgNO_3 полчаса (Татарский, 1955).

Арагонит встречается в осадочных породах в виде микрозернистых, реже волокнистых агрегатов (некоторые раковины и оолиты). Раковины современных гастропод, птеропод, головоногих, частично пелеципод состоят из арагонита, который в условиях поверхностных частей стратисферы неустойчив и постепенно переходит в кальцит; это же относится к остаткам гидридов и оолитам.

Сказанным и объясняется перекристаллизация скелетных остатков палеозойских представителей перечисленных групп организмов. Отсюда понятна редкость арагонита в древних породах.

К арагониту близок ктипент.

Ктипент

Установлен Лакруа в современных известковых оолитах. Обладает величиной двупреломления, не превышающей 0,040—0,050, расположением N_g по направлению радиуса, а N_p по касательной к слоям (концентрам) оолита и химиче-

скими свойствами арагонита. Сорби (1879 г.) и большинство современных авторов (Заварицкий, 1929; Заварицкий и Михеев, 1948) рассматривали ктипеит как скрытоволоконистую разновидность арагонита в современных оолитах, волокнообразные неделимые которого расположены по касательной к поверхности. Если кристаллические неделимые арагонита расположены разнообразно в одной плоскости, касательной к поверхности растущего оолита, то мы будем наблюдать интерференционную окраску, среднюю между Ng—Np и Nm—Np или Ng—Nm арагонита, или даже ниже, если кристаллы расположены не строго в одной плоскости.

Фатерит — μCaCO_3

Впервые получен Фатером в искусственных условиях. Этот волокнистый, шестиугольно-таблитчатый или в виде линзовидных кристаллов карбонат гексагональной сингонии, отличающийся по своей структуре от кальцита и арагонита, возникает, по-видимому, при кристаллизации геля CaCO_3 . Показатели преломления его: $N_e = 1,640—1,650$, $N_o = 1,550$; одноосный, положительный. С течением времени фатерит превращается в кальцит. Майер считает, что фатерит и арагонит слагают раковины некоторых современных гастропод, причем фатерит является первой кристаллической фазой, которая затем переходит в арагонит (Чухров, 1955). Диагностические признаки фатерита недостаточно определены.

Стронцианит — SrCO_3

Минерал ромбической сингонии. Твердость 3,5—4,0; уд. вес 3,6—3,8. Бесцветен или имеет зеленоватый, желтоватый и сероватый оттенки. Показатели преломления: $N_g = 1,666—1,668$, $N_m = 1,664—1,667$, $N_p = 1,516—1,520$; $N_g—N_p = 0,148—0,150$; двуосный, оптически отрицательный. Отличается от арагонита большим удельным весом и красной окраской пламени. Стронцианит наблюдается чаще в гидротермальных образованиях (вместе с целестином, баритом, кальцитом, сульфидами) и в осадочных породах (известняках, доломитах и мергелях), в качестве аутигенного минерала, слагающего жеоды и прожилки. Стронцианит может замещаться целестином.

Витерит — BaCO_3

Минерал ромбической сингонии. Твердость 3,0—3,5; уд. вес 4,2—4,3. Бесцветный, белый, серый или желтоватый. Показатели преломления: $N_g = 1,677$, $N_m = 1,676$, $N_p = 1,529$;

Ng — Np=0,148; двуосный, отрицательный. Отличается от арагонита и стронцианита бóльшим удельным весом и окрашиванием пламени в желто-зеленоватый цвет. Обычен в гидротермальных месторождениях, известен и экзогенного происхождения. Находится в виде кристаллов, шаровидных и почковидных форм, жилковатых, волокнистых и листоватых агрегатов.

Церуссит — PbCO_3

Минерал ромбической сингонии. Твердость 3,0—3,5; уд. вес 6,4—6,6. Окраска белая с сероватым, желтоватым или буrowатым оттенком. Показатели преломления: Ng=2,078, Nm=2,076, Np=1,804; Ng — Np=0,274; оптически отрицательный, двуосный, с углом оптических осей, равным 8°. Отличается от других карбонатов бóльшим удельным весом и высокими показателями преломления. Встречается в основном в зонах окисления сульфидных свинцово-цинковых месторождений, часто совместно с галенитом и англезитом (PbSO_4). Может быть также низкотемпературным гидротермальным минералом.

Находится обычно в виде зернистых сплошных масс, а также в натечной, скрытокристаллической и землистой формах; иногда встречаются волокнистые разновидности.

ОСНОВНЫЕ КАРБОНАТЫ

К этой подгруппе осадочных образований относятся малахит и азурит.

Малахит — $\text{Cu}_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$, или $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2$

Кристаллизуется в моноклинной сингонии, но обычно находится в виде почковидно-натечных образований с радиально-волокнистым, нередко концентрически-зональным строением; известны и землистые разновидности (медная зелень). Твердость его 3,5—4,0; уд. вес 3,9—4,1. Минерал характерного ярко-зеленого цвета. В тонких шлифах прозрачен. Показатели преломления: Ng=1,909, Nm=1,875, Np=1,655; Ng — Np=0,254; двуосный, отрицательный; угол погасания $cNp=23^\circ$.

Малахит — характерный минерал зон окисления медных сульфидных месторождений, особенно в случаях залегания их в известняках или при содержании большого количества карбонатов в первичных рудах. Образуется путем замещения

карбонатов, выполнения пустот, а также в виде псевдоморфоз по азуриту и куприту.

Широко распространен в типично осадочных медистых песчаниках, например Татарии (Миропольский, 1938) и Донбасса.

Азурит — $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$, или $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2$

Минерал моноклинной сингонии. Твердость его 3,5—4,0; уд. вес 3,7—3,9. Цвет темно-синий и лазорево-синий, в землистом виде — голубой. Показатели преломления: $N_g = 1,838$, $N_m = 1,758$, $N_p = 1,730$; $N_g - N_p = 0,108$; оптически положительный; погасание косое ($cN_g = 13^\circ$). Азурит в небольших количествах всегда находится в парагенезисе с малахитом. По видимому, азурит образуется в несколько менее щелочных условиях, чем малахит. Распространен в типично осадочных медистых песчаниках, например Татарии (Миропольский, 1938) и Донбасса.

ВОДНЫЕ КАРБОНАТЫ И ОСНОВНЫЕ ВОДНЫЕ КАРБОНАТЫ

Из осадочных водных карбонатов мы охарактеризуем здесь лишь соду и несквегонит, а из основных водных карбонатов — гидромагнезит.

Сода (натрит) — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Десятиводный карбонат натрия моноклинной сингонии. Твердость его 1,0—1,5; уд. все. 1,4—1,47. Кристаллы имеют форму ромбоидальных таблиц. Бесцветный, белого или серого цвета. Показатели преломления: $N_g = 1,440$, $N_m = 1,425$, $N_p = 1,405$; $N_g - N_p = 0,035$; минерал двуосный, отрицательный. Обычно сода находится в зернистых массах. Из насыщенных растворов Na_2CO_3 при атмосферном давлении сода выделяется в интервале температур от -2 до $+32^\circ$; на воздухе быстро теряет воду, переходя в термонатрит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Легко растворима в воде.

Сода — типичный осадочный или экзогенный минерал. В крупных массах накапливается из сульфатно-гидрокарбонатных вод в отложениях некоторых соляных озер, богатых натрием.

В небольших количествах образуется на поверхности рыхлых горных пород и почв (выцветы и налеты) в условиях сухого и жаркого климата.

Несквегонит — $MgCO_3 \cdot 3H_2O$

Трехводный карбонат магния¹ ромбической сингонии. Твердость 2,5; уд. вес 1,83—1,85. Несквегонит белого цвета или бесцветен. Кристаллы длиннопризматические. Показатели преломления: $N_g=1,526$, $N_m=1,501$, $N_p=1,412$; $N_g - N_p = 0,114$; двусный, отрицательный. Находится в призматических кристаллах и радиально-лучистых (игольчатых) агрегатах. Возникает путем дегидратации $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, т. е. ландсфордита, а на воздухе медленно переходит в магнезит. Обладает характерной кривой нагревания: а) до 220—225° — эндотермический эффект выделения кристаллизационной воды; б) около 410—440° — очень небольшой эндотермический эффект, по-видимому, обусловленный разложением гидроксильных групп; в) с 480 до 508° — эндотермическое погружение кривой, фиксирующее начало выделения CO_2 ; г) при 508—525° — экзотермический эффект типа «взрыва», отвечающий, вероятно, кристаллизации аморфного MgO , возникшего при разложении бруситовой группировки, в периклаз; д) с 530 до 575° — эндотермический эффект, отвечающий выделению CO_2 из основной части магнезитовой группировки.

Встречен в ряде угольных шахт. Недавно несквегонит и гидромагнезит были обнаружены, вместе с более распространенным магнезитом, в нижнепермских лагунных отложениях Куйбышевского и Саратовского Заволжья (Фролова, 1955). Карбонат магния обычно представлен пелитоморфным магнезитом и значительно реже — обособленными призматическими кристаллами несквегонита и гидромагнезита. Несквегонит найден здесь в сульфатно-карбонатных породах. Магнезит ассоциирует или с ангидритом и доломитом, или, там, где имела место хлоридная седиментация, — с минералами галитовой группы.

Гидромагнезит — $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Водный основной магнезиальный карбонат со структурной формулой $Mg_5[CO_3]_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, ромбической сингонии, а по другим авторам — псевдоромбический — моноклинный. Твердость 3,5; уд. вес 2,13—2,18. Цвет белый. Встречается в сплошных (микрзернистых или волокнистых) мелоподобных массах,

¹ Согласно взглядам Дэвиса и Д'Анса, несквегонит правильнее рассматривать как «основной бикарбонат магния» с формулой $Mg[(OH)(HCO_3)]_2 \times 2H_2O$, или $Mg(OH)_2 \cdot Mg(HCO_3)_2 \cdot 4H_2O$; в указанной трактовке он представляет водный основной карбонат магния (за это говорит характер кривой нагревания).

в виде порошкообразных и туфовидных масс, а также в форме кристалликов, веерообразных лучистых агрегатов или мелких сферолитов.

Показатели преломления: $n_g = 1,538—1,545$, $n_m = 1,527—1,531$, $n_p =$ от $1,515—1,523$ до $1,527$; $n_g - n_p = 0,008—0,022—0,03$; двуосный, положительный.

В отличие от магнезитов, имеющих одну эндотермическую остановку на кривой нагревания (при $610—620$, иногда 650°), гидромагнезит имеет два ясных, а всего три эндотермических эффекта: первый — от 270 до $380—450^\circ$; второй, небольшой — при 450° , а третий начинается при 550° и имеет максимум при 600° . Первый эндоэффект связан главным образом с выделением кристаллизационной воды ($4H_2O$), второй, небольшой, — с выделением гидроксильной воды брусита, третий — с конечной диссоциацией карбоната; при 540° наблюдается экзотермическая реакция, отвечающая раскристаллизации аморфной MgO , образовавшейся при распаде бруситовой группы, в периклаз.

Возникает в основном при выветривании ультраосновных магнезиальных магматических пород, а отчасти как гидротермальный минерал.

Гидромагнезит коры выветривания серпентинитов Южного Урала, судя по химическим анализам, имеет формулу $3,5MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4,5H_2O$.

Гидромагнезит встречается совместно с криптокристаллическим, в частности с типичным колломорфным, магнезитом; обычно углекислый магний выделяется в виде основного карбоната — гидромагнезита, а затем, теряя воду, постепенно переходит в магнезит.

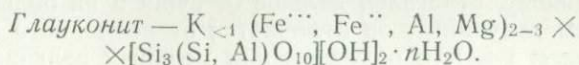
III. ГРУППА ОСАДОЧНЫХ СИЛИКАТОВ

Здесь входят следующие аутигенные минералы осадочных пород: силикаты железа, алюмосиликаты «группы глин» (включая и водные магнезиальные силикаты и алюмосиликаты), водные алюмосиликаты кальция и натрия (цеолиты и анальцим), аутигенные полевые шпаты и силикаты меди.

СИЛИКАТЫ ЖЕЛЕЗА

Эти минералы отличаются зеленой окраской и распадаются на две подгруппы: калийсодержащие (глауконит и протоглауконит) и бескальиевые (различные железистые хлориты и отчасти железо-магнезиальные).

Калийсодержащие силикаты железа



Калийсодержащий водный силикат в основном окисного и отчасти закисного железа. Химический состав его следующий: SiO_2 — от 40,0—47,6 до 52,9—56,0%; Fe_2O_3 — от 16 до 22% (в сильно железистых разновидностях до 27,9%, а в глиноземистых, наоборот, от 5—6 до 11—18%); Al_2O_3 — от 4,0—4,5 до 10 и до 21% (в глиноземистых разновидностях); FeO — от 0,8—1,5 до 3,0% (до 8,6—9,6% в некоторых сильно железистых разновидностях); K_2O — от 4,0—5,0 до 7,5—9,6%; Na_2O — от 0 до 3,3%; MgO — от 1,6—2,0 до 4,1—4,6%; H_2O^+ — от 4,9—6,0 до 8—13,5%. Глиноземистые разновидности минералов группы глауконита нередко называют сколитом (они получили от А. В. Казакова название протоглауконита), а гидротермальные железистые разновидности с повышенным содержанием MgO (от 3,84—4,40 до 8,54—9,32%) — селадонитом.

Различные споры о глауконите как о самостоятельном минерале в последнее время разрешены рентгенографическим анализом, показывающим, что это минерал, близкий по своей кристаллографической решетке к биотиту, а потому относимый некоторыми авторами к гидрослюдам.

Сингония глауконита моноклинная (?). Твердость 2,0—3,0; уд. вес от 2,2—2,5 до 2,85—2,90. Обладает характерным зеленым или темно-зеленым цветом. Показатель преломления в обычных зернах с микроагрегатной поляризацией около 1,59—1,61, а вообще $N = 1,57$ —1,63, причем $N_g \cong N_m = 1,61$ —1,63, $N_p = 1,59$ —1,60; $N_g - N_p = 0,020$ —0,030 (наблюдается в спайном глауконите); минерал двусосный, отрицательный. Для сколита показатели преломления таковы: $N_g = 1,586$, $N_m = 1,582$, $N_p = 1,559$; $N_g - N_p = 0,027$. Для селадонита: $N_g = 1,638$, $N_m = 1,630$, $N_p = 1,608$; $N_g - N_p = 0,030$.

В юрских и нижнемеловых отложениях Русской платформы А. В. Казаковым и Л. И. Горбуновой (1947) обнаружено три основных типа глауконитовых и глауконитоподобных зерен:

а) темно-зеленые в песчаных отложениях шельфа (20% Fe_2O_3 ; 6,7% K_2O ; около 6% Al_2O_3 ; уд. вес 2,7—2,9; $N = 1,59$);

б) желто-зеленые из осадков больших глубин (17% Fe_2O_3 ; 4—5% K_2O ; около 10% Al_2O_3 ; уд. вес 2,6—2,8; $N = 1,57$);

в) слабо-зеленовато-желтоватые, в шлифе бесцветные (5—8% Fe_2O_3 ; 16—18% Al_2O_3 ; 2—2,5% K_2O ; уд. вес 2,4—2,5; $N = 1,54$).

Глауконитоподобные зерна типа «в» уже не являются собственно глауконитом, а потому А. В. Казаков назвал их про-

тоглауконитом, или α -глауконитом. Протоглауконит, по А. В. Казакову, отлагался дальше от суши и на больших глубинах, чем глауконит; он отличается от последнего меньшим содержанием Fe_2O_3 и одновременно меньшей величиной отношения $Fe_2O_3 : FeO$, пониженным содержанием калия, повышенным содержанием Al_2O_3 , более низкими удельным весом и показателем преломления. Однако В. А. Махинин (1951) пришел к иному заключению для олигоценца северного склона Украинского массива: глиноземистая разность глауконита — прибрежная, а железистая формировалась вдали от береговой линии.

Н. С. Шатский (1955) считает, что не большая глубоководность обусловила появление разных типов глауконита и протоглауконита, а характер вмещающих пород (осадков).

Наблюдаются самые разнообразные формы глауконита:

а) наиболее распространены и характерны овальные и неправильно-лопастные зерна с микроагрегатной поляризацией (фиг. 11), т. е. представляющие микроконкреции из многочисленных мельчайших зерен, многократно накладывающихся друг на друга в толщине шлифа (характер раскристаллизованного геля);

б) спайный и различные стадии превращения в глауконит зерен алюмосиликатов, обладающих спайностью, особенно биотита;

в) выполняющий камеры фораминифер;

г) замещающий скелетные остатки организмов (иглокожих и других);

д) образующий выделения или оболочки на поверхности и в углублениях или трещинах обломочных зерен и обычных микроагрегатных зерен глауконита;

е) пигментный — мелкие рассеянные выделения без ясных контуров;

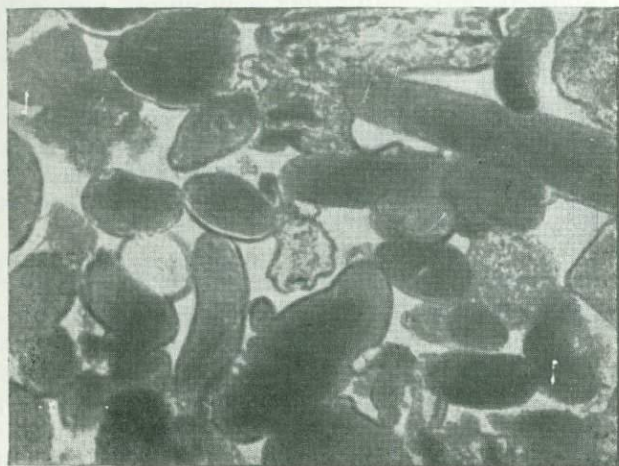
ж) в виде цемента — микроагрегатного или иного типа.

При выветривании глауконитовые зерна буреют, переходя в гидроокислы железа и железистую глину.

В прозрачном шлифе при одном поляризаторе можно наблюдать различное внутреннее строение зерен глауконита, в связи с чем выделяют: а) однородный; б) зернистый; в) глобулярный; г) спайный; д) каймы глауконита нормально-волокнистые или со следами лучистой спайности и зональным строением.

В прозрачном шлифе при скрещенных николях внутреннее строение зерен глауконита также выглядит различно: а) наиболее распространены зерна с микроагрегатной поляризацией; б) реже встречаются зерна с волокнисто- и лапчато-агрегатным

и с агрегатным погасанием, когда одновременно погасают целые группы неделимых; в) так же редко наблюдаются зерна радиально-волокнистые, или волокнисто-лучистые, и нормально-волокнистые.



Фиг. 11. Овальные зерна глауконита с микроагрегатной поляризацией. $\times 60$, николи +. (По Гаддингу, 1932)

Необходимо отметить, что нередко встречаются глауконитовые и глинисто-глауконитовые породы, переполненные округлыми зернами одного лишь глауконита, которые могут цементироваться также глауконитом. Такие глауконитовые породы описаны нами из верхнемеловых отложений района ст. Блява (1935₂), в составе хоперских слоев (1939₂) и т. д.

Глауконит узнается по ряду характерных признаков: темно-зеленый или зеленый цвет, часто специфическая «лопастная» форма зерен, обычно микроагрегатное погасание. Отличается от железистых хлоритов значительным содержанием калия и обычно меньшими показателями преломления. В крепкой соляной кислоте разлагается, причем остается очень пористый белый кремнеземистый скелет, сохраняющий общую форму зерна. В концентрированной серной кислоте не растворяется, зато поддается воздействию разведенной (50%-ной) H_2SO_4 . Кривые нагревания глауконита показывают обычно три эндотермических эффекта: а) первый эффект (при 100—190°) обусловлен выделением адсорбированной воды; б) второй (при 450—600°) связан с удалением конституционной воды; в) тре-

тий эффект (при 775—975°), по-видимому, отражает разрушение кристаллической решетки и последующую перекристаллизацию.

Адсорбированная вода глауконита находится между структурными слоями его кристаллической решетки, которые не так плотно заполнены катионами, как в обычных слюдах (имеет цеолитный характер); этим же определяется как большая поглощательная способность глауконита, так и его способность к катионному обмену.

До последнего времени глауконит обычно считался характерным минералом осадков моря, исключая, конечно, случаи нахождения его в механически переотложенном виде в типично континентальных, в том числе аллювиальных, отложениях или лагунных осадках.

В настоящее время некоторые авторы (Лазаренко, 1956) считают, что глауконит может быть не только морским осадочным образованием, но и продуктом выветривания различных пород и даже возникать гидротермально. При таком понимании в группе глауконита выделяются:

1) железистые глаукониты (типичные глаукониты), представляющие силикаты алюминия и железа;

2) глиноземистые глаукониты, представляющие алюмосиликаты, бедные железом (например сколит, у которого $Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 4 : 1$);

3) магнизиальные, сильно железистые глаукониты, выраженные селадонитом (гидротермальный минерал в миндалинах пористых базальтов).

Нам представляется, что как глиноземистые, так и магнизиально-железистые глаукониты входят лишь в группу глауконитов, в широком ее понимании, но явно отличны в то же время от собственно глауконита.

Необходимо все же остановиться на тех примерах, которые приводятся для доказательства образования нормального глауконита в континентальных условиях.

Прежде всего делаются ссылки на то, что глауконит в качестве последней генерации может входить в состав цемента. Но это еще совсем не доказывает, что цементный глауконит образуется в континентальных условиях, тем более, что известны находки морских глауконитовых пород, состоящих из округлых зерен глауконита с глауконитовым цементом.

Второй пример — это жилки глиноземистого глауконита (сколита) в песчаниках, которые могли возникать и в последнюю стадию диагенеза осадка, и при катагенезе, и при эпигенезе.

Третий пример — неоглауконит А. В. Казакова, отличающийся бледно-зеленой окраской и представляющий, по его мне-

нию, продукт выветривания глауконитово-фосфатной колонки, образовавшийся под влиянием атмосферных вод (Казаков, 1938); такой же случай приводит Л. Н. Формозова (1949). Не касаясь вопроса о точном времени образования неоглауконита, укажем лишь, что он отличается от типичного глауконита не только цветом, но и химическим составом. Неоглауконит в двух отмеченных случаях, несомненно, является вторичным образованием, а именно — новообразованием, возникшим из продуктов выветривания глауконита.

Четвертый пример — находка глауконита М. Г. Дядченко и А. Я. Хатунцевой в современном аллювии р. Ирши (бассейн Днепра) и в верхней части элювия Коростенского интрузивного массива. На этом примере необходимо остановиться подробнее.

По данным М. Г. Дядченко и А. Я. Хатунцевой (1956), образование глауконита установлено в верхней части элювиальных отложений в пределах пойменной террасы р. Ирши. Высокие содержания глауконита в элювии изверженных пород отмечены там, где он покрывается непосредственно илистого характера аллювием (суглинками, глинистыми алевритами, супесями). Цвет, показатели преломления, химический состав и рентгенограммы показывают, что здесь имеется действительно глауконит, образовавшийся, по мнению указанных авторов, в континентальных условиях. В частности, он содержит: 46,90% SiO_2 ; 21,45% Fe_2O_3 ; 3,16% FeO ; 7,25% K_2O ; 6,20% Al_2O_3 ; 4,20% MgO ; 2,60% $\text{H}_2\text{O}_{\text{гип}}$; потеря при прокаливании — 6,32%. Его удельный вес — 2,9; $\text{Nm} = 1,629-1,619$ и менее. Глауконит образуется здесь, по мнению М. Г. Дядченко и А. Я. Хатунцевой, путем замещения калиевых полевых шпатов, плагиоклазов, апатита и других минералов, но подавляющая часть зерен глауконита представлена обычными для него округлыми и почковатыми зернами.

Согласно Л. И. Карякину и Н. В. Логвиненко (1956), глауконит представляет обычный аллотипный минерал рек Украины, а потому наличие его в аллювии р. Ирши естественно. С другой стороны, эти авторы отмечают, что изверженные породы бассейна р. Ирши покрывались морскими водами в меловой и третичный периоды, о чем свидетельствуют находки дресвы гранита, сцементированной песчано-глауконитовой породой с раковинами пелеципод. Замещение же глауконитом калиевых полевых шпатов и некоторых других силикатов могло происходить на дне моря при процессах гальмиролџа.

Таким образом, глауконит представляет характерный осадочный минерал, возникающий главным образом в морских, а изредка (неоглауконит) и в континентальных условиях, как продукт выветривания осадочных, богатых глауконитом пород.

Глауконит в морях образуется различными путями: выпадает из морской воды в виде сгустков геля, замещает алюмосиликаты и некоторые другие минералы, развивается внутри камер фораминифер, замещает CaCO_3 скелетных остатков организмов и т. д.

Следовательно, глауконит может возникать как при седиментогенезе, так и при диагенезе морского осадка. Гидротермальные минералы группы глауконита, в широком смысле слова, мы здесь не рассматриваем (см. Лазаренко, 1954, 1956).

Морской глауконит образуется главным образом при осаждении из коллоидальных и молекулярных растворов, затем в результате замещения при гальмиролизе (подводном выветривании) обломочных минералов и отчасти биохимически. Глауконит — продукт особой морской минералого-геохимической фации, именуемой глауконитовой и характеризующейся многократно-микроколебательным режимом окислительно-восстановительного раздела, т. е. борьбой окислительной и восстановительной сред, с преобладанием окислительных условий (Пустовалов, 1933, 1940; Теодорович, 1947, 1949, 1951, 1956). Н. С. Шатский (1955) показал, что морской глауконит встречается в разнообразных литологических ассоциациях и комплексах весьма различного возраста, но тяготеет к фосфоритоносным формациям.

Глауконит является минералом области шельфа и верхней части континентального склона; он возникает там, где берега сложены магматическими породами и нет поблизости устьев рек. Глауконит формируется в областях прохождения сильных донных морских течений, в условиях замедленной, а временами «отрицательной» седиментации. Трансгрессии и регрессии также способствуют образованию глауконита, вызывая направленные движения морских вод, восстанавливающие постоянно нарушаемое равновесие. Температура образования глауконита не должна быть очень низкой, так как глауконит может быть обильным не только в кремнистых и терригенных комплексах, но и в известняковых; во всяком случае, определяющей являлась температура придонных, а не поверхностных, вод бассейна.

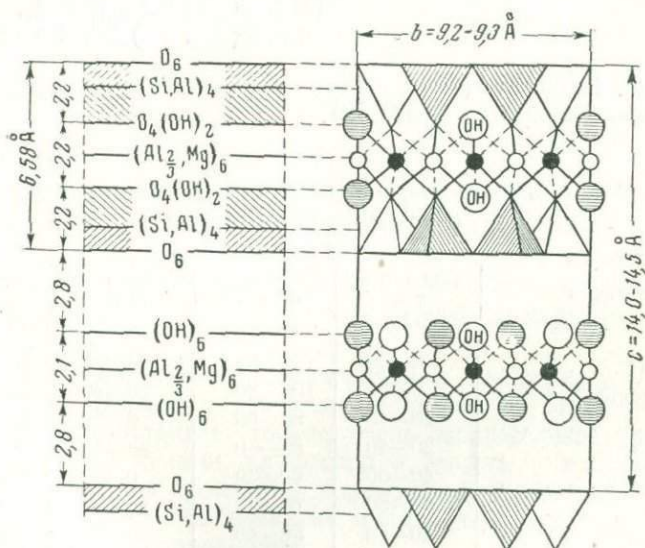
Надо полагать, что оптимальные для образования глауконита глубины и температура воды в морях и океанах были неодинаковыми в разные геологические периоды (они зависели от солевого состава морской воды, минерализации и других факторов).

Как указывает Н. С. Шатский (1955), глауконитоносные отложения формировались в платформенную стадию, а как исключение, и в геосинклиналях.

Бескальевые силикаты железа

Зеленые или темно-зеленые силикаты железа, но, в отличие от глауконита, лишенные калия, часто встречающиеся в виде оолитов, или агрегатов листоватого строения. Наиболее распространенные в осадочных породах железистые хлориты легко растворяются в слабой соляной кислоте при нагревании, тогда как относительно редкие железо-магнезиальные хлориты более устойчивы по отношению к кислотам.

По Чермаку, среди хлоритов различают две группы — ортохлориты (правильные) и лептохлориты (неправильные). Ортохлориты понимались как изоморфные смеси двух силикатов состава амезита ($H_4Mg_2Al_2SiO_9$) и серпентина ($H_4Mg_3Si_2O_9$), отличающиеся значительно меньшим по сравнению с лептохлоритами содержанием железа. В последнее

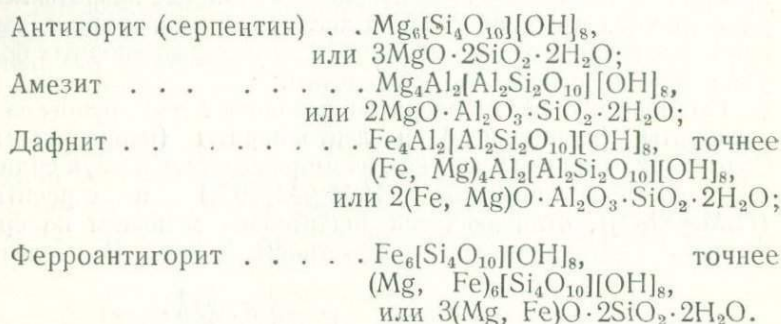


Фиг. 12. Схема структуры хлоритов.
(По Паулингу, 1930)

время некоторые исследователи считают более правильным рассматривать все хлориты как один большой ряд, а лептохлориты — как железистые разновидности соответствующих ортохлоритов; это обосновывается рентгеноструктурными данными.

Расположение слоев в решетке хлоритов изображено на фиг. 12. В хлоритах имеется два типа воды: бруситная и слюдяная, или монтмориллонитовая.

По А. Н. Винчеллу (1933, 1949), хлориты — группа минералов, представляющих изоморфные смеси антигорита (Ant), амезита (At), дафнита (Dn) и ферроантигорита (FeAnt). Структурные формулы основных компонентов хлоритов таковы:



А. Н. Винчелл (1949, 1953) предлагает следующее подразделение хлоритов (табл. 9).

Таблица 9

Классификация хлоритов по химическому составу (в %)
(По А. Н. и Г. Винчеллам)

Минерал	(3At + 3Dn) в %	(2Ant + 2Fe- Ant) в %	(2FeAnt + 3Dn) в %	(2Ant + 3At) в %
Антигорит	0—20	100—80	0—20	100—80
Дженкиясит*	0—20	100—80	20—40	80—60
Пеннин	20—40	80—60	0—20	100—80
Делессит**	20—40	80—60	20—40	80—60
Клинохлор	40—60	60—40	0—20	100—80
Румпфит	40—60	60—40	20—40	80—60
Диабантит	40—60	60—40	40—60	60—40
Брусвигит	40—60	60—40	60—80	20—40
Корундофиллит	60—80	40—20	0—20	100—80
Прохлорит	60—80	40—20	20—40	80—60
Рипидолит***	60—80	40—20	40—60	60—40
Афросидрит***	60—80	40—20	60—80	40—20
Тюрингит***	60—80	40—20	80—100	20—0
Амезит	80—100	20—0	0—20	100—80
Дафнит	80—100	20—0	80—100	20—0

* По мнению других авторов, — железистый антигорит.

** По мнению других авторов, — железистый пеннин.

*** По другим авторам, — железистый корундофиллит.

Для петрографических исследований А. Н. Винчелл предлагает следующую классификацию хлоритов (все они моноклинной сингонии), основанную на их оптических свойствах (табл. 10).

Таблица 10

Классификация хлоритов по оптическим свойствам

(По А. Н. и Г. Винчеллам)

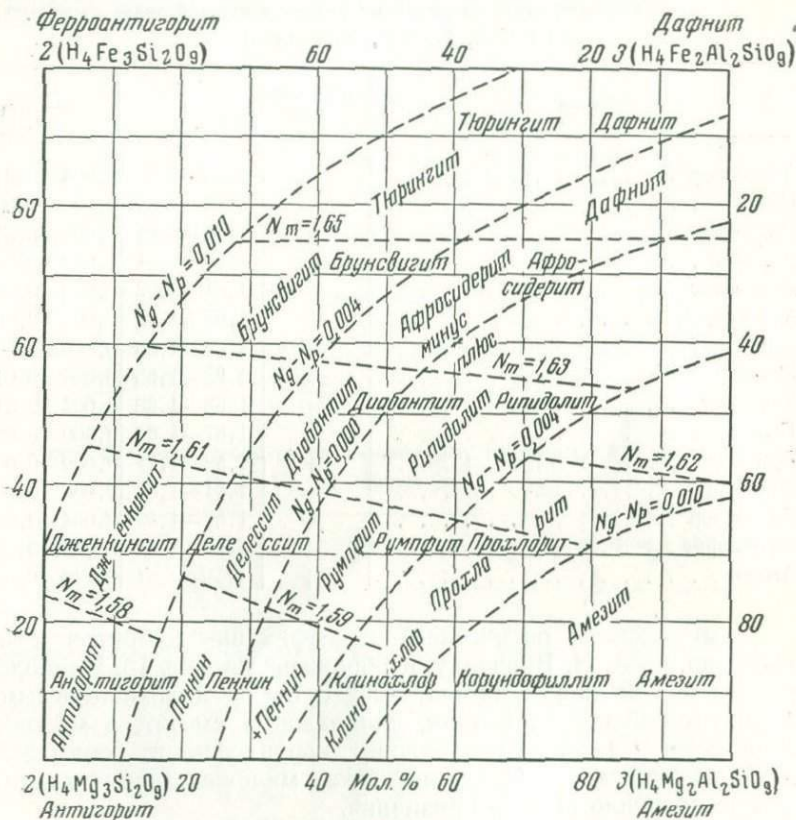
Минерал	Оптический знак	Nm	Ng - Np
Антигорит	—	1,55—1,58	0,004—0,010
Пеннин	—	1,56—1,59	0,000—0,004
Дженкинсит	—	1,58—1,61	0,004—0,010
Делессит	—	1,59—1,61	0,000—0,004
Диабантит	—	1,61—1,63	0,000—0,004
Афросидрит	—	1,63—1,65	0,000—0,004
Дафнит	—	1,65—1,68	0,000—0,004
Брусвигит	—	1,63—1,65	0,004—0,010
Тюрингит	—	1,65—1,68	0,004—0,010
Пеннин	+	1,57—1,61	0,000—0,004
Румпфит	+	1,59—1,61	0,000—0,004
Рипидолит	+	1,61—1,63	0,000—0,004
Клинохлор	+	1,57—1,59	0,004—0,010
Прохлорит	+	1,59—1,62	0,004—0,010
Амезит	+	1,58—1,61	0,010—0,015

Химическая и оптическая классификации хлоритов и их свойства, по А. Н. Винчеллу, изображены на фиг. 13. Наиболее обычными «нежелезистыми», точнее очень маложелезистыми хлоритами являются пеннин, клинохлор и амезит, а маложелезистыми — делессит и прохлорит; корундофиллит понимается в классификации А. Н. Винчелла как маложелезистый хлорит, что не получило общего признания.

В 1949 г. В. П. Иванова предложила выделять среди хлоритов три группы: 1) магниальную, 2) железо-магниальную и 3) железистую (лептохлориты); некоторые авторы выделяют отдельно еще группу никелевых хлоритов.

Группу магниальных хлоритов В. П. Иванова разделила на две подгруппы: 1) пеннино-клинохлоровая — с Nm=1,57—1,59, Ng—Np до 0,011, коэффициентом Орсея $S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3} = 2,5—4,0$ и с двумя эндоэффектами, из которых первый значительно больше второго; 2) прохлорито-корундофиллитовая подгруппа — с Nm=1,59—1,62, Ng—Np до 0,011, $S=1,50—2,25$ и с двумя одинаковыми по интенсивности эндоэффек-

тами. Для хлоритов железо-магнезиальной группы, согласно В. П. Ивановой (1949), характерно: слабое двупреломление (0,002—0,007), $N_m=1,62-1,64$, аномальные красные интерференционные цвета, сильный плеохроизм, вермикулитообразное строение и большая величина первого из двух эндозф-



Фиг. 13. Химическая и оптическая классификации минералов группы хлоритов. (По А. Н. Винчеллу, 1938, 1949)

фектов. Хлориты железистой группы наиболее распространены в осадочных породах, среди которых находятся и железо-магнезиальные хлориты.

Прежде чем излагать кристаллохимическую классификацию хлоритов Д. П. Сердюченко (табл. 11), приведем схему структуры хлоритов по Паулингу (Pauling, 1930), которая находится в соответствии с составом и свойствами природных хлоритов (см. фиг. 12).

Д. П. Сердюченко подразделяет хлориты на изоморфные ряды по составу тетраэдрической группы в их рентгеноструктурных формулах, а также изображает графически, нанося фигуративные точки состава хлоритов на диаграмму с пара-

Таблица 11

Классификация хлоритов Д. П. Сердюченко (1953)

Кристаллохимические критерии	Количественные значения	Номенклатура
Содержание Si_{IV}	4,0—3,9	Серпентин Серпентин-хлорит } Серпентин
	3,9—3,6	
	3,6—3,4	Пеннин Пеннин-клинохлор } Пеннин
	3,4—3,2	
	3,2—3,0	Клинохлор Клинохлор-прохлорит } Клинохлор
	3,0—2,9	
	2,9—2,7	Прохлорит Прохлорит-корундофиллит } Прохлорит
	2,7—2,6	
	2,6—2,4	Корундофиллит Корундофиллит-метахлорит } Корундофиллит
	2,4—2,3	
2,3—2,1	Метахлорит Амезит } Метахлорит	
2,1—2,0		
При Si_{4-n} содержание:		
Al_{IV}	n	Алюмо-(хлориты)
$(Al, Fe^{III})_{VI}$	n	Алюмо-ферри-(хлориты)
Fe^{III}_{IV}	n	Ферри-(хлориты)
$Y = R^{II} + R^{III}_{VI}$ (сумма катионов с шестерной координацией)	Более 6 Равно 6 От 6 до 5,7 От 5,7 до 5,3 От 5,3 до 4,9 Менее 4,9	Серпентин, пеннин, клинохлор, прохлорит, корундофиллит, метахлорит } Алюмосерпентин, деллессит, стриговит, шамозит, тюрингит, алюмометахлорит
$a = Fe^{III} : R^{III}$	Более 0,6 От 0,6 до 0,3 Менее 0,3	
		Железные Глиноземно-железные Глиноземный (или без характеристики)

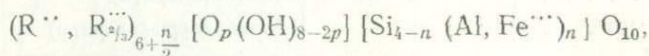
Классификация хлоритов Д. П. Сердюченко (1953)

Кристаллохимические критерии	Количественные значения	Номенклатура
$c = Cr : R^{3+}$	Более 0,1 Менее 0,1	Хромовые Хромосодержащие
$f = Fe^{3+} : R^{2+}$	Более 0,6 От 0,6 до 0,3 Менее 0,3	Железистые Магнезиально-железистые Магнезиальные (или без характеристики)
$n = Ni : R^{2+}$	Более 0,1 Менее 0,1	Никелевые Никельсодержащие
$m = Mn^{2+} : R^{2+}$	Более 0,2 Менее 0,2	Марганцовистые Марганецсодержащие

метрами $R^{2+}O : SiO_2$ и $R^{3+}_2O_3 : SiO_2$ на которой в виде линий нанесены оси изоморфных хлоритовых рядов (фиг. 14 и 15).

Игнорирование Д. П. Сердюченко отношений $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ и $(Fe^{3+} + Fe^{2+}) : (RO + R_2O_3)$ сильно снижает практическое значение этой классификации.

В основе приведенной классификации лежит следующая общая структурная формула хлоритов, предложенная Д. П. Сердюченко в 1948 г. (см. 1953, стр. 299):



где $n=0.....2$; $p=0.....2$.

В структурной формуле индекс $(6+\frac{n}{2})$ отвечает составу октаэдрических слоев в эквивалентах R^{2+} , причем $\frac{n}{2}$ показывает компенсацию дефицита валентностей в решетке от замены части кремния (Si_n) на R_n (в тетраэдрах).

Все разнообразие природных хлоритов связано, по Д. П. Сердюченко, со следующими изоморфными замещениями:

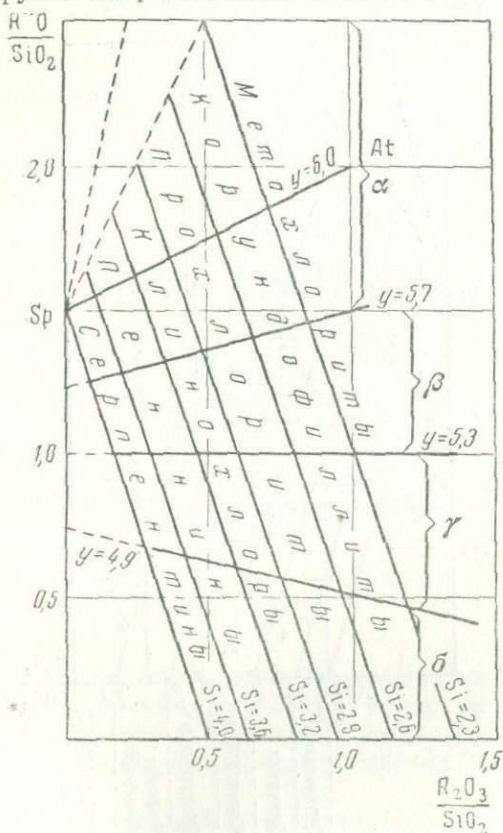
- 1) $Mg - Fe^{2+} - Ni - Mn^{2+} - Li$;
- 2) $Al - Fe^{3+} - Cr - Mn^{3+}$;
- 3) $Si - Al - Fe^{2+} - Cr$;

4) $Mg_3 - Al_2$; $R_3^{++} - R_2^{+++}$;

5) $O - (2OH)$.

В работе Д. П. Сердюченко (1953) имеются сводные данные по порошковым рентгенограммам осадочных и других хлоритов.

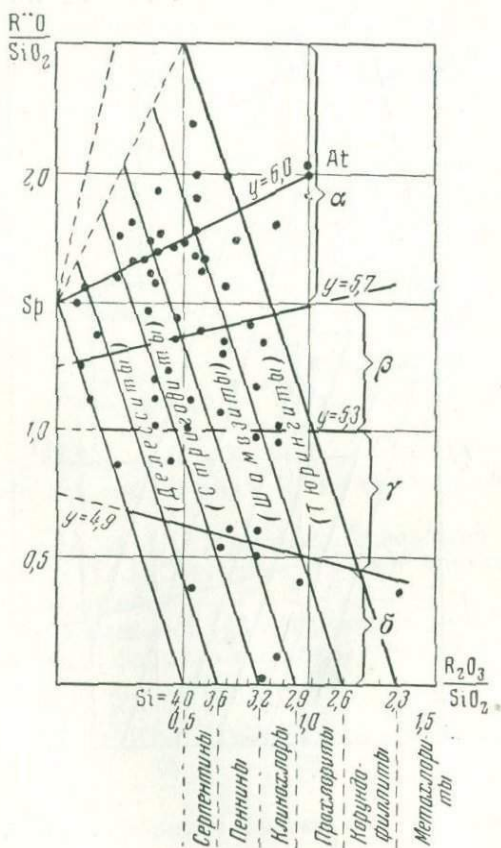
В. И. Михеев, специально занимавшийся рентгенометрией минералов группы хлоритов, писал в 1953 г., что приведенные



Фиг. 14. Классификационная диаграмма хлоритов (по Сердюченко, 1953) с делениями по содержанию Si в тетраэдрических слоях решетки и по количеству октаэдрических катионов — γ .

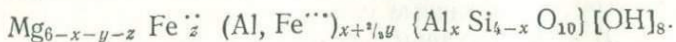
в литературе рентгенограммы хлоритов недостаточно точны и поэтому не могут служить эталонами; они намечают лишь три группы хлоритов (магнезиальные, железо-магнезиальные и железистые), аналогичные установленным ранее В. П. Ивановой (1949) на основе термических и оптических данных.

Бриндли и Робинсон (сб. «Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Гл. VI. Хлоритовые минералы», 1955) указывают, что все хлориты имеют одну и ту же схему структуры (фиг. 16), и разделить их на различные типы только на основе изучения рентгенограмм практически невозможно.

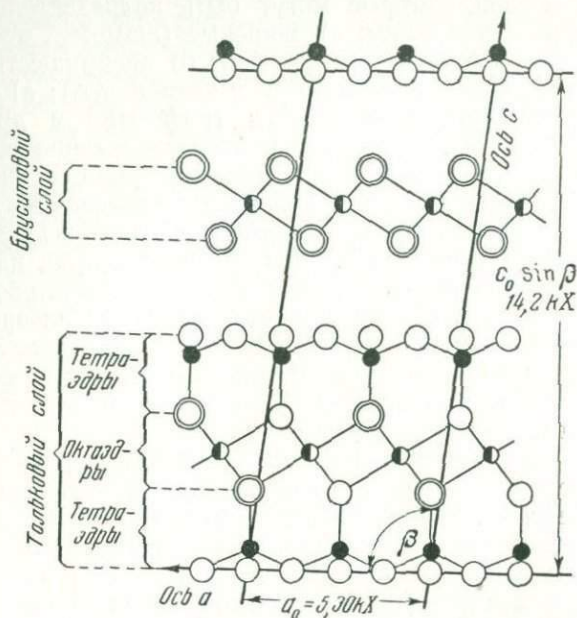


Фиг. 15. Классификационная диаграмма хлоритов (по Сердюченко, 1953) с фигуративными точками хлоритов весьма разного химического состава

В. И. Михеев (1957) исходил из следующей общей формулы хлоритов:



Эта формула выражает количество алюминия в тетраэдрах кремнекислородных слоев структуры, которое переменено за счет замещения кремния. Последнее влечет за собой замену двухвалентного магния на трехвалентный алюминий в бруситовом



Фиг. 16. Проекция структуры хлорита на плоскость ac . (По Мэкмерчи, 1934 г.; по Бриндли и Робинсону, 1951 г.)

слое. Кроме того, может иметь место замещение магния алюминием независимо от кремния (y). Учтена также возможность замены двухвалентного магния трехвалентным железом и обычного изовалентного изоморфизма, когда магний замещается железом.

Несмотря на наличие у хлоритов изоморфизма трех видов, по четким рентгенограммам (дебаеграммам) удалось найти x и y , а по построенным В. И. Михеевым диаграммам определить средний размер октаэдрического катиона и z , что дает представление о химическом составе хлоритов.

Железистые хлориты

Для железистых хлоритов характерно значительное содержание FeO и Fe_2O_3 или высокое содержание железа при пониженном количестве воды. Железистые хлориты, или ферроферрихлориты, короче — лептохлориты, как и многие другие

железистые минералы, указывают на наличие или последовательную смену определенных окислительно-восстановительных обстановок при диагенезе осадка или эпигенезе пород. Особенно интересны железистые хлориты (лептохлориты) периода диагенеза осадка, которые могут быть подразделены на четыре основные подгруппы: а) закисные (шамозит, отчасти бавалит, тюрингит и некоторые другие); б) преимущественно закисные (большинство бавалитов и тюрингитов); в) закисно-окисные (стриговит, кронштедтит, гриффитит и др.); г) в основном окисные лептохлориты, представляющие своеобразные аналоги глауконита, но лишённые калия (некоторые хлориты Малки и ряд лептохлоритов Халиловского района). Кроме того, известны редкие находки чисто окисных железистых хлоритов (маккенсит). Железистые хлориты, или лептохлориты, нередко слагают целые прослои с оолитовой структурой, находясь в составе цемента некоторых алевролитов и песчаников, а вместе с другими железистыми минералами (гидрогематит, сидерит и другие) слагают крупные осадочные железорудные месторождения (Халиловские и Малкинские месторождения, керченские руды и т. д.).

Оолиты лептохлоритов или относительно однородны, или состоят из перемежающихся концентров лептохлорита и окислов железа (гематит, гидрогематит, гётит-гидрогётит), лептохлорита и окислов алюминия (диаспор, гидраргиллит и т. д.) или кремнезема; выпадали лептохлориты, очевидно, в виде гелей. Концентрическое строение оолитов, состоящих из разных по содержанию FeO и Fe₂O₃ лептохлоритов или из лептохлорита и гематит-гидрогематита, указывает на многократно-микроколебательный режим окислительно-восстановительного раздела (или условий pH) в исходном осадке (Теодорович, 1947, 1949, 1951 и др.). Для образования лептохлоритов требуется наличие в осадке реакционно-способных гидратов окисей железа, алюминия и кремнезема, что, по-видимому, следует связывать с интенсивным выветриванием изверженных пород на соседней суше (Швецов, 1948). Подавляющее число лептохлоритов (три подгруппы из четырех) возникало в общем в более восстановительных условиях, чем глауконит:

а) закисные лептохлориты формировались в условиях сульфидно-сидеритовой или сидеритовой минералого-геохимических фаций, т. е. при положении окислительно-восстановительного раздела немного выше или на уровне (в среднем) поверхности осадка;

б) преимущественно закисные лептохлориты возникали в условиях сидеритовой фации;

в) закисно-окисные лептохлориты образовывались также при многократно-микроколебательном режиме окислительно-

восстановительного раздела, но при среднем положении его несколько ниже поверхности осадка. (Эта минералого-геохимическая фация была названа нами фацией закисно-окисных лептохлоритов или, условно, лептохлоритовой);

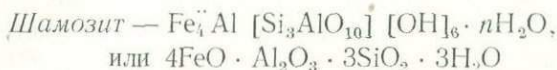
г) только в основном окисные лептохлориты формировались при окислительно-восстановительном режиме, близком к такому глауконитовой минералого-геохимической фации. Однако условия образования этих лептохлоритов и глауконита были различны, на что указывает отсутствие в составе лептохлоритов K_2O .

В то время как подавляющая часть глауконита возникает в морских условиях, а глаукониты континентального происхождения вообще обнаружены недавно, лептохлориты образуются одинаково как в морских, так и в континентальных субаквальных отложениях.

Ниже приведены характеристики основных представителей четырех подгрупп осадочных железистых хлоритов, или лептохлоритов.

а) Закисные лептохлориты

Представлены шамозитом и некоторыми бавалитами и тюрингитами.



Приведенная формула — приблизительная, так как химический состав шамозита непостоянный: 34,3—42,3% FeO ; 0—6% Fe_2O_3 ; 22,8—29% SiO_2 ; 13—20,1% Al_2O_3 ; 10—13% H_2O ; в заметных количествах может содержаться также MgO . Сингония моноклинная. Твердость 3; уд. вес — 3,0—3,4. Цвет минерала темно-зеленый, зеленовато-темно-серый до черного. Показатель преломления $N_p = 1,62—1,66$ (обычно около 1,64); $N_g - N_p = 0,010—0,012$; двусный, отрицательный, слабоплеохроичный. Шамозит находится в виде оолитов и плотных микрочешуйчатых или скрытокристаллических масс, а также встречается в цементе некоторых песчаников. Шамозит — один из наиболее распространенных лептохлоритов, входит в состав многих осадочных железных руд; образуется при недостатке кислорода в прибрежно- или мелководноморских (также лагунных и озерных) условиях, будучи приурочен к отложениям сидеритовой (шамозито-сидеритовой) и сульфидно-сидеритовой (сульфидно-шамозитовой) минералого-геохимических фаций. Шамозит найден также в современных низовых торфяниках с постелью из

озерно-болотного кальцита. Согласно Д. П. Сердюченко (1953), минералы, называемые шамозитом, попадают в несколько рядов его классификации хлоритов.

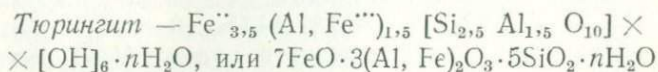
б) Преимущественно закисные лептохлориты

Они представлены большинством бавалитов, тюрингитов и гриналитов.

Бавалит

Железистый хлорит, часто рассматриваемый как разновидность прохлорита — $(\text{Mg}, \text{Fe})_{4,5} \cdot \text{Al}_{1,5} [\text{Al}_{1,5} \text{Si}_{2,5} \text{O}_{10}] [\text{OH}]_8$, богатая Fe^{2+} . Характеризуется явным преобладанием FeO над Fe_2O_3 ; от глауконита, помимо структурно-текстурных особенностей (оолиты), отличается отсутствием калия. Химический состав по одному анализу: 21,40% SiO_2 ; 24,90% Al_2O_3 ; 8,0% Fe_2O_3 ; 30,60% FeO ; 8,0% CaO ; 4,40% MgO ; H_2O и K_2O — нет. Другой анализ бавалита показывает, что по соотношению $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ он принадлежит к группе закисных лептохлоритов: 22,27% SiO_2 ; 0,08% TiO_2 ; 21,40% Al_2O_3 ; 0,67% Fe_2O_3 ; 43,1% FeO ; 0,05% MnO ; 2,35% MgO ; 0,15% CaO ; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,35\%$; 10,10% H_2O^+ ; 0,11% H_2O^- . Цвет минерала зеленый или темно-зеленый. Показатели преломления $N_g = 1,667$, $N_p = 1,658$; $N_g - N_p = 0,009 - 0,010 - 0,012$. Плеохроирует; текстура листоватая и оолитовая.

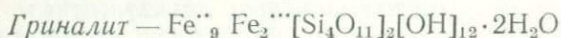
Д. П. Сердюченко (1953) относит бавалит к ряду клинохлора с общей формулой: $(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+})_{6,45} [\text{O}_p(\text{OH})_{8-2p}] [\text{Si}_{3,10} \text{Al}_{0,90}] \text{O}_{10}$.



Приведенная формула приблизительная, так как состав минерала непостоянен: 19,8—39,3% FeO ; от 1,3—7,2 до 10,6—31,7% Fe_2O_3 ; 15,6—25,1% Al_2O_3 ; 19,4—28,8% SiO_2 ; 4,6—13,2% H_2O . Сингония моноклинная. Твердость 2,0—2,5; уд. вес 3,15—3,20. Цвет зеленый, различных оттенков, до темно-зеленого. Показатель преломления $N_m = 1,64 - 1,68$; $N_g - N_p = 0,005 - 0,011$; двусный, отрицательный; сильно плеохроичен. Встречается в скрытокристаллических и микрочешуйчатых массах, реже мелкочешуйчатый.

В больших количествах известен в некоторых слабо метаморфизованных осадочных месторождениях железных руд; нередко ассоциирует с магнетитом, а иногда наблюдается вместе

с более поздним сидеритом. В некоторых случаях тюрингит имеет гидротермальное происхождение. Согласно Д. П. Сердюченко (1953), минералы, называемые тюрингитом, попадают в пять рядов его классификации хлоритов.



Водный силикат железа. Приведенная формула приближенная. Уд. вес — 2,8. Сингония моноклинная. Цвет черно-зеленый, зеленый или желтоватый и бурый (окисление). Оптически изотропен (ультрамикроскопические кристаллы, дающие рентгенограмму), с показателем преломления $N=1,650-1,654$ или двупреломляющий. Растворим в соляной кислоте. Известен из метаморфической (древнеосадочной) железорудной формации Верхнего озера (Миннесота, США).

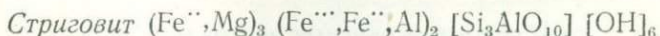
Приведем три анализа гриналитов:

1 анализ ¹ : $\text{SiO}_2 - 30,08;$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 34,84;$	$\text{FeO} - 25,72,$
$+ \text{H}_2\text{O} - 9,35;$		
2 анализ: $\text{SiO}_2 - 38,00;$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,40;$	$\text{FeO} - 46,56,$
$+ \text{H}_2\text{O} - 7,04;$		
3 анализ: $\text{SiO}_2 - 33,58;$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 11,16;$	$\text{FeO} - 45,19,$
$+ \text{H}_2\text{O} - 10,07.$		

Для анализа 3, который отвечает двупреломляющемуся гриналиту, имеем: $N_g=1,685$, $N_p=1,674$; $N_g - N_p=0,011$.

в) Закисно-окисные лептохлориты

В эту подгруппу включается ряд железистых хлоритов (стриговит, кронштедтит, гриффитит, некоторые гриналиты и др.), для которых характерно приблизительно одинаковое содержание FeO и Fe₂O₃.



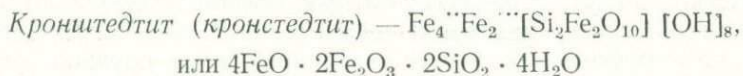
Минерал моноклинной сингонии (?). Уд. вес 2,79—3,14. Цвет темно-зеленый. Показатели преломления: $N_g=N_m=1,61-1,67$; $N_p=1,59-1,65$; $N_g-N_p=0,010-0,014$ до 0,020. Для оолитового стриговита Тимана (табл. 12) $N_g=1,666$, $N_p=1,656$; $N_g-N_p=0,010$. Встречается в виде оолитов и микрочешуйчатых масс. Легко разлагается кислотами (слабой

¹ Химический состав части, растворимой в соляной кислоте.

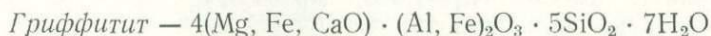
соляной кислотой при нагревании). Известен в качестве существенной составной части осадочных гидрогематито-гидрогётитолептохлоритовых руд в мезозое Урала (табл. 12), а также в пустотах среди гранита.

Алапаевский стриговит рассматривается как делессит, в котором почти весь магний замещен двухвалентным железом. Делесситом же, как известно, называется железистая разновидность хлорита (ортохлорита) — пеннина, химического состава $(Mg, Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8$.

Д. П. Сердюченко (1953) минералы, называемые стриговитом, относит к ряду клинохлора своей классификации хлоритов.



Минерал моноклинной сингонии. Содержание FeO и Fe_2O_3 таково (соответственно): 32,83—46,86% и 28,74—29,72%. Твердость 3,5; уд. вес 3,34—3,45. Цвет зелено-черный до бурого-черного; в проходящем свете тонкие пластинки изумрудно-зеленые. $Nm=1,72—1,80$; двупреломление высокое; двусный, отрицательный. Растворяется в соляной кислоте с выделением студня кремнезема. Встречается редко, вместе с пиритом, пирротинном и сидеритом. По Д. П. Сердюченко, минералы, называемые кронштедтитом, попадают в два ряда его классификации хлоритов.



Приведенная формула — приближенная. По данным А. Н. Винчелла и Г. Винчелла, гриффитит содержит 7,32% Fe_2O_3 и 7,83% FeO. Удельный вес 2,31. Цвет темно-зеленый. Показатели преломления: $N_g=1,572$, $N_m=1,565$, $N_p=1,485$; $N_g - N_p=0,087$; двусный, оптически отрицательный; плеохроичен.

г) В основном окисные лептохлориты

К этой подгруппе относится часть железистых хлоритов Халиловских железорудных осадочных месторождений юрского возраста и аналогичных месторождений р. Малки на Северном Кавказе (табл. 13).

Эти железистые хлориты — мелкокристаллические, микро- и скрытокристаллические и коллоидные — обладают зеленой, темно-зеленой, редко желто-зеленой, а иногда черно-зеленой окраской и метаколлоидной структурой.

Химический состав стриговитов из Алапаевских железорудных месторождений (Кротов, 1936; Успенский, 1936)
и стриговита Южного Тимана (Сердюченко, 1948)

Образцы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	H ₂ O до 110°	Потеря при п. ок.	Сумма
I — цемент «под- водной руд- ной массы» (Алапаев- ский район)	34,80	0,72	22,74	0,27	11,99	13,45	0,03	0,73	0,76	0,22		Нет	3,39	11,10	100,20
II — зеленый бе- лик (Ала- паевский район)	36,11	0,15	23,42	0,07	12,04	12,55	0,02	0,49	0,61	0,44	0,05	0,15	3,48	10,43	100,01
III — зеленовато- серый ооли- товый стриговит живетско- го яруса Южного Тимана	28,40	—	12,6	—	18,8	26,2	—	0,1	5,2	—	—	—	—	8,7	100,00

Таблица 13

Химический состав в основном окисных железистых хлоритов

Район	SiO ₂	FeO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O+	H ₂ O-	Сумма	Примечание
Халилово	18,42	0,99	18,92	36,57	0,45	5,40	0,23	0,46	1,03	Следы	—	—	18,40		100,87	—
»	19,55	0,08	0,20	40,45	0,26	15,62	0,07	0,47	3,75	Нет	—	—	16,91	2,38	99,73	P ₂ O ₅ = 0,22%
»	25,61	0,03	18,56	24,66	0,53	10,08	0,16	0,44	2,38	1,10	0,62		11,71	4,95	100,83	—
»	24,84	0,33	0,00	41,96	0,47	12,15	0,19	2,05	1,03	0,00	—	—	11,57	4,78	99,49	P ₂ O ₅ = 1,12%
»	24,36	—	16,21	23,38	0,43	11,08	0,80	0,66	2,05	0,24	—	—	17,36	—	100,47	—
»	19,21	0,36	17,29	28,53	1,42	14,14	0,39	0,11	1,84	0,15	0,44	0,15	14,96	—	99,16	CO ₂ = 0,17%
Малка	29,22	0,29	24,45	13,87	0,30	6,63	Следы	—	6,82	2,44	—	—	8,98	6,64	100,21	CO ₂ = 0,34%; Ng — Np =
»	29,90	Нет	21,32	19,14	Нет	7,90	Нет	0,85	6,15	0,70	—	—	12,76	0,60	99,68	= 0,003 — 0,015 CO ₂ = 0,08%; S = 0,28%

Наконец, имеются редкие силикаты одного окисного железа; например, маккензит (маккензит(?)) — железистый хлорит химического состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Твердость 3; уд. вес. 4,89. Цвет железо-черный до зеленовато-черного. Встречен в хлоритовой железной руде (в Чехословакии).

Железо-магнезиальные хлориты

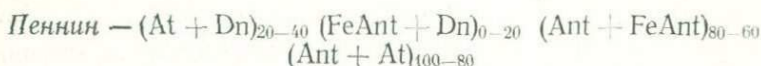
К настоящему времени установлено присутствие в продуктах древних кор выветривания метасоматических аутигенных хлоритов железо-магнезиальной группы. Эти хлориты, помимо собственно железистых хлоритов, или лептохлоритов, играют существенную роль в коре выветривания, возникая при выветривании первичных темноцветных минералов (амфиболов, моноклинных пироксенов и др.) и самих хлоритов, как эндогенных, так и экзогенных. При последних процессах образуются гидрохлориты. Магнезиально-маложелезистые аутигенные хлориты иногда наблюдаются в составе цемента песчаников и в некоторых других осадочных породах.

В коре выветривания магнезиальные и железо-магнезиальные хлориты (эндогенные и экзогенные), согласно И. И. Гинзбургу и И. А. Рукавишниковой (1951), встречаются: 1) среди различных хлоритовых и тальково-хлоритовых сланцев; 2) на контактах основных жильных пород с серпентинитами; 3) в прожилках среди пироксенитовых жил; 4) в разложившихся амфиболитах, габбро-амфиболитах и серпентинитах. Наряду с продуктами выветривания хлоритов (или гидрохлоритами) без никеля имеются различные никельсодержащие гидратированные хлориты.

Как уже отмечалось, хлориты могут быть и эндогенными и экзогенными. В зоне выветривания хлорит возникает на месте различных минералов: диопсида, авгита, энстатита, уралитовой роговой обманки, тремолита, актинолита, биотита, антигорита, а иногда — цеолитов. Содержание хлорита возрастает от нижней зоны профиля выветривания к средним его зонам, а в верхних зонах уменьшается, сначала в связи с переходом в джефферизит и гидрохлорит, а затем в монтмориллонит → галлуазит → каолинит, или вследствие распада с выделением кремнезема.

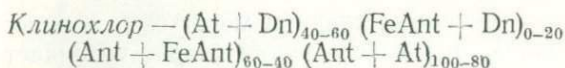
И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951) подчеркивают аналогию между выветриванием полевых шпатов, с переходом их в слюды, гидрослюды и каолинит, и выветриванием пироксенов, амфиболов и хлоритов с последовательным образованием джефферизита, гидрохлорита, галлуазита и каолинита. Они указывают, что формирование экзогенного хлорита начинается еще на глубине, а именно — в зоне катагене-

за, и продолжается в коре выветривания (в нижних и средних ее горизонтах). Пеннин, клинохлор и прохлорит могут давать в коре выветривания соответствующие гидрохлориты, здесь могут возникать и железистые разновидности их. Известны также случаи хлоритизации цеолитов близ дневной поверхности, когда в водных растворах имеются магний и железо.



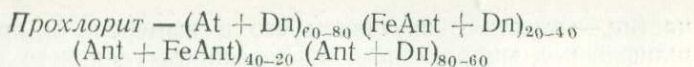
Минерал моноклинной сингонии. В элементарную ячейку пеннина входят два слюдяных и два бруситовых слоя. Кристаллы таблитчатые, псевдогексагональные, агрегаты — чешуйчатые, пластинчатые. Твердость 2,0—2,5; уд. вес 2,60—2,85. Окраска зеленая, различных оттенков, редко розовая, фиолетовая или белая. Наблюдается весьма совершенная спайность по (001). Показатели преломления: $N_g = 1,57-1,58$, $N_m = 1,57-1,58$, $N_p = 1,57$; $N_g - N_p = 0,000-0,004$; оптически отрицательный или положительный, $2V$ очень мал и до 0° ; плеохроизм ясный в зеленых и желтовато-зеленых цветах. Характерно аномальное двупреломление (темно-синяя интерференционная окраска) и то, что листочки гибки, но не упруги. Обычно разлагается серной кислотой.

Пеннин распространен среди метаморфических зеленокаменных пород, встречается в коре выветривания (как эндогенный и отчасти экзогенный), где может переходить в гидрохлориты.



Минерал моноклинной сингонии. Кристаллы гексагонально-пластинчатые или таблитчатые, агрегаты от крупночешуйчатых до скрыточешуйчатых. Твердость 2,0—2,5; уд. вес 2,61—2,78. Окраска зеленая, различных оттенков, иногда желтая. Спайность весьма совершенная по (001). Показатели преломления: $N_g = 1,57-1,59$; $N_m = 1,56-1,58$ или $1,57-1,58$, $N_p = 1,56-1,58$; $N_g - N_p = 0,004-0,010$; оптически положительный, обычно с малым углом оптических осей, но иногда от 0 до 70° . Отличается от пеннина косым погасанием. Нацело разлагается в концентрированной серной кислоте.

Клинохлор распространен среди метаморфических зеленокаменных пород, встречается в коре выветривания (как эндогенный, так и экзогенный), где переходит в соответствующие гидрохлориты.



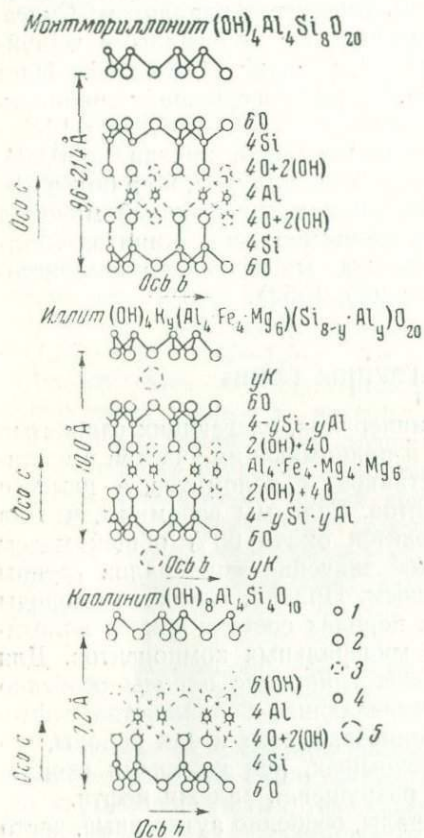
Для разновидности, содержащей 75% амезитовой и дафнитовой молекул, формула — $(\text{Mg,Fe})_{4,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$. Богатая железом разновидность именуется бавалитом. Сингония моноклинная, псевдогексагональные кристаллы и чешуйчатые агрегаты. Твердость 1,5—2,0; уд. вес 2,78—2,86. Цвет зеленый или черновато-зеленый. Весьма совершенная спайность по (001). Показатели преломления: $N_g = 1,60—1,61$, $N_m = 1,59—1,61$, $N_p = 1,59—1,60$; $N_g - N_p$ около 0,010, иногда до 0,004. Прохлорит характерен для хлоритовых сланцев, но в более железистых разновидностях известен как гипергенный минерал в древней коре выветривания, например серпентинитов Малкинского района, где обнаружены магнезиально-железисто-железные прохлориты (Сердюченко, 1953).

СИЛИКАТЫ «ГРУППЫ ГЛИН»

Это очень важная группа минералов, слагающих глинистые породы (глины и аргиллиты) и принимающих участие в составе мергелей, глинистых известняков и доломитов, в цементе многих песчаников и алевролитов. Если мы вспомним, что на долю глинистых пород приходится около 60% общей массы осадочных пород, то громадное значение «минералов группы глин» делается вполне очевидным. Правда, глинистые породы и глинистая примесь в других породах состоят как из аллотигенных, так и из аутигенных минеральных компонентов. Для геологов и литологов-нефтяников глинистые породы особенно интересны и как основные составляющие большинства нефтепроизводящих и вообще битуминозных свит и как породы, неоднократно играющие роль покрышек, под которыми скопляются и затем сохраняются от разрушения залежи нефти.

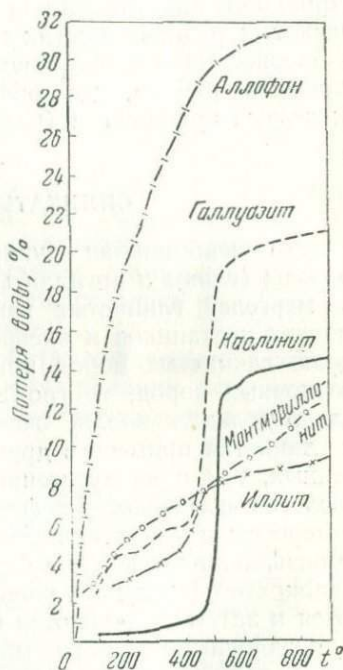
Осадочные глинистые минералы, особенно аутигенные, часто находятся в виде частиц мельчайших размеров, не поддающихся изучению под микроскопом, или в виде полиминеральных масс, а потому для изучения их требуется применение целого комплекса методик: рентгеноструктурного анализа (фиг. 17), термического анализа (кривые нагревания и кривые обезвоживания — фиг. 18), электронного микроскопа, химического анализа (полного и рационального — вытяжки), отчасти ультрафиолетовой микроскопии, спектрального анализа. Все эти методики, приложенные к выделенному и очищенному от примесей, желательно мономинеральному, глинистому материалу, например, к отдельным дробным фракциям по размерам

частиц, — вместе с изучением его в иммерсии и прозрачных шлифах под микроскопом, определением удельного веса, применением красителей, а иногда и определением поглотительных свойств, — дают возможность вполне точно определить глинистый минерал или смесь глинистых минералов.



Фиг. 17. Слоистые пакеты монтмориллонита, иллита и каолинита

1 — атомы кремния; 2 — атомы кислорода;
3 — OH; 4 — атомы алюминия и др.;
5 — атомы калия



Фиг. 18. Кривые обезвоживания глинистых минералов

Естественно, что обычно нет возможности и необходимости привлекать весь перечисленный комплекс методик, а поэтому глинистые минералы исследуются, помимо микроскопии, при помощи еще двух-трех методов, которые уже позволяют с уверенностью определить их минералогический состав. Сле-

дует подчеркнуть, что и для таких анализов необходим строгий отбор материала в полевых условиях, причем количество образцов должно быть ограниченным. При определении тонкодисперсных глинистых минералов нельзя основываться на одной только микроскопии, так как поглотительные свойства многих глинистых минералов затрудняют точное определение их показателя преломления, а с другой стороны, оптические константы глинистых минералов, различных их подгрупп, частично совпадают.

Глинистые минералы, являющиеся в основном водными алюмосиликатами или силикатами алюминия, могут быть как микрокристаллическими, так и коллоидными. Для них характерна чешуйчатая или пластинчатая форма частиц и их малые размеры, обычно невысокие показатели преломления (за исключением железистых или ферри-разновидностей), невысокая твердость и малый удельный вес (меньший, чем у кварца). Кристаллические минералы группы глиен принадлежат моноклинной сингонии.

Классификация минералов группы глиен еще твердо не установлена. Мы придерживаемся подразделения кристаллических глинистых минералов на основании отношения $Al_2O_3 : SiO_2$ в их формулах (Теодорович, 1946₁). Различают пять основных групп глинистых минералов: 1) аллофановые, или аллофанойды (аморфные глинистые минералы); 2) каолинитовые и галлуазитовые; 3) монтмориллонитовые (включая бейделлитовые); 4) гидрослюдистые, или иллитовые; 5) магнезиальные (сепиолиты и палыгорскиты). В качестве шестой группы можно выделить монотермиты, представляющие, по-видимому, ряд аутигенных минералов, промежуточных между каолинитом и монтмориллонитом, а по другим авторам, являющиеся структурными сростками каолинита и гидромусковита. В осадочных породах могут также встречаться гидрохлориты, вермикулиты и некоторые другие минералы, представляющие продукты изменения (часто — выветривания) хлоритов, слюд и т. п.

Приведенная классификация в значительной мере совпадает с разделением глинистых минералов на основании отношения $Al_2O_3 : SiO_2$, а именно:

1) группа аллофана обычно имеет отношение $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 - 1 : 1,8$ (вообще же в группе аллофана, представляющей аморфные глинистые минералы с переменным содержанием SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O , отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ колеблется от 1 : 0,4 до 1 : 2,1);

2) группа каолинита и галлуазита — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$;

3) группа монотермита — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2 - 1 : 3$;

4) группа гидрослюд — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2 - 1 : 6$;

- 5) группа монтмориллонита — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3 - 1 : 6$
 а) бейделлиты — $Al_2O_3 : SiO_2 \cong 1 : 3$, точнее — $1 : 3 - 1 : 3,75$;
 б) собственно монтмориллониты — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4 - 1 : 6$ (в изоморфных смесях с β -керолитом);
 в) магнезиальные минералы — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4 - 0 : 3$ (пальгорскит — $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$; сепиолит — $Al_2O_3 : SiO_2 = 0 : 3$).

Таким образом, монотермиты естественно описывать после каолиновой группы и до группы гидрослюд и группы монтмориллонита.

Магнезиальные глинистые минералы следует рассматривать последними, как группы магнезиальных алюмосиликатов с $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$ и магнезиальных силикатов без Al_2O_3 .

И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951) подразделяют изученные ими глинистые минералы древней коры выветривания Урала, имеющие и железистых представителей, следующим образом:

I. Галлуазиты — А. Глиноземистые; Б. Железистые (ферригаллуазиты).

II. Бейделлиты — А. Глиноземистые; Б. Железистые (феррибейделлиты); В. Магнезиальные.

III. Монтмориллониты — А. Глиноземистые; Б. Железистые (ферримонтмориллониты); В. Магнезиальные.

IV. Аллофаны — А. Глиноземистые; Б. Железистые.

Значение минералов «группы глин» как индикаторов реакции среды (значений pH) рассмотрено выше (в главе I настоящей работы).

Аллофановые минералы, или аллофаноиды

Аморфные глинистые минералы, представляющие тонкие коллоидные смеси гидрогелей глинозема и кремнезема, а также, возможно, водные силикаты алюминия ($Al_2SiO_5 \cdot H_2O$) в тонкой смеси с коллоидным SiO_2 или Al_2O_3 ; неопределенного химического состава, содержащие обычно Al_2O_3 (в вес. %) больше, чем SiO_2 , или приблизительно столько же, и много H_2O .

Минералы группы аллофана представляют собой не химические соединения, а твердые псевдосоединения, поэтому целесообразно рассматривать всю группу аллофана (т. е. аллофаноиды) в целом.

Их описывали под разными названиями (аллофан, шреттерит, саомит и др.).

Для собственно аллофана приводится формула $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 5 - 6$. При $n = 5$ химический состав аллофана таков: 23,8% SiO_2 ; 40,5% Al_2O_3 ; 35,7% H_2O . Общая формула аллофаноидов — $m \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$, при-

чем отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ обычно колеблется от 1 : 1 до 1 : 1,8, а вообще от 1 : 0,4 до 1 : 2,1.

Содержание Al_2O_3 изменяется от 23,5 до 41,6%, SiO_2 — от 18,5—21,4 до 30,9—39,1%, H_2O — от 30,5—39,0 до 41,5—43,9%. Часто содержатся примеси Fe_2O_3 (железистые аллофаны), MgO , CaO , $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, P_2O_5 ; отношение $\text{RO} : \text{SiO}_2$ около 1 : 7.

Ф. А. Николаевский (1912) выделяет среди аллофаноидов две наиболее обычные группы: а) аллофана, когда $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \cong 1 : 1$; б) шрёттерита, когда $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \cong 1 : 0,5$ или 1 : 0,4. Разновидности с 18,5% SiO_2 и 41,5% Al_2O_3 этот автор считает промежуточными между собственно аллофанами и шрёттеритами, у них $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \cong 1 - 0,75$. Кроме того, он выделяет разновидности аллофаноидов с $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ от 1 : 1 до 1 : 2, которые предлагает называть самоитами.

Смеси гидрогелей Al_2O_3 и SiO_2 известны как с резким преобладанием гидрата окиси алюминия (шаньявскит¹ — $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 0,05$), т. е. граничащие со спорогелитом или алюмогелем (стр. 136), так и с резким преобладанием аморфного кремнезема (опала), в частности «лярдит» П. А. Земятченского. Известны также твердые псевдорастворы гелей гидратов SiO_2 и Al_2O_3 с явным преобладанием кремнезема.

Твердость аллофаноидов обычно около 3 (вообще 2,0—3,5), хрупки; удельный вес обычно 1,85—1,89 (вообще 1,51—2,10). Цвет белый бледно-голубой, зеленовато-желтый, реже густо-зеленый и бурый. Аллофаноиды встречаются в виде стеклоподобных масс с полураковистым или раковистым изломом, корок с почковидной поверхностью и, редко, в виде землистых или порошковатых масс. Оптически изотропны. Показатель преломления от 1,468 до 1,512, а большей частью около 1,480. Рыхлые землистые разновидности аллофана нередко содержат свободные гидраты глинозема.

Аллофаны отличаются стекловидностью, прозрачностью или полупрозрачностью и большой хрупкостью. Дают кривые обезвоживания, типичные для аморфных веществ, в которых вода находится в виде раствора. На кривых нагревания наблюдается постепенное удаление этой воды — эндозэффект до 200°, а при 900—1000° — экзотермический эффект, отвечающий раскристаллизации аморфного вещества. Аллофаны легко разлагаются в 10—15%-ной соляной кислоте, при этом глинозем весь извлекается, а остается студенистый кремнезем. Точная диагностика аллофаноидов требует применения химического анализа.

¹ Al_2O_3 —53,55%; SiO_2 —1,33%; H_2O —40,95%, т. е. состав отвечает формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,05 \text{SiO}_2 \cdot 5,48 \text{H}_2\text{O}$.

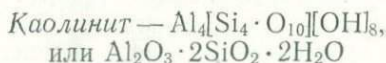
Аллофаны — исключительно экзогенные образования; часто присутствуют в коре выветривания, зонах окисления рудных месторождений и в трещинах или пустотах осадочных пород; нередко находятся вместе с галлуазитом, иногда с хризоколой.

Под действием углекислых вод подвергаются карбонатизации.

Группа каолинита и галлуазита — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot (2-4) H_2O$

Подгруппа каолинита

В эту подгруппу входят три минерала: собственно каолинит, наиболее распространенный, затем диккит и накрит.



Водный алюмосиликат, или основной силикат алюминия, кристаллизующийся в моноклинной (или триклинной) сингонии. Химический состав каолинита: 39,5% Al_2O_3 ; 46,5% SiO_2 ; 14% H_2O . Твердость 1,0—2,5; уд. вес 2,58—2,63. Цвет белый, серовато-белый, желтый, иногда буроватый. Спайность весьма совершенная по (001). Показатели преломления: $Ng=1,565-1,567$, $Nm=1,562-1,565$; $Np=1,559-1,561$; $Ng-Np=0,006-0,007$; двуосный, отрицательный.

Каолинит имеет слоистую структуру, причем каждый слой состоит из одной кремнекислородной тетраэдрической сетки и одной алюмокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки, сочлененных в единый слой таким образом, что к вершинам октаэдров примыкают вершины тетраэдров (фиг. 19). Каолинит — главная составная часть каолинов.

Диккит

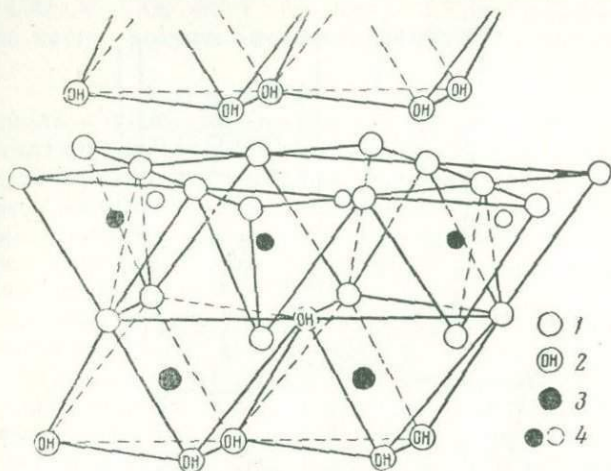
Минерал моноклинной сингонии. Показатели преломления: $Ng=1,566$, $Nm=1,562$, $Np=1,560$; $Ng-Np=0,006$. В отличие от каолинита и накрита, диккит оптически положительный. Сопоставление строения кристаллографических решеток каолинита и диккита дано на фиг. 20.

Накрит

Минерал моноклинной сингонии. Показатели преломления: $Ng=1,563$, $Nm=1,562$, $Np=1,557$; $Ng-Np=0,006$; оптически отрицательный, изредка положительный.

Каолинит, диккит и накрит различаются углами погасания: у каолинита он составляет всего $1-4^\circ$ [угол Np с \perp к (001)], $aNm \cong 0^\circ$; у накрита $aNm = 10-12^\circ$, у диккита — cNp около 20° , $aNm = 11^\circ$.

Минералы подгруппы каолинита по их характерной чешуйчатой форме, показателям преломления выше канадского бальзама (положительный рельеф, особенно при диафрагмировании поля зрения) и иногда вермикулитовому строению легко узнаются в петрографических шлифах; определение оптических констант помогает их диагностике. Более точное



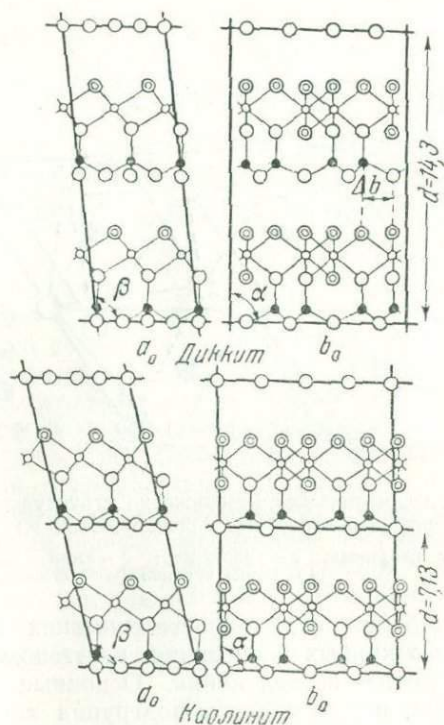
Фиг. 19. Схематическое изображение структуры каолинитового слоя. (По Грюнеру, 1932 г.)

1 — атомы кислорода; 2 — гидроксилы; 3 — атомы алюминия;
4 — атомы кремния

определение, особенно скрытокристаллических масс, достигается с помощью кривых нагревания, рентгенометрических и электронографических исследований. Основные группы глинистых минералов, в том числе и подгруппа каолинита, распознаются также с помощью красителей — спектрофотометрическим анализом (Веденева и Викулова, 1952, 1956).

Кривая нагревания каолинита показывает два главных эффекта: эндотермический с максимумом около $550-600^{\circ}$ и экзотермический — при $950-1000^{\circ}$. Эндозффект обусловлен потерей гидроксильных ионов и фиксирующейся с запозданием аморфизацией исходного минерала. Экзотермический эффект обусловлен, по-видимому, образованием муллита $Al_4[Al_4(Si_3Al)O_{20}]$. Наконец, при 1200° отмечается небольшая экзотермическая остановка, отвечающая образованию кристобалита. Кривая нагревания диккита отличается тем, что эндотермический эффект фиксируется при несколько более высокой температуре и максимум его находится в интервале $600-700^{\circ}$. У накрита два эндотермических эффекта.

На минералы подгруппы каолинита соляная и азотная кислоты почти не действуют, тогда как в серной кислоте при нагревании они разлагаются сравнительно легко; однако для полного разложения требуется длительное кипячение. В слабой соляной кислоте минералы группы каолинита не разлагаются.



Фиг. 20. Сопоставление структур каолинита и диккита. (Из работы Бриндли, 1951 г. См. также «Рентгеновские методы...», 1955). Изображены две ячейки каолинита и одна ячейка диккита. Жирными линиями обозначены элементарные ячейки. Ячейка каолинита распространяется на один слой

Аноксит (анауксит)

Минерал каолинитовой подгруппы, богатый кремнеземом, с низким содержанием воды и с $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ от 1 : 2 до 1 : 2,8.

По Керру и Грюнеру, аноксит — каолинит, в котором алюминий частично замещен кремнием, что сопровождается

соответствующим замещением гидроксильных групп кислородом.

Фолерит

Минеральные разновидности, относительно богатые алюминием, с $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ от 1 : 1,7 или 1 : 1,8 до 1 : 2. Полагают, что здесь часть кремния каолинита замещена алюминием.

* * *

Каолинит — обычно экзогенного поверхностного происхождения, возникает при выветривании алюмосиликатов изверженных и метаморфических, иногда и осадочных пород, а накрит и диккит большей частью низкотемпературно-гидротермальные; однако известен гидротермальный каолинит и встречаются накрит с диккитом, представляющие продукты поверхностного выветривания.

В осадочных отложениях каолинит во многих случаях — характерный компонент легкой фракции. Заимствуется обычно из подвергшихся поверхностному выветриванию кислых и средних изверженных пород и гнейсов, а нередко является аутигенным, образуясь в условиях кислой реакции среды.

Слагает нацело или в основном первичные каолины древних кор выветривания и переотложенные каолины, или каолиновые глины. Близ дневной поверхности иногда наблюдается превращение монтмориллонитовых глин в каолинитовые (Белянкин и Петров, 1950). С другой стороны, каолинит образуется также путем выпадения из растворов, циркулирующих в осадочных отложениях или насыщающих их, что часто сопровождается замещением других минералов.

Подгруппа галлуазита

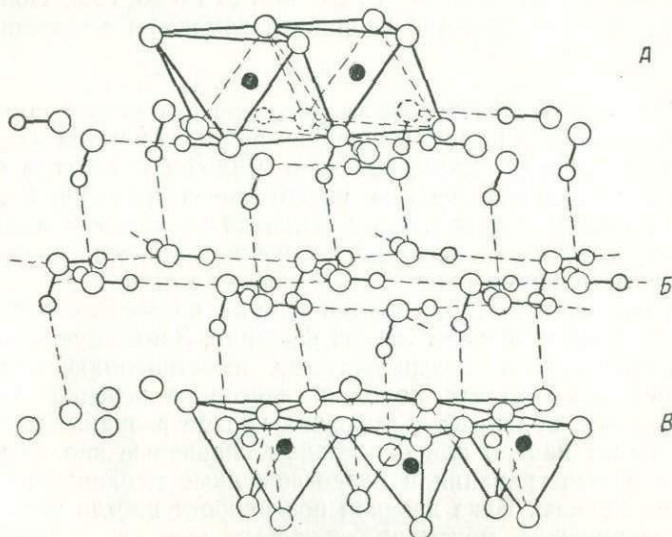
В подгруппе галлуазита различают, кроме собственно галлуазита, метагаллуазит и ферригаллуазиты.

Галлуазит — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_8] [\text{OH}]_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Химический состав: 34,7% Al_2O_3 ; 40,8% SiO_2 ; 24,5% H_2O . Половина количества H_2O находится в минерале в виде гидроксила, а другая половина — в виде молекул воды. Сингония моноклинная. Твердость 1—2; уд. вес от 2,0 до 2,2—2,4. Средний показатель преломления галлуазита колеблется от 1,532 до 1,550 (чаще всего 1,543—1,544), увеличиваясь с уменьшением содержания воды. Обычно почти изотропный, а иногда весьма слабо двупреломляющий; двупреломление повышается вместе с увеличением изоморфного Fe_2O_3 .

Структура галлуазита, предполагаемая Хендриксом и Джефферсоном, показана на фиг. 21, а ее отличие от структуры каолинита — на фиг. 22 (по Бейтсу и др.).

К числу характерных признаков галлуазита относятся: обычно очень низкое двупреломление (почти изотропен), чем

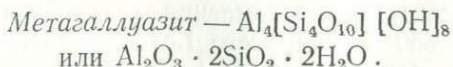


Фиг. 21. Схематическое изображение части структуры галлуазита, содержащего $4\text{H}_2\text{O}$, которое показывает единичный слой молекул воды. (По Хендريكсу и Джефферсону, 1938 г.)

A и B — кремнекислородные тетраэдрические слои галлуазита;
B — слой молекул воды

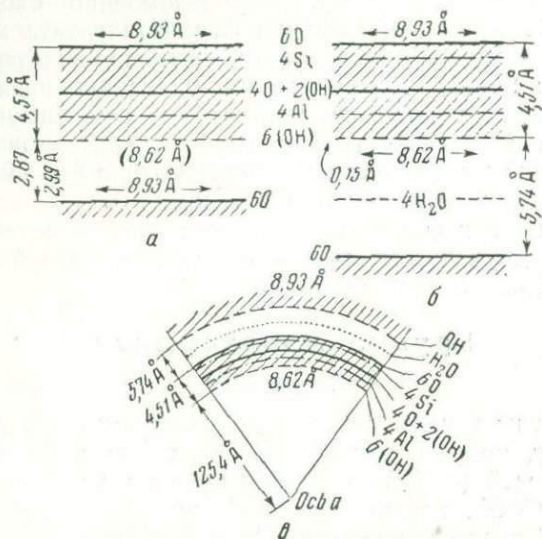
он отличается от каолинита; более низкий средний показатель преломления; большее содержание воды; более низкий удельный вес. В кислотах и щелочах, особенно при подогревании, частично разлагается. В сухом виде прилипает к языку. В воде медленно распадается на кусочки. Более точно определяется с помощью рентгенометрии, термографии и электронографии. Под электронным микроскопом устанавливается характерный трубчатый облик кристаллов галлуазита.

При нагревании галлуазит подвергается дегидратации и переходит в метагаллуазит при $60\text{--}110^\circ$.



Средний показатель преломления метагаллуазита $1,549\text{--}1,555$. Встречается метагаллуазит совместно с галлуазитом.

Кривая нагревания метагаллуазита похожа на кривую нагревания каолинита (ясный эндотермический эффект с максимумом около 550° и экзотермический — при $950-990^{\circ}$; кроме того, при $105-150^{\circ}$ наблюдается очень небольшой эндотермический эффект).

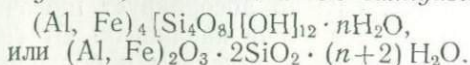


Фиг. 22. Схематическое изображение структур каолинита и галлуазита, содержащего $4\text{H}_2\text{O}$. (По Бейтсу и др., 1950 г.)

а — расположение слоев в каолините; б — расположение слоев в галлуазите (по Хендриксу); в — расположение слоев в галлуазите, предполагаемое Бейтсом и др.

Галлуазит и метагаллуазит входят в состав ряда глины, морских илов, встречаются в корках выветривания, в каолиновых месторождениях разного типа. И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова (1951) для коры выветривания отмечают, что галлуазиты обычно возникают при разложении плагиоклазов, а также роговых обманок и хлоритов.

Ферригаллуазиты, или железистые галлуазиты —



Удельный вес ферригаллуазитов колеблется от 2,04 до 3,68. Почти изотропные или слабо агрегатно-поляризующие минералы. Показатели преломления изменчивы: в более светлых разновидностях (зеленых, желто-зеленых) меньший показатель

преломления 1,530—1,550, а в более темных железистых разновидностях он поднимается до 1,575 и даже до 1,614—1,669. Содержание Fe_2O_3 составляет от 6 до 18% и более. Ясным двупреломлением обладают разновидности, содержащие значительную изоморфную примесь Fe_2O_3 или переходные к нонтрониту и монтмориллониту. Двупреломление от 0,007 до 0,020—0,027. Кривые нагревания ферригаллуазита характеризуются четырьмя термическими эффектами: 1) эндотермический эффект при 90—155°, отвечающий удалению низкотемпературной воды; 2) эндотермический эффект с максимумом около 540—590°, отражающий потерю гидроксильных ионов; 3) экзотермический эффект при температуре около 870—960°; 4) экзотермический эффект около 1080—1160°.

Встречаются в ферригаллуазитовых глинах, а также (редко) в виде двух чистых разновидностей — плотной с плоско-раковистым изломом и землистой.

Группа монотермита

Монотермит

Минерал из группы глин, по химическому составу близкий к каолиниту, но отличающийся от него содержанием от 2—3 до 5% щелочей (особенно K_2O) и щелочных земель (преимущественно CaO), значительно большим содержанием воды, выделяющейся при температуре 150—200° и 500—550° и большим содержанием кремнекислоты ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2—1 : 3$, точнее от 1 : 2,1 до 1 : 2,92). Твердость низкая; уд. вес 2,6. Средний показатель преломления $N = 1,55—1,57$; $N_g = 1,562—1,572—1,576$; $N_p = 1,541—1,551—1,553$ (ниже, чем у каолинита); $N_g - N_p = 0,013—0,020—0,030$, увеличивается по мере увеличения содержания щелочей. Погасание прямое или почти прямое. Находится в виде спутанно-микроволокнистых (микро-чешуйчатых) масс и агрегатов.

Монотермит отличается от каолинита более высоким двупреломлением, повышенным содержанием K_2O и характерной кривой нагревания, в пределе только с одной эндотермической остановкой, с максимумом при 550°, тогда как экзотермическая остановка при 900—950° отсутствует или почти отсутствует; поэтому минерал и получил свое название — монотермит (Белякин, 1938). Сильно абсорбирует щелочи и краски. В кислотах растворяется легче каолинита. От гидрослюд отличается меньшим светопреломлением и большим содержанием воды.

Монотермит слагает основную часть ряда высокопластичных огнеупорных глин.

По В. П. Петрову, монотермит — минерал, возникающий в

бассейне при диагенезе осадка, т. е. типичный аутигенный сингенетический минерал осадочных пород.

Как показывает накопившийся материал, монотермиты — это минеральный ряд, промежуточный между каолинитом и монтмориллонитом (по предположению М. Ф. Викуловой) или между каолинитом и гидромусковитом, по-видимому, тонкослойного строения пространственной решетки; это — тип «смешанных кристаллов» или ориентированных смешанно-слойных структурных сростков.

Степень монотермитности — обогащенности K_2O и CaO — может служить корреляционным признаком.

Согласно В. П. Петрову (1956), постоянное содержание в монотермитах CaO (1,5—2,0%) не позволяет относить их к группе гидрослюд, так как для последних, как и вообще для слюд, характерно отсутствие кальция.

Леверрьерит

Глинистый минерал, представляющий водный алюмосиликат, относимый нередко к гидрослюдам и, в частности, к подгруппе гидромусковита. По составу леверрьерит сходен с каолинитом, но обладает более высоким двупреломлением и содержит щелочи и щелочные земли. Термье, который дал название минералу, рассматривал его как мусковит, богатый водой (около 10—15%) и очень обедненный калием.

Химический состав леверрьеритов: 46,4—49,9% SiO_2 ; 34,4—38,4% Al_2O_3 ; 0—3,65% Fe_2O_3 ; 0—0,44% MgO ; следы—4,53% CaO ; около 1,13% K_2O ; 8,65—15,67% H_2O .

Молекулярные отношения таковы: $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ от 1 : 2,0 : 2,2 до 1 : 2,3 : 1,3 или 1 : 2,3 : 2,2.

Термье считал лучшим анализом тот, в результате которого получена формула с отношением $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 2,3 : 1,3$ при содержании 1,13% K_2O .

Твердость леверрьерита 1,5; уд. вес 2,5. Для него характерны червеобразные агрегаты (скрученные цилиндрические призмы) нормально-чешуйчатого строения, состоящие из тонких листочков гексагональных очертаний. Леверрьерит отличается от каолинита более высоким двупреломлением, от 0,008—0,011 до 0,020—0,028; для последнего случая $Ng = 1,582$ и $Np = 1,554$, а в других случаях они бывают и ниже. Леверрьерит находится обычно в осадочных породах в виде параллельно-пластинчатых червеобразных («вермикулитообразных») сростков, с $Ng - Np = 0,008 - 0,011$; описан из меловых и каменноугольных отложений Франции.

Как можно видеть, леверрьерит близок к каолиниту, к гидромусковиту (белой гидрослуде) и к монотермиту. По новым

данным, леверрьерит представляет собой минерал типа «смешанных кристаллов», состоящий из чередующихся (в пространственной решетке) слоев или ориентированных структурных сростков каолинита и мусковита.

Группа гидрослюд

Слюдисто-глинистые минералы, представляющие собой промежуточные продукты изменения ряда минералов от слюд к каолиниту, продукты гидrolитического расщепления слюд. К этой группе минералов нередко присоединяют чисто осадочные субаквальные микрочешуйчатые новообразования (монотермит, леверрьерит и т. п.) сходного состава. Среди типичных гидрослюдов можно различать: белую, наиболее распространенную, бурую и зеленую. Некоторые авторы обозначают гидрослюды номерами, причем № 1 — исходная слюда, а № 100 — каолинит. Однако обычно такая нумерация принимается лишь для ряда мусковит — гидромусковит — каолинит.

Белая гидрослюда

Минеральные разновидности, которые занимают промежуточное положение (по химическому составу, оптическим и другим свойствам) между белой слюдой и каолинитом. Они представляют продукты гидролиза белой слюды, обычно мусковита (иногда парагонита), в которых R_2O в значительной или подавляющей части замещены связанными молекулами H_2O ; обычно К замещается гидроксонием (H_3O). Поэтому приведем схематическое изображение структуры мусковита (фиг. 23).

Формула мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, или $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; химический состав его: 11,8% K_2O ; 38,5% Al_2O_3 ; 45,2% SiO_2 ; 4,5% H_2O . Сингония моноклинная. Удельный вес 2,76—3,10. Показатели преломления: $\text{Ng}=1,588-1,615$, $\text{Nm}=1,582-1,611$, $\text{Np}=1,552-1,572$; $\text{Ng}-\text{Np}=0,036-0,040$.

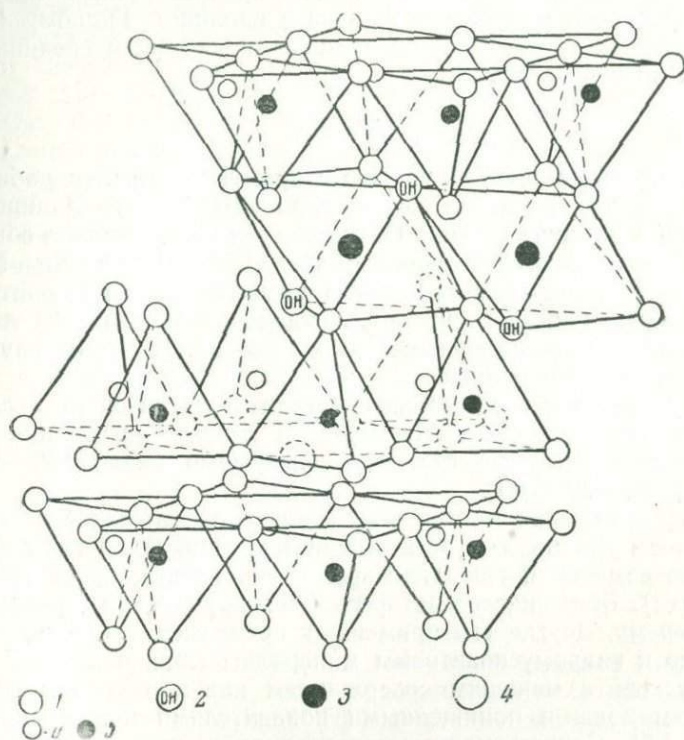
Мусковит, измельченный настригом, на кривой нагревания дает два эндотермических эффекта с максимумами при 850—900 и около 1100°, из которых первый отвечает удалению конституционной воды, а второй — разрушению кристаллической решетки мусковита и образованию муллита (Цветков и Вальяшихина, 1956).

Гидромусковит — $\text{K}_{<1} \text{Al}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Приведенная формула — приблизительная.

Ряд минералов группы гидрослюдов, отличающийся от мусковита пониженным содержанием K_2O — до 6 и даже до

3—2% и возрастанием количества H_2O до 8—9%. Гидромусковит, как и другие гидрослюды, кристаллизуется в моноклинной сингонии. Удельный вес и показатели преломления гидромусковита ниже, чем у мусковита (обычно $N = 1,55—1,58$), и понижаются с увеличением содержания H_2O .



Фиг. 23. Схематическое изображение структуры мусковита

1 — кислород; 2 — гидроксилы; 3 — алюминий; 4 — калий;
5 — кремний (на $\frac{1}{4}$ замещен алюминием)

Кривые нагревания гидромусковита (Цветков и Вальяшина, 1956) характеризуются: 1) двойным эндотермическим эффектом до 250° ; 2) интенсивным симметричным эндоэффектом при $500—700^\circ$; 3) эндотермическим эффектом, иногда переходящим в экзотермический ($1050—1150^\circ$). Первые два эффекта отвечают потере низкотемпературной и конституционной воды, а последний — разрушению кристаллической решетки.

Серицит частично относится к гидромусковиту, а частью представляет лишь тонкочешуйчатый мусковит. Гидромусковит обычно или в большинстве случаев является продуктом частичного гидролиза мусковита. Он находится во многих элювиальных и водно-осадочных глинистых породах. Может представлять, по-видимому, также промежуточный продукт при превращении полевых шпатов в каолинит. Гидромусковит известен в составе почв, возникших на кислых и средних изверженных породах.

Иллиты

Глинистые минералы группы гидромусковита и гидробиотита, описанные из палеозойских глин США (штат Иллинойс), а затем и из других стран. Оптические свойства иллита обычно близки к свойствам мусковита: $N_g = 1,588-1,598$; $N_g - N_p = 0,033$. Рентгенограммы иллитов часто сходны с мусковитовыми, но отличаются отсутствием отдельных или многих линий мусковита, а также меньшей четкостью их. В других случаях тип рентгенограмм иной.

Термографическая характеристика иллитов явно отличается от таковой мусковита; они дают на кривой нагревания три эндотермических эффекта, с максимумами около $130-160^\circ$; $550-600^\circ$; $860-900^\circ$.

Первоначально термин «иллит» был предложен в качестве общего названия для всех слюдястых минералов глин (продуктов изменения слюд как группы мусковита, так и группы биотита). Большинство авторов понимают его так и в настоящее время, другие его применяют преимущественно по отношению к гидромусковитовым минералам глин, отличающимся от мусковита меньшим содержанием калия, большим содержанием воды и пониженными показателями преломления — $1,59-1,55$. Считать иллиты только гидромусковитами неверно, так как первые описанные иллиты представляют измененные биотиты.

Основным элементом структуры иллитов является слой, состоящий из двух кремнекислородных тетраэдрических сеток и одной средней октаэдрической сетки (см. фиг. 23). Вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки направлены к середине структурного элемента и сопряжены с октаэдрической сеткой таким образом, что при соответствующих замещениях ОН на О получается единый слой. Структура слюд и гидрослюд сходна со структурой монтмориллонита, но отличается замещением некоторых атомов кремния (обычно $1/4$ части атомов кремния) алюминием, а вызванный этим отрицательный заряд уравнивается ионами калия.

Минерал группы гидрослюды, отличается от биотита меньшим содержанием K_2O , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , но зато существенной составной частью его является молекулярная вода.

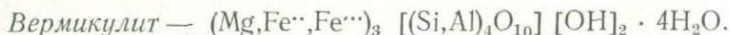
Формула биотита — $K(Mg,Fe)_3[Si_3AlO_{10}][OH, F]_2$ или $K_2O \times \times 6(Mg,Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Химический состав показывает следующие колебания: 6,18—11,43% K_2O ; 0,28—28,34% MgO ; 2,74—27,60% FeO ; 0,13—20,65% Fe_2O_3 ; 9,43—31,69% Al_2O_3 ; 32,83—44,94% SiO_2 ; 0,89—4,64% H_2O ; 0—4,23% F . Сингония его моноклинная. Удельный вес 3,02—3,12. Показатели преломления биотита: $N_g = N_m = 1,60—1,66$, $N_p = 1,56—1,60$; $N_g - N_p = 0,040—0,060$.

Согласно А. И. Цветкову и Е. П. Вальяшихиной (1956), кривые нагревания биотитов, измельченных путем настрига, хорошо характеризуются двумя эффектами: 1) экзотермическим в виде пологой волны между 550—900°; 2) эндотермическим — между 1100—1200°. Первый эффект связан с окислением железа (FeO), а второй — с разрушением кристаллической решетки слюды. Приблизительная формула гидробиотита — $K_{<1}(Mg,Fe)_3[(Si, Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$. По данным рентгенометрии, гидробиотит показывает признаки перемежаемости слоев слюдяного строения со слоями вермикулитового строения. Формула вермикулита $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3[(Si, Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$. Цвет гидробиотита обычно такой же, как у биотита, но удельный вес меньше (2,78—2,79) и показатели преломления ниже ($N_g = N_m$ около 1,582, а $N_p \cong 1,545$).

Для гидробиотитов и вермикулита А. И. Цветков и Е. П. Вальяшихина (1956) считают характерными следующие термические эффекты (или их комплексы): 1) двойной или тройной эндотермический эффект низкотемпературной дегидратации до 400° (с последовательно убывающими максимумами при температурах около 150, 220 и 360°); 2) эндотермический эффект при 800—1000°, у разных образцов проявляющийся различно; 3) эндотермический эффект между 1000—1100°, иногда почти отсутствующий, иногда, наоборот, переходящий в экзотермический эффект, а в одном случае сопровождающийся еще одним эндотермическим эффектом между 1100—1200°. Низкотемпературный комплекс эффектов отвечает удалению низкотемпературной воды: до 200° удаляется гигроскопическая вода; от 200 до 400—450° — «межпакетная» вода. При 800—1000° удаляется высокотемпературная связанная вода — гидроксильная, т. е. конституционная. Последний эндотермический эффект при 1000—1100°, по-видимому, отвечает распаду кристаллической решетки слюды.

В. П. Петров (1948) полагает, что ряд биотит — гидробиотит — вермикулит аналогичен ряду мусковит — гидромусковит — каолинит.

Гидробиотит известен в коре или зонах выветривания биотитсодержащих горных пород, откуда может попадать в водоосадочные отложения и подвергаться при этом дальнейшему гидролизу; может быть и гидротермальным.



Слюдоподобный минерал следующего химического состава: 37—42% SiO_2 ; 10—13% Al_2O_3 ; 5—17% Fe_2O_3 ; 1—3% FeO ; 14—23% MgO ; 8—18% H_2O ; кроме того, может присутствовать K_2O — до 5%. Сингония, вероятно, моноклинная. Твердость 1,0—1,5; уд. вес 2,4—2,7. Цвет бурый, желтовато-бурый, золотисто-желтый, бронзово-желтый, зеленый, иногда наблюдаются зеленоватые оттенки. Показатели преломления: $\text{Ng} = \text{Nm} = 1,545$ — $1,586$, $\text{Np} = 1,525$ — $1,561$; $\text{Ng} - \text{Np} = 0,02$ — $0,03$. Биотит через гидробиотит переходит в вермикулит, при этом гидробиотит, по данным рентгенометрии, обнаруживает признаки перемежаемости в решетке слоев биотита и вермикулита.

Отличительным признаком вермикулита (от биотита и хлоритов) является сильное вспучивание и расслаивание его при нагревании, например перед паяльной трубкой, и образование червеобразно искривленных столбиков и нитей.

Вермикулит представляет один из минералов коры выветривания или изменения биотита в других условиях; чаще находится в гидротермально-измененных (при низких температурах) биотитовых (или флогопитовых) жилах или телах, возникших метасоматически за счет ультраосновных пород.

* * *

От исходных слюд гидрослюды отличаются уменьшением удельного веса и понижением двупреломления, как и показателей преломления, главным образом Ng и Nm , характером кривых нагревания. Например, кривые нагревания гидрослюд ряда гидромусковита показывают следующие эффекты: 1) эндотермический эффект, с максимумом при 120 — 160° , отвечающий потере адсорбционной воды; 2) второй, обычно главный, эндотермический эффект, с максимумом при 550 — 650° , обусловленный частичным разрушением решетки в связи с удалением гидроксильных групп (начинается он с 400 — 450°); 3) третий — небольшой эндотермический эффект при 850 — 900° , отражающий разрушение решетки; 4) заключительный, незначительный экзотермический эффект при 900 — 1000° , связанный с образованием из продуктов распада муллита,

тшпинели. Отличие кривой нагревания гидрослюд гидромусковитового ряда от кривых монтмориллонитов, включая бейделлит, заключается в меньшей величине первого эндотермического эффекта и в наибольшем значении второго эндотермического эффекта. По сравнению с кривыми нагревания исходных слюд гидрослюды дают более сложную картину. Обычно они легко отличаются от других глинистых минералов под электронным микроскопом.

Остановимся на несколько ином понимании гидрослюд некоторыми авторами, например, И. И. Гинзбургом и И. А. Руквишниковой, которые сначала тоже отмечают, что «гидрослюдами» обычно называют продукты стадийного перехода «слюд» (мусковита, серицита, биотита, флогопита и иногда хлорита) в каолинит (1951, стр. 487). Однако далее они предлагают различать гидробиотиты, вермикулиты, джефферизиты, гидрохлориты, гидромусковиты и гидрослюду, но в следующих рамках (там же, стр. 488).

Гидробиотиты — биотиты и флогопиты, в которых часть щелочей вынесена и замещена гидроксонием, т. е. H_3O , тогда как магний выщелочен весьма мало.

Вермикулиты — те же биотиты и флогопиты, из которых щелочи совсем или почти совсем удалены, а магний мало затронут выщелачиванием.

Джефферизиты — хлориты в начальной стадии разложения, когда выщелочена только небольшая часть MgO .

Гидрохлориты — последующие стадии разложения хлоритов, отличающиеся резко пониженным содержанием MgO и увеличенным содержанием Al_2O_3 .

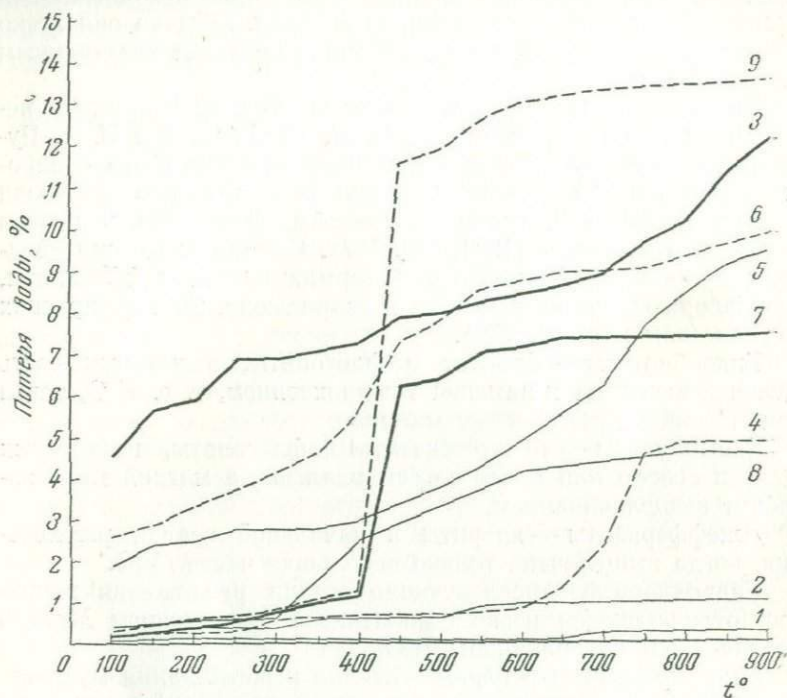
Гидромусковиты — первые стадии выветривания мусковита, когда оптические константы и термические эффекты остаются еще характерными для слюд (замещение щелочей гидроксонием, т. е. H_3O , до 20—25%; количество гидроксидов в гидромусковитах около двух, т. е. обычное для слюд).

Гидрослюда — последующие стадии выветривания мусковита и других слюд, когда вынесено достаточное количество щелочей, двупреломление резко снизилось и появилась хорошо выраженная каолиновая эндоостановка (щелочи на 25—60% замещены гидроксонием; количество гидроксидов в гидрослюдах больше двух).

Поскольку конечной стадией разложения биотита, мусковита и хлорита нередко может быть один и тот же каолинит, то на пути превращения в каолинит все они могут переходить в гидрослюды (фиг. 24).

Из изложенного ясно, что терминология слюдоподобных глинистых минералов еще не установлена («гидромусковит», «гидробиотит» и тому подобные термины понимаются по-раз-

ному), однако существо происходящих процессов стадийного разложения слюд и других минералов на пути превращения их в каолинит достаточно разъяснено. В. П. Петров, например, гидрослюды отождествляет с иллитами.



Фиг. 24. Кривые обезвоживания слюд, гидрослюды и каолинита.

1 — флогопит; 2 — биотит; 3 — гидробиотит; 4 — мусковит; 5 — серицит; 6 — иллит; 7 — гидрослюда; 8 — глина гидрослюдистая; 9 — каолинит. (Из работы И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой, 1951)

Гидрослюдистые глинистые минералы широко распространены в природе: аутигенные их разновидности давно известны в составе глинистых продуктов поверхностного выветривания пород; в субаквальных отложениях гидрослюды могут быть аллотигенными и аутигенными, замещая первоначально иной глинистый материал.

Группа монтмориллонита

Эта группа моноклинных или псевдоромбических минералов включает как разнообразные монтмориллониты (магние-вые, кальций-магние-вые, кальциевые и т. п.) и бейделлиты,

т. е. глиноземистые разновидности, так и железистые их разновидности, — ферримонтмориллониты и феррибейделлиты; в последнее время стали выделять еще сильно магнезиальные (магнийсодержащий монтмориллонит, магнийсодержащий бейделлит) и другие разновидности (табл. 14). Подгруппа глиноземистых разновидностей, т. е. собственно монтмориллонитов и бейделлитов, называется нередко бентонитами. Железистые монтморилло-

Таблица 14

Структурные формулы минералов группы монтмориллонита

(По И. И. Гинзбургу и И. А. Рукавишниковой, 1951)

Минерал	Формула
Монтмориллонит . . .	$Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$
Ферримонтмориллонит	$(Al, Fe)_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$
Бейделлит	$Al_2[Al_1Si_3O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$
Феррибейделлит	$(Al, Fe)_2[Al_1Si_3O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$
Магнийсодержащий бейделлит (β -керолит)	$Mg_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$

ниты и бейделлиты, т. е. ферримонтмориллониты и феррибейделлиты, выделены И. И. Гинзбургом (1936 г.); эти минералы называются «нонтронитами».

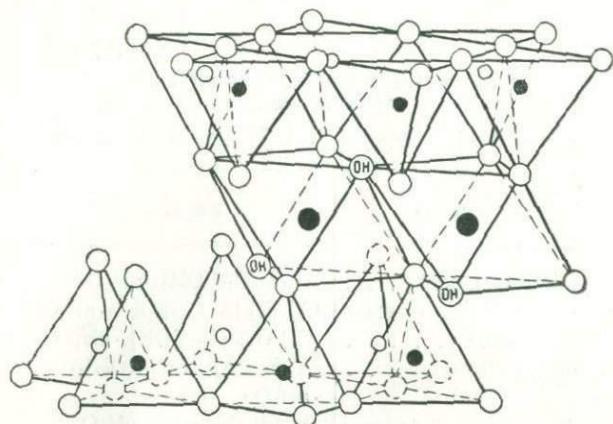
В число глиноземистых монтмориллонитов входят хорошо изученные гумбрины, асканиты и другие глинистые образования. Монтмориллониты (собственно) часто образуются за счет эффузивных пород, туфов и пеплов, в профиле сиалитной коры выветривания монтмориллонитового типа, на дне разных водоемов. Для образования монтмориллонитов благоприятна реакция среды от резкощелочной, через щелочную, до слабощелочной и нейтральной (обычно для Са-монтмориллонита — резкощелочная, для Са-Mg-монтмориллонита — щелочная, а для Mg-монтмориллонита — слабощелочная и нейтральная).

Для монтмориллонитов характерно наличие щелочноземельных металлов; общая формула, учитывающая их содержание, такова:

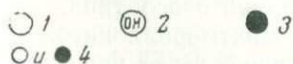
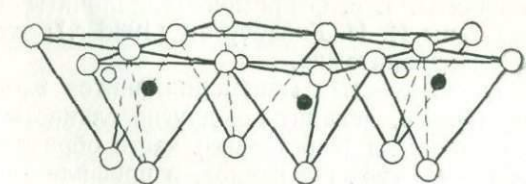
$m[(Mg, Ca)_3[Si_4O_{10}][OH]_2] \cdot p[(Al, Fe)_2[Si_4O_{10}][OH]_2] \cdot nH_2O$,
где отношение $m : p$ обычно 0,8—0,9.

Согласно Гофманну, Энделлу, Вилму, Маршаллу и Хендриксу, монтмориллонит состоит из трехсеточных структурных элементов, а именно — из двух наружных кремнекислород-

ных тетраэдрических сеток и промежуточной алюмокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки. Тетраэдрические и октаэдрические сетки соединены между собой так, что вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки образуют совместно с вершинами слоев гидроксиллов октаэдрической сетки общий слой (фиг. 25 и 26).



Обменные катионы
и H_2O

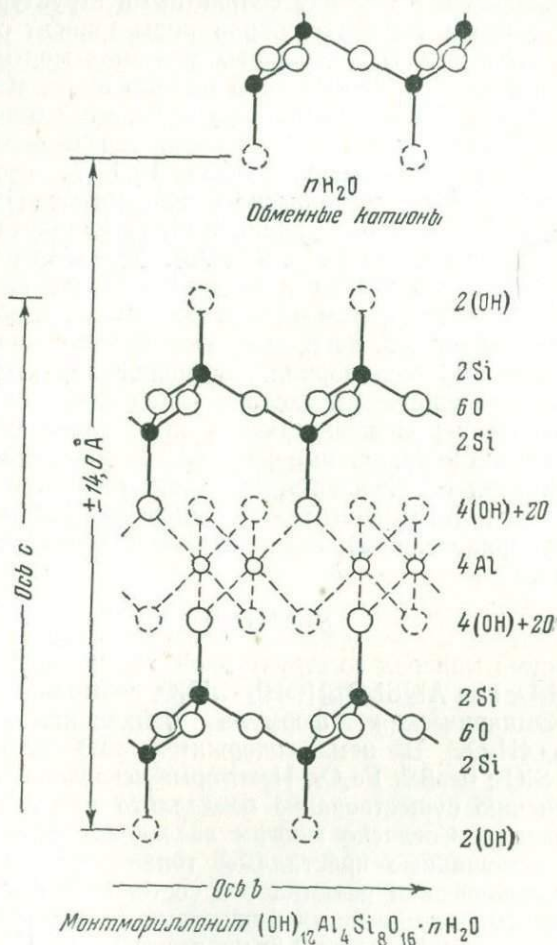


Фиг. 25. Схематическое изображение структуры монтмориллонита. (По Гофманну, Энделлу, Вилму, 1933 г., Маршаллу, 1935 г., и Хендриксу, 1942 г.).

1 — кислород; 2 — гидроксил; 3 — алюминий, железо, магний;
4 — кремний, иногда алюминий

Специфической особенностью структуры монтмориллонита является то, что молекулы воды или другого полярного вещества, например некоторые органические молекулы, могут проникать между структурными слоями, обуславливая растяжение сетки в направлении оси C , перпендикулярно которой слои расположены. Поэтому величина периода C изменяется,

начиная примерно с 9,6 Å, когда полярные молекулы между структурными слоями отсутствуют, до почти полного в некоторых случаях материального разобщения отдельных слоев.



Фиг. 26. Схематическое изображение структуры монтмориллонита. (По Эдельману и Фавейе, 1940 г.)

Согласно Р. Е. Гриму (1956), обменные катионы находятся между силикатными слоями, и межплоскостное расстояние вдоль оси С полностью дегидратированного монтмориллонита в некоторой степени зависит от размера межслоевых катионов: оно тем больше, чем больше катионы. В случае адсорбции

полярных органических молекул между силикатными слоями величина периода C также изменяется в зависимости от размера и геометрии органической молекулы. Толщина водных слоев, расположенных между силикатными структурными слоями, при данном давлении паров воды зависит от природы обменных катионов. В нормальных условиях монтмориллонит с Na^+ в качестве обменного иона обычно имеет между силикатными слоями один слой молекул воды, чему отвечает межплоскостное расстояние в направлении оси C около 12,5 Å. Межплоскостное расстояние, равное 15,5 Å, соответствует монтмориллониту с Ca^{++} , обычно содержащему два слоя молекул воды. Свойства разбухания монтмориллонита являются обратимыми (Грим, 1956, стр. 74—75). Установлено, что толщина водных слоев между последовательными силикатными слоями определяется целым числом молекул, т. е. водный слой имеет толщину одного, двух, трех или четырех молекулярных слоев. Природный монтмориллонит может характеризоваться правильным чередованием водных слоев одной толщины или беспорядочной перемежаемостью водных слоев разной толщины. Согласно Роту, важные физические свойства монтмориллонитовых глин определяются характером чередования слоев молекул воды (постоянным — упорядоченным или изменчивым — неупорядоченным), расположенных между силикатными слоями.

Бейделлит

Глинистый минерал со структурной формулой $\text{Al}_2[\text{Al}_1\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, возможно в переслаивании. Эмпирическая формула бейделлита — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 - 3,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В нем содержится: 20—27,6% Al_2O_3 ; 45—50% SiO_2 ; 0—8% Fe_2O_3 . Некоторые исследователи подвергают сомнению существование бейделлита как самостоятельного минерала. Согласно многим исследователям, скорее, он образует «смешанные кристаллы» тонкослоистого строения, т. е. кристаллическая решетка его состоит из переслаивания пакетов монтмориллонитовых с пакетами (слоями) каолинитовыми. Твердость бейделлита 1,5; уд. вес. 2,2—2,6. Цвет голубой, зеленоватый, белый, желтоватый. Показатели преломления: $N_g=1,531-1,568$, $N_m=1,530-1,564$, $N_p=1,494-1,523$ до 1,548; $N_g-N_p=0,003-0,030$.

Железистый бейделлит, или феррибейделлит, содержит Fe_2O_3 до 18,5% и более (железо изоморфно замещает алюминий); в этом случае $N_g=1,572$, $N_m=1,570$, $N_p=1,523$; $N_g-N_p=0,049$. Показатели преломления повышаются по мере увеличения содержания Fe_2O_3 . У феррибейделлитов и ферримонтмориллонитов Южного Урала (И. И. Гинзбург) N_g-N_p

от 0,004—0,01 до 0,020—0,028, редко до 0,049. Бейделлит, как и все минералы группы монтмориллонита, обладает ясно выраженной способностью к катионному обмену и набухает в воде. Он один из главных минералов отбеливающих глин, в частности бентонитов. Кривая нагревания бейделлита близка к монтмориллонитовой (см. ниже, стр. 114), но отличается заметным или резким экзотермическим эффектом при 860—925° и обычно более низкой температурой второго эндоэффекта (500—600°).

Росс и Хендрикс не отделяют бейделлит от монтмориллонита и соединяют их в одну группу. Согласно И. И. Гинзбургу, термин «бейделлит» должен быть оставлен для минералов монтмориллонитовой группы с отношением $Al_2O_3 : SiO_2$ от 1 : 3,1 до 1 : 3,5—3,75; минералы с отношением 1 : 3,75—1 : 4 и ниже следует именовать монтмориллонитом; если SiO_2 больше 4, то, по И. И. Гинзбургу, имеется изоморфная смесь монтмориллонита с β -керолитом.

В бейделлитах кремний может быть замещен алюминием (от 1 до 0,75 атома), тогда как в монтмориллонитах это замещение не наблюдается или выражено очень слабо.

По мнению И. И. Гинзбурга, бейделлиты могут быть расчленены на два типа: один с $Al_2O_3 : SiO_2$ около 1 : 3, другой — с $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3,5$ или несколько меньше (до 1 : 3,75). Минералы первого типа часто представлены чисто магниевыми (β -керолит) или магний-алюминиевыми разновидностями, а поэтому слабее набухают и обладают меньшей сорбционной способностью.

Д. П. Сердюченко (1956) классифицирует монтмориллонитовые минералы, исходя из состава тетраэдрических слоев, наиболее устойчивых в их кристаллической решетке, следующим образом: 1) монтмориллониты в узком смысле слова ($Si_{IV} = 4,0—3,8$); 2) бейделлиты ($Si_{IV} = 3,79—3,60$); 3) сапонины ($Si_{IV} = 3,59—3,40$); 4) парагаллуазиты — малокремневые (монтмориллониты (Si_{IV} от 3,39 до 3,14—3,00).

По наблюдениям И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой (1951, стр. 592), при выветривании темноцветных минералов (пироксены, амфиболы, минералы группы эпидота) образуются преимущественно бейделлиты, тогда как при выветривании основных полевых шпатов — монтмориллониты.

Бейделлитовые глины широко распространены, причем нередко в отложениях, заключающих те или иные полезные ископаемые. М. А. Ратеев, вслед за Н. Е. Веденеевой и М. Ф. Викуловой, рекомендует применение органических красителей для быстрого отличия бейделлитовых глин прежде всего от глин монтмориллонитовых. Происхождение бейделлитовых глин морских, часто бескарбонатных отложений

М. Ф. Викулова (1952) и М. А. Ратеев (1954) связывают с переработкой гидрослюдистого материала при диагенезе морских осадков.

Монтмориллонит

Глинистый минерал со структурной формулой: $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$; более общий вид этой формулы, с учетом содержания щелочных земель, таков: $[Al_{1,67}(Mg, Ca)_{0,33}][Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$. Эмпирическая формула — $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$, а с учетом сдержания щелочных земель приближенно $m(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O \cdot 5aq$. Химический состав монтмориллонита колеблется в зависимости от меняющегося содержания воды: 11—22% Al_2O_3 ; 48—56% SiO_2 ; 12—24% H_2O ; 4—9% MgO ; 0,8—3,5% CaO ; 0—5% Fe_2O_3 .

Удельный вес 2,0—2,2. Цвет голубой, зеленоватый, зеленый, белый, желтоватый. Показатели преломления: N_g от 1,502 до 1,522—1,552, N_m от 1,502 до 1,521—1,551, N_p от 1,485 до 1,503—1,533; $N_g - N_p = 0,012 - 0,034$.

Железистые монтмориллониты, или ферримонтмориллониты, отличаются значительным или высоким (более 5%) содержанием Fe_2O_3 (железо изоморфно замещает алюминий), причем увеличение содержания Fe_2O_3 сопровождается повышением показателей преломления: $N_g = 1,565 - 1,610$, $N_m = 1,555 - 1,600$, $N_p = 1,543 - 1,589$; $N_g - N_p \approx 0,02 - 0,03$.

Весьма характерны для монтмориллонита (в глинах) явления сильного набухания от влаги и обмена основаниями. Монтмориллонит представляет собой главнейший минерал отбеливающих глин.

Собственно монтмориллониты (или глиноземистые) в прозрачных шлифах, как обладающие обычно показателями преломления ниже канадского бальзама, узнаются при диафрагмировании поля зрения и вообще ослаблении освещения шлифа, по слабо выраженному отрицательному рельефу; соответствующие участки при этом действуют на поляризованный свет. Более точное определение, особенно скрытокристаллических разностей, осуществляется при помощи кривых нагревания, рентгенометрических и электронографических исследований. Собственно монтмориллониты и бейделлиты отличаются друг от друга и от остальных основных групп глинистых минералов также при помощи красителей — спектрофотометрического анализа (Веденеева и Викулова, 1952, 1956).

Кривая нагревания монтмориллонита характеризуется четырьмя эффектами: 1) наибольший по величине эндотермический эффект при 120—200°, отвечающий удалению межпакетной слабо связанной воды; 2) эндотермический эффект при 550—700° или 600—730° («пирофиллитовая» остановка), фик-

сирующий выделение гидроксильной воды; 3) эндотермический эффект при $780-880^{\circ}$, отражающий или распад безводного монтмориллонита, или выделение оставшейся гидроксильной воды; 4) экзотермический эффект при температуре около $950-1000^{\circ}$, обусловленный кристаллизацией шпинели и других минералов, возникающих из продуктов распада монтмориллонита.

Породы, состоящие в основном из монтмориллонита, обладают рядом характерных свойств: значительной гидрофильностью, набухаемостью (увеличиваются в объеме в 8—10 раз), пластичностью, адсорбционной способностью. Щелочные бентониты сильно набухают, тиксотропны, т. е. в изотермических условиях при стоянии переходят из жидкой суспензии в твердый гель, а при размешивании приобретают первоначальную тягучесть. Щелочноземельные бентониты путем обмена оснований легко переходят в щелочные формы, получая их свойства; сами же они набухают слабо или вовсе не набухают.

Монтмориллонитовые глины широко распространены среди осадочных отложений, нередко в комплексах, заключающих полезные ископаемые. Они образуются в бассейнах в условиях щелочной или слабощелочной среды, а в качестве элювиальных образований или делювия ферримонтмориллониты и монтмориллониты могут быть связаны с корой выветривания преимущественно основных или щелочных изверженных пород. Монтмориллонитовые и бейделлитовые глины или монтмориллонитсодержащие породы часто представляют продукты разложения (изменения) вулканических пеплов и туфов. Отдельные виды монтмориллонитовых глин, образовавшиеся в результате разложения пеплов и изученные в определенных районах, получили особые местные названия: бентонит, кил, нальчикины, асканит, гумбрин, гиляби и др.

И. Д. Седлецкий (1939₂) в щелочных (сильнощелочных) условиях, характерных для солонцов и солонцовых почв, получил синтетическим путем минерал, богатый натрием, названный гедройцитом. Синтез продолжался 5—7 лет, причем окончательное образование гедройцита и типичная дебаеграмма (полная кристаллизация) его к последнему сроку оформились. Гедройцит, по И. Д. Седлецкому, имеет формулу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем содержит не только натрий (13,8%), но и калий (7,3%). Для гедройцита были намечены характерные дебаевские кольца, получена кривая нагревания в общем минерала группы монтмориллонита и кривая обезвоживания. Показатель преломления гедройцита $1,483 \pm 0,003$.

По приведенным данным, гедройцит представляет щелочной (преимущественно натриевый) аналог бейделлита; очевидно, имеются такие же аналоги собственно монтмориллонита.

В природных условиях гедройцит в качестве примеси был обнаружен сначала лишь в составе солонцового горизонта содовых солонцов. Он концентрируется здесь в основном во фракции 0,2—2,0 м.

В другой работе И. Д. Седлецкий (1939₃) отмечает, что в почвенном поглощающем комплексе встречается лишь пять элементов (в убывающем порядке): Са, Mg, Н, Na и К. Минералы почвенных коллоидов разделяются в основном на три группы: 1) магнезиальные и кальциевые алюмосиликаты (монтмориллониты и бейделлит); 2) кислые водородные минералы (каолинит, галлуазит и др.); 3) натриевые и кальциевые минералы (гедройцит, серицит).

Как отмечает И. Д. Седлецкий, в подзолистых почвах обменные катионы на 80—96% представлены водородом и лишь 20—4% падает на долю Са и Mg, тогда как в черноземах обменные катионы состоят главным образом из Са и Mg. В солонцах основную роль играет обменный натрий — 50—70% емкости обмена, тогда как 30% приходится на долю Са и Mg.

Магнезиальные силикаты «группы глин»

Водные магнезиальные алюмосиликаты с $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$ и водные магнезиальные силикаты без алюминия. Из этой подгруппы мы рассмотрим лишь палыгорскит и сепиолит.

Палыгорскит (горная кожа, горная пробка, горное дерево и т. п.)

Магнезиальный силикатный минерал, обычно со структурной формулой $MgAl_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O \cdot nH_2O$ или эмпирической — $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$. Соотношение Al и Mg непостоянно: разновидности, богатые Al_2O_3 , с отношением $Al : Mg \geq 1 : 1$, называют палыгорскитом (α , когда $Al > Mg$, и β , когда $Al : Mg = 1 : 1$), тогда как бедные Al_2O_3 разновидности, приближающиеся по составу к сепиолиту, именуются пилолитами (α , когда $Mg : Al = 2 : 1$, и β , когда $Mg : Al = 3 : 1$); наиболее распространены β -палыгорскит. Сингония моноклинная или ромбическая. Твердость палыгорскита 2,0—2,5; уд. вес 2,1—2,3 (увеличивается с повышением содержания MgO и уменьшается с повышением содержания Al_2O_3). Цвет белый, иногда желтовато-белый или серый с желтоватым или буроватым оттенком. Показатели преломления: $N_g = 1,510—1,560$, N_m около 1,51—1,55; $N_g - N_p = 0,015—0,025$. Минерал двуосный, оптически отрицательный; удлинение положительное.

Все разновидности минералов группы палыгорскита и сепиолита характеризуются спутанно-волокнуистым строением, высокой пористостью и вследствие этого легкостью — очень малым объемным весом, поэтому они в сухом состоянии пла-

вают в воде. В горячей серной кислоте разлагаются с выделением скелета SiO_2 . Кривая нагревания палыгорскита показывает три эндотермических и один экзотермический эффекты: 1) первый эндотермический эффект, при $100\text{--}120^\circ$, отвечает выделению адсорбционной воды; 2) второй эндотермический эффект, при $250\text{--}350^\circ$, соответствует удалению цеолитной воды; 3) третий эндотермический эффект, при $400\text{--}500^\circ$, обусловлен выделением гидроксильной воды из решетки минерала; 4) экзотермический эффект при $810\text{--}910^\circ$ обусловлен раскристаллизацией продуктов распада.

Палыгорскиты образуются обычно при выветривании горных пород, относительно богатых MgO . В форме гнезд и неправильных пластообразных залежей известны среди осадочных горных пород. Они неоднократно встречались среди известняков, доломитов, песчано-алеврито-глинистых пород, реже в виде прожилков среди осадочных железных руд, налегающих на серпентиниты, и в самих частично выветрелых серпентинитах; минерал, близкий к α -палыгорскиту, найден в ископаемых и реликтовых пустынных солонцах. Палыгорскиты образуются в более или менее щелочной среде (от щелочной до почти нейтральной).

Сепиолит

Водный силикат магния, одни разновидности которого имеют структурную формулу $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и эмпирическую $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тогда как другие отвечают формуле $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Встречается в виде спутанно-волоконистых масс.

Химические анализы фракции $<0,001$ мм нормально-осадочных сепиолитов, по данным М. А. Ратеева и Д. Д. Котельникова (1956), сведены в табл. 15.

Весьма легкие образования, состоящие из спутанно-волоконистого вещества в смеси с аморфным, именуется морской пенкой. Окристаллизованные (моноклинная сингония) волоконистые разновидности обычно именуется α -сепиолитом, а коллоидальные и микрокристаллические разновидности — β -сепиолитом. Твердость сепиолита $2,0\text{--}2,5\text{--}3,0$; уд. вес около 2. Цвет белый, серовато-белый, желтоватый. Показатели преломления: $N_g=1,520\text{--}1,546$, $N_p=1,496\text{--}1,536$; $N_g\text{--}N_p=0,009\text{--}0,022$; удлинение положительное, погасание прямое; у коллоидных изотропных разновидностей сепиолита $N=1,505\text{--}1,517$.

Сепиолит слагает прожилки, пропластки, линзочки, желваки и находится в рассеянном состоянии среди других пород. В сухом состоянии плотный, в сыром вязкий, восковидный, иногда сметанообразной консистенции.

Для осадочных сепиолитов характерны: $Nm=1,501-1,510$ и относительная бедность водой. Типична кривая нагревания α -сепиолита: первый, наибольший эндотермический эффект, при $110-150^\circ$, отвечает удалению гигроскопической воды, второй,

Таблица 15

Химический состав сепиолитов

Компоненты	Обр. 2312, Красная Поляна	Обр. 644, Мелекес	Обр. 643, Мелекес	Обр. 2180 Лысково
SiO ₂	52,68	53,03	48,53	55,97
Al ₂ O ₃ :	6,19	3,34	3,44	0,20
Fe ₂ O ₃	0,59	1,29	2,78	0,20
FeO	0,48	0,38	0,43	Следы
CaO	—	0,89	—	—
MgO :	20,89	23,43	26,03	24,81
Na ₂ O	1,39	1,44	1,61	—
K ₂ O	0,82	—	—	—
H ₂ O+	6,09	7,01	6,94	8,35
H ₂ O-	10,87	9,14	10,24	10,47
Сумма	100,00	99,95	100,00	100,00

при $350-430^\circ$, — удалению цеолитной воды, третий и четвертый эндотермические эффекты, при $525-620$ и $750-830^\circ$, соответствуют выделению гидроксильной воды и распаду решетки, а экзотермический эффект при $820-860^\circ$ обязан перекристаллизации аморфного вещества и позднее (при 1000°) образованию энстатита из продуктов разрушения решетки. Сепиолит разлагается соляной кислотой с выделением кремнезема:

Сепиолит — продукт поверхностного выветривания (Гинзбург и Рукавишников, 1951), новообразование совместно с опалом, доломитом, магнезитом или, наконец, — хемогенный осадок на дне водоема; образуется в щелочной среде.

Сепиолиты приурочены или к осадочным карбонатным породам (известнякам, доломитам, мергелям), или к основным изверженным и метаморфическим породам. Среди осадочных пород, обычно среди доломитов, сепиолиты образуют отдельные глинистые прослои.

Сепиолит (α -сепиолит и Mg-силикаты типа сепиолита) в осадочных образованиях известен как среди современных осадков и мезо-кайнозойских отложений (например, в нижнем

мелу, келловее, верхнем майкопе и т. д.), так и в верхнем палеозое. По данным М. А. Ратеева и Д. Д. Котельникова (1956, 1957 г.), сепиолит нередко встречается в верхнем и среднем карбоне Русской платформы, образуя отдельные прослои сепиолитовых глин в зоне доломитов. Он отмечен в таких же условиях в алексинских слоях и изредка в тарусских слоях Подмосковского бассейна. Самым низким (пока известным) стратиграфическим уровнем нахождения сепиолита являются, по Д. Д. Котельникову, данково-лебедянские слои Подмосковского бассейна.

По М. А. Ратееву и Д. Д. Котельникову, сепиолиты обычно связаны с доломитами, образуются в условиях хемогенной седиментации и засушливого режима, при окремнении, а Mg-силикаты палыгорскитового типа возникают хемогенно в нормально-морских условиях, при значительном привносе кремнезема.

ВОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ

В эту группу входят аутигенные цеолиты и анальцим, все чаще обнаруживаемые в осадочных породах.

Цеолиты

Водные алюмосиликаты, главным образом Са и Na, затем К, отчасти Ва и Sr. Общая формула цеолитов может быть представлена так: $A_n X_p O_{2j} \cdot nH_2O$, где $X = Si, Al$, а A — щелочные и щелочноземельные металлы; определенных соотношений между содержанием щелочей и кремнезема не наблюдается (Бетехтин, 1950).

Для цеолитов характерно, что при осторожном нагревании их вода может быть постепенно удалена без разрушения кристаллической решетки в целом; затем эта вода может быть вся поглощена обратно или частично заменена при этом молекулами других веществ. Так называемая цеолитная вода отличается от кристаллизационной именно тем, что при нагревании она выделяется постепенно, без скачков при каких-либо определенных температурах. Другое характерное свойство большинства цеолитов, как отмечает А. Г. Бетехтин, заключается в легкости, с которой происходит обмен между катионами, уравнивающими отрицательный заряд каркаса кристаллической решетки, и катионами в окружающем растворе. Это свойство позволяет использовать цеолиты в практике для смягчения жестких вод, т. е. в качестве пермутитов.

Цеолиты образуются при низких давлениях в самые последние низкотемпературные стадии гидротермальных (апомагматических) процессов, а также широко распространены в осадочных образованиях.

Цеолиты осадочного происхождения

Эти цеолиты часто связаны с вулканической деятельностью, являясь продуктами изменения вулканических пеплов на дне бассейнов или туфов, а кроме того, приурочены к осадочным кремнисто-карбонатно-глинистым породам. В современных абиссальных океанических отложениях, именно в красной глубоководной глине и радиоляриевом иле, распространен калиево-кальциевый цеолит — филлипсит со следующей структурной формулой $(K_2, Ca)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4,5H_2O$, который представляет продукт разложения вулканического стекла (пепла).

В осадочных породах встречаются и другие цеолиты, иногда в очень большом количестве: морденит, ломонтит, гейландит, натролит и редко шабазит.

Все осадочные цеолиты обладают показателями преломления, меньшими, чем у канадского бальзама (от 1,46 до 1,53—1,54), и очень низким двупреломлением (от 0,001 до 0,014). Твердость 3,5—5,5; уд. вес 2,0—2,78. Цвет чисто белый или белый с оттенками.

Среди цеолитов выделяют три подгруппы:

I. Подгруппа шабазита:

Шабазит	$(Ca, Na_2)[AlSi_2O_6] \cdot 6H_2O$,	тригональной сингонии,
Ломонтит . . .	$(Ca, Na_2)[AlSi_2O_6] \cdot 4H_2O$,	моноклинной сингонии

II. Подгруппа натролита-томсонита:

Натролит . . .	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$,	ромбической сингонии,
Томсонит . . .	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$	» »
Сколецит . . .	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$,	моноклинной сингонии

III. Подгруппа гейландита и филлипсита:

Гейландит . . .	$(Ca, Na_2)[AlSi_3O_8]_2 \cdot 5H_2O$,	моноклинной сингонии,
Филлипсит . . .	$(K_2, Ca)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4,5H_2O$,	моноклинной сингонии,
Морденит . . .	$(Ca, Na_2, K_2)[Al_2Si_9O_{22}] \cdot 6H_2O$,	моноклинной сингонии

Анальцит — $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в последнее время принято относить не к группе цеолитов, а к группе лейцита.

Рассмотрим подгруппы цеолитов в порядке их распространенности в осадочных отложениях.

Подгруппа гейландита и филлипсита

Морденит — $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) [\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{22}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или
 $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Химический состав натриевого морденита: 66,81% SiO_2 , 12,59% Al_2O_3 , 3,45% CaO , 3,83% Na_2O , 13,32% H_2O . Минерал моноклинной сингонии. Твердость 3—4 (чаще около 4); уд. вес 2,15. Кристаллы таблитчатые и призматические. Цвет белый с желтоватым или розоватым оттенком. Спайность по (100) и (101). Показатели преломления: N_g от 1,473 до 1,482—1,489 и более, N_m от 1,472 до 1,480—1,485, N_p от 1,471 до 1,478—1,483; $N_g - N_p = 0,002 - 0,005$; оптически положительный или отрицательный. Известен среди базальтов (в миндалинах) и среди осадочных пород, в которых преобладают кальциево-натриевые разновидности $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{22}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В последние годы (1945—1955) Н. В. Ренгартен, Г. В. Гвахария, Г. И. Бушинский, В. С. Васильев и другие исследователи установили широкое распространение морденита в осадочных породах СССР, а именно, в меле, мелоподобных и других мергелях, опоках, глинах, песках, песчаниках и отчасти в фосфоритах мезозойского и третичного возраста. Показатель преломления осадочного морденита обычно от 1,480 до 1,487—1,489, при очень слабом двупреломлении, иногда отсутствии его; минерал часто встречается в очень мелких призмах ($\leq 0,01$ мм), иногда игловидно вытянутых. Некоторые авторы ранее принимали, по-видимому, морденит осадочных отложений за аутигенные полевые шпаты.

Осадочный морденит обычно приурочен к морским отложениям (за исключением случаев, когда на них развивается элювий) и является минералом диагенетическим и эпигенетическим; встречается совместно с глаукоцитом, часто с опалом, иногда с халцедоном, фосфатными минералами, монтмориллонитом, кальцитом, FeS_2 , шабазитом (?) и гидрослюдами.

Филлипсит — $(\text{K}_2, \text{Ca}) [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

Химический состав: 44—48% SiO_2 ; 22—24% Al_2O_3 ; 4—11% K_2O ; 3—8% CaO ; 15—17% H_2O ; содержится также Na_2O (иногда до 6%).

Сингония моноклиная. Твердость — 4,0—4,5; уд. вес 2,2; форма кристаллов столбчатая, но обычно — двойники. Бесцветный или белый с сероватым, желтоватым и красноватым оттенками. Спайность по (001) и (010). Показатели преломления: $N_g=1,500-1,503$, $N_m=1,497-1,500$, $N_p=1,493-1,498$; N_g-N_p около 0,005; оптически положительный; угол погасания $cN_g=10-30^\circ$.

Филлипсит образует характерной формы двойники или четверники, иногда крестообразные. В соляной кислоте растворяется с выделением студневидного или хлопьевидного кремнезема. Как отмечалось выше, филлипсит распространен в современных глубоководных красной океанической глине и радиоляриевом иле, где представляет продукт изменения вулканического стекла, и в пустотах различных эффузивов (в миндалинах и секрциях).

Десмин (стильбит) — $(Na_2, Ca) [Al_2Si_6O_{16}] \cdot 6H_2O$

Минерал моноклиной сингонии. Твердость 3,5; уд. вес 2,09—2,20. Цвет белый с желтоватым или красноватым оттенком. Спайность по (010) и (100). Показатели преломления: $N_g=1,500$, $N_m=1,498$, $N_p=1,493$; $N_g-N_p=0,007$; двусный, отрицательный. Угол погасания $cN_p=5^\circ$. Встречается в виде двойников (нередко четверников, иногда крестообразных) или в виде снопообразной формы агрегатов из сложных двойниковых кристаллов. В соляной кислоте разлагается. Десмин (стильбит) встречается в пустотах и трещинах эффузивов, а также известен в гидротермальных рудных жилах и в нормально-осадочных песчаниках (Ермолова, 1953, 1956).

Образовавшийся при диагенезе осадков эпистильбит (эпидесмин) описан из аналцимовых осадочных пород карбона Тувы (Бурянова, 1954). Минерал ромбической сингонии, по составу тождественный десмину: $N_g \cong 1,517$, $N_p \cong 1,506$; $N_g-N_p \cong 0,011$; оптический знак положительный; $cN_g=9-10^\circ$.

Гейландит — $(Ca, Na_2) [AlSi_3O_8]_2 \cdot 5H_2O$

Цеолит моноклиной сингонии. Твердость 3,5—4; уд. вес 2,18—2,22. Кристаллы таблитчатого облика. Белый или бесцветный, реже желтый. Показатели преломления: $N_g=1,496-1,505$; $N_p=1,488-1,498$; $N_g-N_p=0,007-0,008$; оптически положительный. Находится в одиночных кристаллах или в листоватых массах с параллельным срастанием пластинок. В соляной кислоте легко разлагается, выделяя студенистый кремнезем.

Известен в пустотах (миндалинах) эффузивных пород,

в рудных жилах и как аутигенный минерал осадочных пород, например песчаников [Джилберт и Мак-Эндрюс (Gilbert а. McAndrews), 1948; Коссовская, 1954]. Образуется при процессах диагенеза и эпигенеза в результате изменения терригенного материала песчаных осадочных отложений.

Подгруппа шабазита

Ломонтит — $(Ca, Na_2) [AlSi_2O_6] \cdot 4H_2O$

Формула приближенная.

Минерал моноклинной сингонии. Твердость 3—4; уд. вес 2,23—2,41. Кристаллы призматического или изометрического облика. Белого цвета с различными оттенками или бесцветный, иногда кирпично-красный от тонких включений гематита. Спайность по трем направлениям: (010), (110) и (100). Показатели преломления: $N_g = 1,510—1,529$; $N_p = 1,499—1,514$; $N_g - N_p = 0,011—0,016$, обычно 0,012; оптически отрицательный. Погасание косое: $cN_g = 20—40^\circ$. Находится в виде кристаллов, агрегатов их или в составе цемента песчаников. В соляной кислоте разлагается, выделяя студенистый кремнезем.

Известен в пустотах эффузивных пород, рудных месторождениях и в значительном количестве в цементе песчаников. Ломонтит описан Н. В. Ренгартен (1950) в нижней юре Северного Кавказа и Е. З. Бурьяновой (1954, 1956) из осадочных пород нижнего карбона и песчаников среднего девона Тувы, а также А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым (1956) из мезозоя Якутии.

Н. В. Ренгартен принимает ломонтит за первичный компонент изученных осадочных пород; она установила следующую последовательность образования аутигенных минералов в железистых песчаниках нижней юры: ломонтит — хлорит — анальцит.

Е. З. Бурьянова считает, что ломонтит цемента среднедевонских песчаников Тувы образовался путем кристаллизации алюмокремневого геля, поглотившего при раннем диагенезе Ca^{2+} и Na^{1+} . Цемент этих песчаников состоит из неправильно перемежающихся участков кальцита и ломонтита.

А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым ломонтит описан как продукт эпигенеза в аркозовых песчаниках мезозоя Якутии.

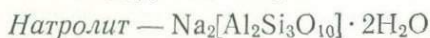
Шабазит — $(Ca, Na_2) [AlSi_2O_6] \cdot 6H_2O$

Минерал группы цеолитов тригональной сингонии. Твердость 4—5; уд. вес 2,08—2,16. Кристаллы ромбоэдрического, близкого к кубическому облика. Цвет белый с красноватым

или буроватым оттенком; иногда бесцветный. Ясная спайность по ромбоэдру. Показатели преломления: N_e (или N_g) = 1,480—1,490, N_o (или N_p) от 1,474—1,478 до 1,485; N_e-N_o (или N_g-N_p) от 0,002 до 0,005—0,014; одноосный (чаще положительный) или двуосный (положительный или отрицательный) с $2V$ до 32° . Находится в друзах, корочках, секрциях и плотных агрегатах. В соляной кислоте разлагается с выделением кремнезема.

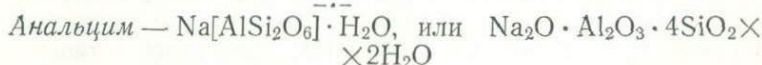
Часто встречается в составе минералов эффузивных пород, найден в ископаемых раковинах моллюсков (Исландия) и цементе песчаников, в продуктах эпигенеза и выветривания бокситов, а иногда в фосфоритах (Бушинский, 1954).

Подгруппа натролита



Цеолит ромбической сингонии. Твердость 5,0—5,5; уд. вес 2,2—2,5. Кристаллы столбчатые. Белого цвета с желтоватым, зеленоватым и красноватым оттенками или бесцветный. Спайность по (110). Показатели преломления: $N_g=1,485-1,493$, $N_m=1,476-1,482$, $N_p=1,473-1,480$; $N_g-N_p=0,011-0,013$; оптически положительный с ясным отрицательным рельефом. Чаще находится в виде радиально-лучистых агрегатов, нормально-волокнистых корок, в форме сферолитов и волокнистых масс. В соляной кислоте легко разлагается.

Встречается в минералах и жеодах эффузивных пород, как позднегидротермальный в некоторых пегматитах и в небольшом количестве в осадочных породах — песчаниках и других.



Сингония кубическая. Твердость его 5,0—5,5; уд. вес 2,2—2,3. Бесцветный или белый с сероватым, зеленоватым или красноватым оттенком. Анальцим обычно изотропен, с N около 1,487, но может быть двуосным, отрицательным, с $N_g=1,487$ и $N_g-N_p=0,001$; вообще N может колебаться от 1,489 до 1,478. Обнаруживает слабое дупреломление в свободных кристаллах, что связано, вероятно, с потерей воды.

Анальцим характеризуется весьма низким светопреломлением, оптической изотропностью при кристаллическом строении, реже обнаруживает очень слабое дупреломление. От вулканического стекла легко отличается своим низким показателем преломления даже при отсутствии кристаллографических ограничений; наоборот, анальцим обладает большим свето-

преломлением, чем опал. В соляной кислоте желатинирует (разлагается) с возникновением в воде осадка иловатого кремнезема.

Ранее анальцит был известен как продукт низкотемпературной гидротермальной деятельности, возникающий при поствулканических процессах, при температуре часто ниже 100° . В настоящее время широко известен также аутигенный анальцит осадочного происхождения, образующийся при экзогенных процессах: путем изменения вулканического стекла на дне бассейна или при циркуляции вод в породах, в илах — при совместном осаждении гидрогелей SiO_2 и Al_2O_3 с абсорбцией ионов Na, в результате выделения из циркулирующих растворов при эпигенезе и, наконец, в связи с почвообразованием.

Анальцит описан Вл. Малышек (1936) в песках красной толщ на территории Нефтедага и в породах продуктивной нефтеносной толщ Апшеронского полуострова, П. П. Авдусиным (1938) — в юрских отложениях Урало-Эмбенской области в виде кристаллов и цементирующей массы песчаников, Н. В. Ренгартен — в песчаниках казанского яруса Кировской области (1940) и нижней юре Северного Кавказа (1950). На территории Грузии анальцит установлен Г. С. Дзодендзе (1943), Г. В. Гвахария (1951), Е. П. Ермольевой (1952). Кроме того, анальцит описан А. М. Болдыревой (1953) и другими исследователями.

АУТИГЕННЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Полевые шпаты — одни из наиболее распространенных породообразующих минералов изверженных и метаморфических пород, а также одни из наиболее распространенных аллотигенных (обломочных) породообразующих компонентов осадочных пород. Они неоднократно описывались в литературе.

Аутигенные полевые шпаты в осадочных породах встречаются далеко не всюду и обычно в небольших количествах, но иногда имеют широкое распространение. Наиболее часто в осадочных породах (песчаниках, доломитах и известняках) наблюдаются аутигенные альбит, микроклин, ортоклаз и затем кислые плагиоклазы.

Полевые шпаты по химическому составу представляют собой изоморфные смеси следующие алюмокремневых солей калия, натрия и кальция: KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 2,5—2,7 (для редких бариевых полевых шпатов — 3,4). Кристаллизуются в моноклинной и триклинной сингониях.

Полевые шпаты делятся на три подгруппы: 1) плагиоклазы, или натриево-известковые полевые шпаты; 2) щелочные (кали-натриевые) полевые шпаты — группа ортоклаза и микроклина; 3) редко встречающиеся кали-бариевые полевые шпаты, представляющие изоморфные смеси молекул ортоклаза ($KAlSi_3O_8$) и цельзиана ($BaAl_2Si_2O_8$).

Плагиоклазы

Минералы из группы полевых шпатов, представляющие собой изоморфные смеси молекул альбита (Ab) — $NaAlSi_3O_8$ и анортита (An) — $CaAl_2Si_2O_8$. Кристаллизуются в триклинной сингонии. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 2,61—2,77. Кристаллы таблитчатые и таблитчато-призматические.

Согласно классификации Чермака, состав молекул основных видов плагиоклазов может быть представлен следующим образом:

Альбит	Ab_1An_0 — Ab_6An_1
Олигоклаз	Ab_6An_1 — Ab_3An_1
Андезин	Ab_3An_1 — Ab_1An_1
Лабрадор	Ab_1An_1 — Ab_1An_3
Битовнит	Ab_1An_3 — Ab_1An_6
Анортит	Ab_1An_6 — Ab_0An_1

Однако более удобна классификация плагиоклазов, основанная на процентном содержании анортита (An) в изоморфной смеси:

Альбит	(0—10 An)
Олигоклаз	(10—30 An)
Андезин	(30—50 An)
Лабрадор	(50—70 An)
Битовнит	(70—90 An)
Анортит	(90—100 An)

Промежуточные виды можно называть: альбит-олигоклаз, олигоклаз-андезин и т. п. Плагиоклазы обозначают также номерами (например, № 45) — по числу молекул анортита на 100 молекул плагиоклаза. Удельный вес возрастает от альбита (2,61) к анортиту (2,77); в том же направлении возрастают показатели преломления. Для альбита $n_g=1,536$ —1,539, $n_m=1,529$ —1,533, $n_p=1,525$ —1,529; $n_g-n_p=0,010$ —0,011; для анортита $n_g=1,588$, $n_m=1,583$, $n_p=1,575$; $n_g-n_p=0,013$. Косое погасание изменяется в зернах по (001) от 4° у альбита

до 37° у анортита, а в зернах по (010) — от 18° у альбита до 36° у анортита. Весьма характерно для плагиоклазов параллельно-полосчатое полисинтетическое двойниковое строение по альбитовому закону (когда четные полоски погасают, нечетные кажутся светлыми, и наоборот). Иногда присоединяется полосчатость в перпендикулярном направлении по периклиновому закону, отчего может возникнуть решетчатая структура, отличающаяся от таковой микроклина ограничением прямыми или почти прямыми линиями. Существенно, что у альбита и олигоклаза показатели преломления ниже, чем у канадского балъзама, а у других плагиоклазов — выше.

В осадочных отложениях плагиоклазы находятся как в виде обломочных зерен (обычно более или менее загрязненных продуктами поверхностного выветривания), так и в виде новообразований (особенно альбит и олигоклаз).

Альбит — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Альбит представляет крайний член ряда плагиоклазов, в нем содержание анортитовой молекулы от 0 до 10%. Химический состав альбита № 0: 10,79% Na_2O ; 19,40% Al_2O_3 ; 68,81% SiO_2 .

Минерал триклинной сингонии. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 2,61—2,63. Цвет чаще всего белый.

Для чистого альбита показатели преломления: $N_g = 1,536$, $N_m = 1,529$, $N_p = 1,525$; $N_g - N_p = 0,011$; двуосный, положительный. Для альбита № 5: $N_g = 1,539$, $N_m = 1,532$, $N_p = 1,529$; $N_g - N_p = 0,010$.

Альбит встречается лишь в кислых магматических породах, затем в пегматитах, а особенно часто в кристаллических сланцах, представляющих продукты регионального метаморфизма; возникает вместе с другими плагиоклазами в зонах контактного метаморфизма. Альбит известен в качестве аутигенного минерала осадочных пород.

Олигоклаз

Представляет изоморфную смесь из 90—70% альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и 10—30% анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), или Ab_6An_1 — $-\text{Ab}_3\text{An}_1$; кристаллизуется в триклинной сингонии.

Для олигоклаза № 15 показатели преломления: $N_g = 1,544$, $N_m = 1,540$, $N_p = 1,536$; $N_g - N_p = 0,008$. Для олигоклаза № 20 удельный вес 2,64; показатели преломления: $N_g = 1,546$, $N_m = 1,543$, $N_p = 1,539$; $N_g - N_p = 0,0075$; двуосный, отрицательный. Показатели преломления олигоклаза № 25: $N_g = 1,549$, $N_m = 1,546$, $N_p = 1,542$; $N_g - N_p = 0,007$. Таким образом, с повышением процентного содержания анортита постепенно увеличи-

ваются все показатели преломления. Переходные к альбиту виды олигоклаза можно именовать альбит-олигоклазом, а переходные к андезину — олигоклаз-андезином.

Андезин

Плагиоклаз, состоящий на 70—50% из альбитовых молекул ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), и на 30—50% из анортитовых молекул ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Триклинной сингонии. Андезин № 40 обладает удельным весом 2,68 и имеет следующие показатели преломления: $N_g=1,557$, $N_m=1,553$, $N_p=1,550$; $N_g-N_p=0,007$; двуосный, положительный. Обычный полевой шпат средних или нейтральных изверженных пород.

Лабрадор

Плагиоклаз, состоящий из 50—70% анортитовых молекул ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и 50—30% альбитовых молекул ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); триклинной сингонии. Для лабрадора № 52 удельный вес 2,69 и показатели преломления: $N_g=1,563$, $N_m=1,558$, $N_p=1,555$; $N_g-N_p=0,008$; двуосный, положительный. Для лабрадора № 65: $N_g=1,570$, $N_m=1,565$, $N_p=1,561$; $N_g-N_p=0,009$.

Битовнит

Минерал из подгруппы плагиоклазов, представляющий изоморфную смесь из 70—90% молекул анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и 30—10% молекул альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); триклинной сингонии. Битовнит № 75 имеет удельный вес 2,73 и следующие показатели преломления: $N_g=1,574$, $N_m=1,570$, $N_p=1,565$; $N_g-N_p=0,009$; двуосный, отрицательный. Для битовнита № 85 имеем: $N_g=1,578$, $N_m=1,574$, $N_p=1,568$; $N_g-N_p=0,010$. Обычный минерал основных изверженных пород.

Анортит

Минерал из подгруппы плагиоклазов, состоящий из 90—100% анортитовых молекул ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и из 10—0% альбитовых молекул ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); триклинной сингонии. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 2,74—2,76. Цвет белый, сероватый, красноватый. Для анортита № 95 имеем: $N_g=1,585$, $N_m=1,580$, $N_p=1,573$; $N_g-N_p=0,012$. Показатели преломления чистого анортита: $N_g=1,588$, $N_m=1,583$, $N_p=1,575$; $N_g-N_p=0,013$; двуосный, отрицательный. Обычный минерал основных изверженных пород. Имеются единичные указания на наличие аутигенного анортита в осадочных породах.

Кали-натриевые полевые шпаты

Помимо чисто калиевых разновидностей — ортоклаза, микроклина и санидина¹, существуют их натрийсодержащие разновидности.

Ортоклаз — $K[AlSi_3O_8]$, или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Минерал моноклинной сингонии. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 2,5—2,6. Кристаллы обычно призматические. Показатели преломления: $N_g = 1,526$ (вообще 1,525—1,527), $N_m = 1,524$ (вообще 1,523—1,525), $N_p = 1,519$ (вообще 1,518—1,520); $N_g - N_p = 0,007$; двуосный, отрицательный; $(-)$ $2V = 60-80^\circ$. Пластинки (001) обнаруживают прямое погасание, пластинки (010) дают угол погасания 5° .

Ортоклаз широко распространен в кислых, частично и в средних изверженных породах, при этом чаще присутствует в палеотипных кислых эффузивах; встречается в пегматитовых жилах реже, чем микроклин. В осадочных породах находится в виде обломочных зерен и в качестве аутигенного минерала.

Микроклин — $K[AlSi_3O_8]$, или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

По составу тождествен низкотемпературному ортоклазу и высокотемпературному санидину, отличаясь от этих моноклинных калиевых полевых шпатов принадлежностью к триклинной сингонии. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 2,54—2,57. Облик кристаллов обычно призматический. Показатели преломления: $N_g = 1,527$ (вообще 1,525—1,530), $N_m = 1,525$ (вообще 1,523—1,526), $N_p = 1,520$ (вообще 1,518—1,522); $N_g - N_p = 0,007-0,008$; двуосный, отрицательный; $(-)$ $2V$ около 83° . Показатели преломления и двупреломление микроклина одинаковы с таковыми ортоклаза, от которого он большей частью [пластинки (001) с косым погасанием по отношению к следу спайности (010), равным 16°] легко отличим в скрещенных николях по характерному решетчатому строению.

Микроклин распространен в интрузивных кислых и щелочных породах (гранитах, гранодиоритах, сиенитах и др.). Он является также главным минералом пегматитовых жил и присутствует в некоторых метаморфических породах. В осадочные отложения попадает в результате разрушения главным образом кислых магматических и метаморфических пород. Микроклин известен в осадочных породах также в качестве аутигенного минерала: в девонских песках р. Ловать, в девонских

¹ Высокотемпературные санидин и натронсанидин мы не рассматриваем (у санидина $2V$ малый).

песчаниках Тимана, в доломитах окрестностей г. Повенец, в ракушниковых известняках триаса Эльзаса и Лотарингии.

Анортоклаз — (K, Na) $[AlSi_3O_8]$

В анортоклазе содержание K_2O превышает содержание Na_2O ; часто содержит примесь CaO (изредка до нескольких процентов). Анортоклаз кристаллизуется в триклинной сингонии, причем обладает умеренным или малым углом оптических осей. Удельный вес 2,56—2,60. Показатели преломления калиевого анортоклаза, т. е. богатого калием: $N_g=1,5275$, $N_m=1,524$, $N_p=1,520$; $N_g - N_p=0,007-0,008$. Для натриевого анортоклаза, содержащего значительную примесь $NaAlSi_3O_8$, имеем: $N_g=1,529-1,530$, $N_m=1,528-1,529$, N_p около 1,523; $N_g - N_p=0,006-0,007$. Анортоклазы двуосные, оптически отрицательные; $2V$ от (-40°) до (-60°) .

Наблюдается в лавах и вообще в магматических породах, богатых натрием. В осадочных породах встречается изредка, как в обломочных зернах, так и в виде новообразований.

* * *

Микроклин обычно отличается от ортоклаза (в соответствующих сечениях) по своему решетчатому строению, но нельзя забывать частое нахождение в горных породах нерешетчатого микроклина. Плаггиоклазы определяются: сравнением их показателей преломления с показателями кварца, по углам погасания на плоскостях спайности, по углам угасания в разрезе, перпендикулярном одновременно плоскостям (010) и (001); этот разрез обладает симметричным погасанием относительно двойникового шва и в нем четко видна почти перпендикулярная к двойниковому шву спайность по (001). (Желательна проверка перпендикулярности шлифа к спайности). Точная диагностика калиевых и других полевых шпатов, особенно плаггиоклазов, как изверженных, так и осадочных пород (в которых они могут быть и аутигенными и обломочными), лучше всего осуществляется с помощью федоровского метода.

Необходимо отметить, что ранее некоторые авторы, по-видимому, принимали морденит (цеолит) осадочных отложений (мела и других пород) за аутигенные полевые шпаты. Кроме того, нельзя, конечно, считать аутигенными идиоморфные полевые шпаты, находимые в составе туфов, некоторых туфогенных песчаников и других пород с примесью леплового материала. Наконец, часть вторичных полевых шпатов возникает в осадочных породах уже на стадии начального (глубинного регионального) метаморфизма.

О. М. Аншелес и В. Б. Татарский (1931) описали явление регенерации полевых шпатов в девонских песках р. Ловать

(Ленинградская обл.). Они установили, что около 65% зерен полевых шпатов состоят из внутреннего обломочного замутненного ядра, сложенного микроклином или ортоклазом, и внешней прозрачной зоны с отчетливо выраженной огранкой, сложенной также микроклином или ортоклазом.

Аутигенные щелочные полевые шпаты в песчаниках олигоцен и миоцена Грузии описаны Е. П. Ермоловой (1952, 1956). А. И. Лебедева (1956) при изучении кембрийских песков и песчаников Ленинградской области и Эстонской ССР выявила широкое развитие явлений новообразования полевых шпатов. Изученные пески и песчаники — нередко железистые, причем цемент в песчаниках представлен кальцитом и доломитом. Полевые шпаты в песках здесь составляют обычно 5—16%, а кварц — 83—95%; содержатся также слюда, карбонаты, глаукоцит и гипс. Полевые шпаты представлены ортоклазом, затем микроклином и реже кислым плагиоклазом, причем большинство зерен ограненные — регенерированные. А. И. Лебедева различает четыре разновидности регенерированного полевого шпата: 1) хорошо ограненные кристаллы ортоклаза с шестиугольным контуром; 2) каемки вторичного полевого шпата (ортоклаза, реже — альбита) вокруг кластических зерен ортоклаза; 3) каемки вторичного полевого шпата (то ортоклаза, то кислого плагиоклаза) вокруг кластических зерен микроклина; 4) каемки полевого шпата (ортоклаза) вокруг кластических зерен плагиоклаза (альбита). По А. И. Лебедевой, процесс новообразования полевых шпатов в кембрийских песках происходил в условиях, весьма далеких от метаморфизма и свойственных поверхностным частям стратисферы.

Полевые шпаты, обнаруженные в известняках, частично имеют, вероятно, гидротермальное происхождение. В. П. Батурин (1928) для известняков Военно-Грузинской дороги показал связь альбитизации с вторичным окремнением (окварцеванием) и, по-видимому, гидротермальную их природу. Находки вторичных полевых шпатов в киевском мелу (Чирвинский, 1916) вызывают сомнение, как отмечал еще В. П. Батурий, ибо полевые шпаты различались здесь исключительно по углам погасания. Г. И. Бушинский (1950, 1954), установивший широкое развитие в меловых отложениях Центральной черноземной области, Украинской ССР и других областей морденита и отсутствие здесь аутигенных «полевых шпатов», описанных из пишущего мела П. А. Земятченским (1916) и В. Н. Чирвинским (1916), указывает, что предыдущие авторы принимали здесь морденит то за полевые шпаты, то за опал. Приведенные указания не опровергают, однако, возможности нахождения и аутигенных полевых шпатов в породах мелового возраста.

Следует отметить также работу П. А. Борисова (1909), описавшего кристаллы полевых шпатов и слюды в протерозойских доломитах; происхождение этих минералов, по видимому, связано здесь с сильным региональным метаморфизмом.

Таким образом, в поверхностных частях литосферы происходит не только широко распространенный процесс выветривания полевых шпатов, но и, при некоторых условиях, обратный процесс — их новообразование. Как подчеркивает Л. В. Пустовалов (1956₂), вторичные полевые шпаты пользуются достаточно широким развитием в осадочных породах ряда районов.

ОСАДОЧНЫЕ СИЛИКАТЫ МЕДИ

Хризоколла — $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где n около 2)

Сингония этого водного силиката меди не установлена, и обычно хризоколла является типичным коллоидным образованием. Химический состав ее изменчив, а поэтому, помимо собственно хризоколлы с приведенной выше формулой, выделяют: а) асперолит — богатую водой разновидность, содержащую около $3\text{H}_2\text{O}$; б) бисбиит — бедную водой разновидность, с одной молекулой H_2O ; в) пиларит — сульфоземистую разновидность (до 17% Al_2O_3). Кроме того, существуют разновидности, содержащие до 7% Fe_2O_3 или до 7—9% P_2O_5 .

Твердость хризоколлы около 2, а иногда до 4, минерал хрупок; уд. вес 2,0—2,3. Цвет голубой, голубовато-зеленый или синий; при наличии примеси гидроокислов железа — бурый, иногда черный (от других примесей). У обычных разновидностей (без окрашивающих примесей) черта зеленовато-белая. Находится хризоколла в опаловидных массах, в виде корочек с натечной (иногда пузырчатой) поверхностью, т. е. коллоидных образований, и в виде землистых рыхлых масс. Некоторые разновидности в тонких прозрачных шлифах обнаруживают тонкокристаллическое строение, которое А. Г. Бетехтин (1950) рассматривает как оптическую анизотропию, обусловленную явлениями натяжения в коллоидном минерале. Для таких разновидностей приводятся различные показатели преломления: N_m —1,46 или 1,58—1,60 (при N_g — N_p от 0,02 до 0,08). Нахождение многочисленных нормально-волокнистых корочек в песчаниках (см. стр. 133) позволяет считать, что в этих случаях мы имеем дело с кристаллическим минералом неустановленной сингонии (оптически двусосным).

Ф. В. Чухров и Ф. Я. Аносов показали, что хризоколла со всеми ее разновидностями может рассматриваться как

медный монтмориллонит со следующей общей формулой: $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Al}_y\text{Si}_{4-y})\text{O}_9\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эта точка зрения обосновывается рядом фактов: а) сходством дебаеграммы; б) аналогичной оптикой (все они — двуосные, отрицательные), в) абсорбционным характером воды, а также части магния и кальция, г) нахождением минералов промежуточного состава, д) чешуйчатым строением зерен.

Помимо окраски, коллоидного строения и невысокой твердости, для хризоколлы характерны: 1) потеря части воды уже при нагревании до 110° ; 2) окрашивание пламени паяльной трубки в зеленый цвет; 3) разложение в кислотах с выделением порошковидного кремнезема.

Хризоколла представляет типичный гипергенный минерал, особенно характерный для зон окисления медных месторождений, расположенных преимущественно в районах с сухим и жарким климатом. Хризоколла находится вместе с различными кислородными соединениями меди, причем образуется она из растворов с нейтральной реакцией среды.

Л. М. Миропольский при исследовании пермских осадочных медных руд Татарской АССР (1938, стр. 96) отмечал, что хризоколла играет здесь «чрезвычайно заметную роль» среди других медных соединений и что она обнаружена им в целом ряде месторождений. Преобладают выделения хризоколлы в виде тонковолокнистых агрегатов с параллельно-волоконным строением, которые покрывают с поверхности (корочками) кластические зерна песчаников. Кроме того, Л. М. Миропольский отмечает нахождение хризоколлы тонковолокнистой структуры в одних случаях с радиально-волоконным, а в других — со спутанно-волоконным сложением. Он приводит следующие оптические свойства волоконца хризоколлы: положительный характер удлинения, прямое погасание, $N_g = 1,599$, $N_m = 1,596$, $N_p = 1,583$ (?); $N_g - N_p = 0,020$; слабый плеохроизм (от яблочно-зеленого до почти бесцветного). Л. М. Миропольский рассматривает хризоколлу как гипергенный минерал, выделяющийся в полостях, иногда на малахите, замещающий цемент песчаников и часто образующий корочки, последовательно перемежающиеся с корочками малахита.

Ф. В. Чухров и Д. Г. Сапожников, различая в Джезказгане сульфидные и окисленные песчаниковые медные руды, указывают, что хризоколла является весьма распространенным минералом окисленных медных руд (Сапожников, 1948, стр. 90). По данным Ф. В. Чухрова, хризоколла наблюдается здесь и в цементе песчаника и в полостях. Он связывает образование хризоколлы с высоким содержанием в песчаниках полевых шпатов, дающих при выветривании свободный легкорастворимый кремнезем.

IV. ГРУППА ОКИСЛОВ И ГИДРООКИСЛОВ

Здесь мы рассмотрим, помимо ранее охарактеризованной группы кремнезема (см. стр. 34—40), окислы титана, окислы и гидроокислы железа, гидроокислы алюминия и магнезия, окислы и гидроокислы марганца, окислы меди.

АУТИГЕННЫЕ ОСАДОЧНЫЕ ОКИСЛЫ ТИТАНА

Окислы титана в виде крайне тонкозернистого рутила и анатаза возникают в поверхностных частях земной коры за счет ильменита изверженных, метаморфических и осадочных пород; эти продукты изменения ильменита обычно описываются в литературе как лейкоксен. Последний может образовываться также в результате гидротермального изменения титаносодержащих минералов (ильменита и сфена) изверженных пород.

Ильменит (титанистый железняк) — FeTiO_3 , или $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$

Рудный непрозрачный минерал. Химический состав его: 36,8% Fe и 31,6% Ti. Кристаллизуется в тригональной сингонии. Твердость 5—6; уд. вес 4,5—5,0; слабо магнитен. Цвет железно-черный или стально-серый, черта обычно черная, блеск полуметаллический. Находится в осадочных породах в виде обломочных зерен, часто превращенных в той или иной степени в лейкоксен (чрезвычайно тонкозернистые рутил и анатаз), реже дает явные новообразования анатаза и рутила.

Рутил — TiO_2

Химический состав рутила: Ti — 60%; O — 40%. Минерал тетрагональной сингонии. Твердость 6,0—6,5; уд. вес 4,2—4,3. Зерна (аутигенные) призматические, столбчатые до игольчатых. Цвет темно-желтый, бурый, красновато-бурый и красный. Показатели преломления очень высокие: $n_e = 2,903$, $n_o = 2,616$; $n_e - n_o = 0,287$; одноосный, положительный; удлинение положительное; красные и бурые разновидности обычно слабоплеохроичны; погасание прямое.

Для рутила характерны: тетрагональные кристаллы призматического облика, иногда коленчатые двойники; очень высокие показатели преломления, определяющие резкий рельеф зерен; высокое двупреломление и другие оптические свойства. В частности, весьма высокое двупреломление определяет то, что зерна рутила не меняют своей окраски при скрещенных николях. В кислотах не растворяется.

В осадочных отложениях рутил обычно обломочный, но часто образуется на месте при разложении ильменита и, реже, других титансодержащих минералов, а иногда встречается и в месторождениях бокситов.

Анаказ — TiO_2

Минерал квадратной, или тетрагональной сингонии. Твердость 5,5—6,0; уд. вес 3,80—3,95. Цвет бурый, желтый, иногда черный. Показатели преломления очень высокие: $N_o=2,550$ — $2,562$, $N_e=2,488$ — $2,490$; $N_o-N_e=0,06$ — $0,074$; одноосный, отрицательный; плеохроичен только в толстых зернах. В осадочных отложениях обычны таблитчатые и пирамидальные зерна анатаза, иногда с параллельной штриховкой; часты мелкозернистые агрегаты.

Анаказ отличается от рутила меньшим удельным весом, меньшим двупреломлением, часто (особенно в осадочных породах) формой кристаллов в виде тетрагональных табличек (квадратные или прямоугольные сечения) и острых дипирамид. В кислотах, как и рутил, не растворяется.

В осадочных породах изредка встречаются одновременно и обломочные и новообразованные зерна анатаза. Чаше можно встретить вторичный анаказ, возникающий в результате разложения обломочных титансодержащих минералов (ильменита и др.). В бокситах, состоящих, как известно, в основном из гидроокислов алюминия, содержание TiO_2 может достигать нескольких процентов; эти бокситы можно назвать титансодержащими, в отличие от беститанистых бокситов. В титансодержащих бокситах TiO_2 находится в основном в виде тонкодисперсного анатаза, возникающего, по-видимому, в результате обезвоживания первоначального гидрата двуокиси титана.

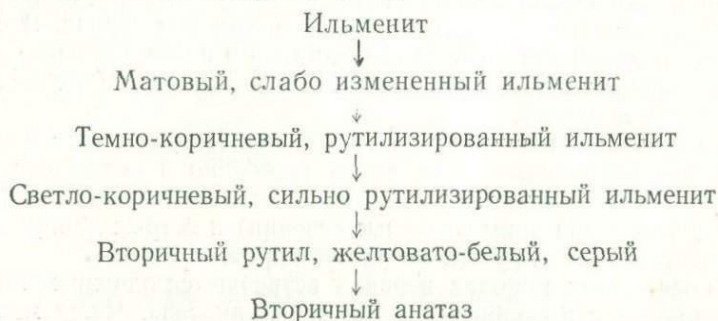
Брукит — TiO_2

Минерал ромбической сингонии. Твердость 5,5—6,0; уд. вес 3,87—4,08. Цвет бурый и желтый различных оттенков. Показатели преломления очень высокие: $N_g=2,741$, $N_m=2,586$, $N_p=2,583$; $N_g-N_p=0,158$; двuosный, положительный; как правило, неплеохроичен или слабо плеохроичен. Оптические свойства часто аномальны. Форма зерен вытянуто-таблитчатая, часто со штриховкой, параллельной главной оси. В осадочных породах встречается обычно обломочный брукит, а иногда аутигенный.

В последнее время Е. Ф. Зив (1956) прослежены все стадии изменения ильменита в гипергенных условиях, а именно — при выветривании в условиях мягкого климата. Это позволило уточнить представления о вторичных продуктах изменения иль-

менита, известных в литературе под названием «лейкоксен». При гипергенном изменении ильменита он постепенно замещается чрезвычайно тонкозернистым рутилом, отличающимся от магматического, кроме того, пониженным удельным весом (4,11 до 3,96—3,82), растворимостью в кислотах (частично в серной и полностью в плавиковой) и отчасти двупреломлением. Отличие вторичного гипергенного рутила от обычного объясняется высокой дисперсностью его.

Согласно Е. Ф. Зив (1956), схема гипергенного изменения ильменита имеет следующий вид:



Автор статьи оспаривает заключение М. Г. Дядченко и А. Я. Хатунцевой (1954) о том, что новообразования по ильмениту представляют самостоятельный минерал — лейкоксен, переменного состава $m\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ГИДРООКИСЛЫ АЛЮМИНИЯ

В их число входят следующие минералы, известные в осадочных породах: спорогелит, диаспор, бёмит, гидраргиллит (или гиббсит).

Спорогелит (алюмогель) — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Коллоидная, аморфная разновидность (или гель) диаспора. Именуется также диаспорогелитом. Находится часто в виде мельчайших (от 0,001 до 0,01—0,03 мм) круглых изотропных каплевидных телец, скрепленных друг с другом. Показатель преломления меняется от 1,57 до 1,68, причем увеличивается с уменьшением кремнекислоты и с увеличением глинозема. Содержание SiO_2 в виде каолинита, галлуазита и, особенно, опала явно сказывается на показателе преломления (N) спорогелита: при 2,53% SiO_2 $N=1,68$, при 10,21% SiO_2 $N=1,62$ и т. д. Спорогелит отличается от опала значительно более высоким показателем преломления (явно выше канад-

ского бальзама), а от оптически аморфных фосфатов кальция — отрицательной качественной реакцией на фосфат (см. стр. 160).

Спорогелит входит в состав бокситов, латеритов и красноземов, представляя коллоидный моногидрат глинозема. Некоторые авторы считают спорогелит за коллоидную разновидность бёмита.

Диаспор — HAlO_2 , или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Моногидрат глинозема с химическим составом: 85% Al_2O_3 , 15% H_2O ; ромбической сингонии. По кристаллической структуре сходен с гётитом — HFeO_2 . Твердость 6—7; уд. вес 3,3—3,5. Цвет беловатый, серовато-белый, желтоватый, зеленовато-серый, светло-коричневый и светло-фиолетовый. Показатели преломления: $N_g=1,750$, $N_m=1,722$, $N_p=1,702$; $N_g - N_p=0,048$; двусный, положительный; иногда (при содержании Mn или Fe^{++}) плеохроичен.

Диаспор отличается от бёмита и гидраргиллита большим двупреломлением (яркими цветами интерференции в прозрачном шлифе). Характерно, что при накаливании в пробирке распадается на многочисленные мельчайшие чешуйки белого цвета. В кислотах (в том числе и в серной) и в KOH не растворяется; растворим в горячей NaOH. В серной кислоте разлагается с трудом и лишь после сильного прокалывания. Диаспор входит в состав ряда бокситов.

Бёмит — AlOОН

Минерал с химическим составом, таким же, как у диаспора; ромбической сингонии; по кристаллической структуре сходен с лепидокрокитом FeOОН . Твердость 3,5; уд. вес от 3,01 до 3,02—3,06. Белый с желтоватым оттенком или бесцветный. Показатели преломления бёмита: $N_g=1,651-1,661$, $N_p=1,638-1,646$; $N_g - N_p=0,013-0,015$; у скрытокристаллических разновидностей бёмита средний показатель преломления 1,640—1,645; оптически положительный.

Бёмит отличается от диаспора меньшей твердостью, оптическими константами (явно меньшим двупреломлением и меньшими показателями преломления) и структурными параметрами, тогда как кривые нагревания бёмита и диаспора практически тождественны. Бёмит и диаспор легко различить при помощи иммерсионного метода и дебаеграмм. В кислотах бёмит не растворяется.

Вместе с гидраргиллитом бёмит принимает существенное участие в составе многих бокситов СССР. Он слагает в основном бокситы Франции.

Гидраргиллит (гиббсит) — $Al(OH)_3$, или $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Так называемый тригидрат глинозема с химическим составом: 65,4% Al_2O_3 и 34,6% H_2O ; моноклинной сингонии. Твердость 2,5—3,5; уд. вес 2,3—2,4. Цвет белый или сероватый, светло-зеленоватый, красновато-белый. Показатели преломления: n_g от 1,558—1,576 до 1,595 (обычно 1,587), $n_p = n_m$ от 1,535—1,554 до 1,581 (обычно 1,566—1,568); $n_g - n_p = 0,014 - 0,030$ (обычно 0,019—0,021); двусный, положительный; $c n_g = 21^\circ$.

Гидраргиллит характеризуется наличием совершенной спайности в одном направлении, меньшим (по сравнению с другими кристаллическими гидроокислами алюминия) удельным весом; от диаспора отличается меньшей твердостью, от каолинита — более высоким двупреломлением. Растворяется в серной и соляной кислотах и в горячей $NaOH$. При нагревании сначала ($300 - 360^\circ$) переходит в бёмит — $AlOOH$, затем (около $500 - 570^\circ$) происходит дальнейшая дегидратация, а при прокаливании до $950 - 1000^\circ$ превращается в $\gamma - Al_2O_3$ (кубической сингонии). Первые два эффекта (из которых первый наибольший) эндотермические, третий — экзотермический.

Гидраргиллит входит в состав многих бокситов СССР как в кристаллическом виде, так и в виде коллоидного алюмогеля (гиббситового алюмогеля). Гидраргиллит широко распространён как в нормальных осадочных (субаквальных) месторождениях бокситов (например, в мезозойских бокситах восточного склона Урала), так и в глинисто-глиноземистых продуктах латеритного выветривания (субаэральные скопления); иногда возникал в результате воздействия сернокислотных растворов.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ МАГНИЯ

Брусит — $Mg(OH)_2$

Гидрат магния тригональной сингонии. Иногда содержит изоморфную примесь железа или марганца. Твердость 2,5; уд. вес 2,30—2,45. Облик кристаллов шестиугольно-таблитчатый, чаще лучисто-листоватые агрегаты. Цвет белый, реже зеленоватый или зеленовато-желтый; иногда бесцветен; спайность совершенная по (0001). Показатели преломления: $n_e = 1,580 - 1,582$, $n_o = 1,559 - 1,562$; $n_e - n_o = 0,020 - 0,021$; одноосный, положительный. Находится в таблитчатых и пластинчатых кристаллах, в листоватых или радиально-лучистых и волокнистых агрегатах. Известны и метаколлоидные натечные образования. Нормально-волокнистые разновидности называют

немалитом; волокнистые разновидности могут быть двуосными.

Брусит отличается от алунита лучшей спайностью, от гипса и мусковита — одноосностью и положительным оптическим знаком, от гидромагнезита — обычно более высоким двупреломлением. В кислотах брусит быстро растворяется без вскипания, в частности, легко растворяется в соляной кислоте, чем отличается от гидраргиллита.

Брусит образуется в сильнощелочной среде, в результате гидролиза растворенных соединений магния, а именно: в содовых озерах и сильнощелочных почвах, в коре выветривания серпентинитов и особенно в массивах серпентинитов, как гидротермальный апомагматический минерал, возникающий вместе с серпентином при гидролизе оливина; находится часто вместе с гидромагнезитом. Известен также в доломитовых известняках (вместе с кальцитом, гидромагнезитом и периклазом — MgO) как, предположительно, гидротермальный.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА

В осадочных породах обычно встречаются: магнетит, гематит, гидрогематит, гётит, гидрогётит, турьит, лепидокрокит.

Магнетит (магнитный железняк) — $FeFe_2O_4$,
или $Fe_2O_3 \cdot FeO$

Сильномагнитный железорудный минерал; химический состав: 31% FeO и 69% Fe_2O_3 (72,4% Fe). Кристаллизуется в кубической сингонии. Твердость 5,5—6,0; уд. вес 5,0—5,2. Форма кристаллов октаэдрическая или ромбо-додекаэдрическая. Цвет железно-черный, иногда с синеватой побежалостью. Непрозрачен; синевато-черный в отраженном свете в прозрачном шлифе; в тех же условиях в полированном шлифе — серый или серовато-белый с розовато-коричневым оттенком, изотропный, травится крепкой соляной кислотой. Обычно легко распознается по сильной магнитности, черной черте, цвету в отраженном свете и кристаллографической форме. От ильменита лучше всего отделяется обычным магнитом. Порошок магнетита растворяется в соляной кислоте. Известен в магматических породах (в том числе в жильных породах и месторождениях), в осадочных железных рудах и как минерал регионального и контактового метаморфизма. В осадочных железных рудах магнетит находится в составе оолитоидов — бобов и оолитов, а также в виде эпигенетических окристаллизованных выделений по трещинам и в пустотах.

Магнетит явно осадочного происхождения описан нами в железных рудах халиловского типа как в составе бобов, так

и среди особого типа этих руд — мартит-хромшпинелидо-хлоритовых (Теодорович, 1939₁). В пустотах и трещинах руд этого же типа он был отмечен Б. П. Кротовым (1940) как выделившийся при эпигенезе из мигрирующих вадозных вод; им же обнаружен в этих рудах в виде псевдоморфоз по остаткам древесины.

При поверхностном выветривании в условиях жаркого климата нередко образуются псевдоморфозы гематита по магнетиту, т. е. возникает так называемый мартит.

Гематит (красный железняк) — Fe_2O_3 .

Химический состав: 70% Fe, 30% O. Гематит, или, точнее, $\alpha-Fe_2O_3$, тригональной сингонии (в отличие от неустойчивой полиморфной магнитной модификации $\gamma-Fe_2O_3$, или маггемита, кубической сингонии). Яснокристаллическая с металлическим блеском разновидность гематита называется железным блеском, тогда как мартитом именуется псевдоморфозы гематита по магнетиту.

Твердость 5,5—6,0; уд. вес 4,9—5,3. Кристаллы пластинчатые, таблитчатые и ромбоэдрические, а также плотные массы. Цвет минерала в кристаллических разностях железно-черный до стально-красного, в землистых (гидрогематит?) — ярко-красный. Черта вишнево-красная и красная. Гематит немагнитен; мартит иногда обнаруживает магнитные свойства, если в нем сохранились остатки магнетита.

В полированном шлифе серовато-белый с голубоватым оттенком (стально-серый) или серовато-белый и белый; твердость высокая; слабо анизотропен; темно-красные внутренние рефлексы. В прозрачном шлифе при естественном отраженном свете — сине-серый или темный сине-серый с металлическим блеском; при электрическом отраженном свете — серый с голубоватым оттенком и металлическим блеском. Образует плотные массы или стяжения, скрытокристаллические или мелкозернистые.

Гематит отличается от сходных с ним минералов цветом черты, нередко формой зерен (пластинчатой, чешуйчатой), цветом в прозрачных шлифах и аншлифах в отраженном свете, очень медленной растворимостью в соляной кислоте (концентрированной) и отсутствием магнитности.

Широко распространен в древних железистых кварцитах, в неметаморфизованных или слабо метаморфизованных осадочных железных рудах (в частности, в составе оолитов и бобов) и как продукт окисления, особенно при выветривании в условиях сухого и жаркого климата.

Гидрогематит — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot aq$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (0,01\text{—}0,9)\text{H}_2\text{O}$

Маловодный гидроокисел железа. Представляет собой твердый раствор воды в гематите. Содержание воды менее 10%. Черта минерала вишнево-красная или вишнево-бурая. В прозрачных шлифах в проходящем свете непрозрачен, но по краям или на тонких срезах может просвечивать кроваво-красным цветом; в естественном отраженном свете — темный синевато-серый с металлическим блеском, а в электрическом — интенсивно-серый с синеватым оттенком и металлическим блеском. Обладает серовато-белым или кремово-белым цветом полированной поверхности в отраженном свете, а также ясно выраженным анизотропизмом и плеохроизмом. Кислотоустойчив (медленно растворяется лишь в концентрированной соляной кислоте). Входит в состав ряда осадочных железных руд.

Гётит — HFeO_2 , или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Одноводный окисел железа. В чистом гётите содержится 89,9% Fe_2O_3 и 10,1% H_2O , но обычно содержание воды выше теоретического, что отвечает гидрогётитам. Кристаллизуется в ромбической сингонии. В структуре гётита все кислородные ионы решетки химически эквивалентны (отличие от лепидокрокита). Твердость гётита 5,0—5,5; уд. вес 4,00—4,28—4,50. Цвет желтовато-красный или черновато-бурый; черта бурая с красноватым оттенком. Цвет в прозрачном шлифе оранжево-желтый и оранжевый. Показатели преломления: $N_g=2,400\text{—}2,415$, $N_m=2,39\text{—}2,409$, $N_p=2,26\text{—}2,275$; $N_g\text{—}N_p=0,14$; двусный, отрицательный; слабо плеохроичен, чем и отличается от лепидокрокита. В гидрогётитах с увеличением содержания воды понижаются удельный вес и показатели преломления. В отраженном свете в полированном шлифе светло-серый или серый, ясно анизотропный с красно-коричневыми внутренними рефlekсами. В соляной кислоте медленно растворяется.

Гидрогётит — $\text{HFeO}_2 \cdot aq$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1\text{—}1,5)\text{H}_2\text{O}$

Гидроокисел железа, представляющий собой твердый раствор воды в гётите. Содержание H_2O в гидрогётите от 10 до 14,5%, а удельный вес его большей частью 4,0—3,6. Цвет бурый различных оттенков до черно-бурого. В прозрачном шлифе в проходящем свете гидрогётит представляет непрозрачные плотные массы и участки тонкодисперсного строения или просвечивающие оранжеватые волокнистые и тому подобные разности, действующие на поляризованный свет. Показатели преломления яснокристаллических (волокнистых и т. п.) разновидностей гидрогётитов: $N_g \cong 2,36$, $N_m \cong 2,35$, $N_p \cong 2,21$;

плеохроизм от светло-желтого по Nr до коричнево-желтого по Nm и оранжево-желтого по Ng. Обычны зеленоватые цвета интерференции. В прозрачном шлифе в отраженном свете цвет гидрогётита от оранжеватого или буроватого до темного коричневатого-серого. В полированном шлифе цвет светло-серый, иногда с фиолетовым или голубоватым оттенком.

Гидрогётит отличается от гётита и других сходных железистых минералов по удельному весу, показателям преломления и содержанию воды; от других же гидроокислов его можно отличить по цвету черты, частому нахождению в виде коллоидных образований, по цвету в отраженном свете и, часто, прозрачности в петрографических шлифах. В соляной кислоте растворяется быстрее гётита. Гидрогётит широко распространен в осадочных железорудных месторождениях и зонах окисления различных месторождений.

Гидрогётитами нередко называют все гидроокислы железа состава $\text{HFeO}_2 \cdot (0,01-1,5)\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-4)\text{H}_2\text{O}$: собственно гидрогётит (бурая стеклянная голова) — $\text{HFeO}_2 \cdot \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}$; лимонит — $\text{HFeO}_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$; ксантосидерит — $\text{HFeO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; лимнит — $\text{HFeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; эсмеральдит — $\text{HFeO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Существование некоторых из этих минералов подвергается сомнению. Изотропные коллоидные гидроокислы железа, по составу отвечающие гидрогётитам, нередко называют эренвертитом.

В практике бурым железняком, или лимонитом, именуется железная руда от буро-желтого до черного цвета, состоящая из водных окислов железа состава $\text{F}_2\text{O}_3 \cdot (1,0-1,5)\text{H}_2\text{O}$. Лимонитом называют также в целом скрытокристаллические гидроокислы группы гидрогётитов (в самом широком понимании) и лепидокрокита.

Турьит

Прежде так именовался железистый минерал буровато-красного или красно-бурого цвета, вероятного среднего состава $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Удельный вес его 4,1—4,6. Позднее было выяснено, что турьит — это тесная, тонкая перемежаемость (тонкозернистая или мелкозернистая физическая смесь) двух железистых минералов — гидрогематита (иногда и гематита) и гётит-гидрогётита. Это доказано термографическим и рентгенометрическим методами и легко наблюдается под микроскопом в отраженном свете. Так называемая красная стеклянная голова представляет параллельно-волокнистое прорастание главным образом гидрогематита и отчасти гётит-гидрогётита. Турьит часто сопровождает железные руды, например сидериты и другие, являясь продуктом их вторичного окисления.

Минерал ромбической сингонии. В процессе дегидратации лепидокрокита получается $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. неустойчивая и магнитная модификация Fe_2O_3 — маггемит; при дегидратации гётита возникает $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. немагнитная разновидность Fe_2O_3 — гематит. В строении решетки лепидокрокита участвуют два типа ионов кислорода, и поэтому его формулу приходится писать FeOOH , хотя гидроксилы как таковые в его структуре отсутствуют. Твердость лепидокрокита 4; уд. вес 4,09—4,10. Лепидокрокит находится в форме пластинчатых кристалликов, но чаще в виде тонкочешуйчатых и волокнистых агрегатов, которые нередко обнаруживают параллельно-волокнистое и параллельно-чешуйчатое строение. Цвет минерала темно-красный до красновато-коричневого; черта оранжево-красная или кирпично-красная. В тонких шлифах прозрачен, цвет красновато-оранжевый или оранжево-желтый. Показатели преломления: $N_g=2,51$, $N_m=2,20$, $N_p=1,94$; $N_g-N_p=0,57$. Сильно плеохроичен: по N_p — желтый или светло-желтый, по N_m — красно-оранжевый или оранжевый, по N_g — красный или оранжево-красный.

Отличается от гётита и гидрогётита сильным плеохроизмом, от других окислов железа — по цвету черты, от гематита — меньшим удельным весом, от гётита — более быстрой растворимостью в соляной кислоте. В тонкокристаллических и коллоидных разновидностях лепидокрокит отличим от гётита лишь с помощью рентгенометрии.

Обычно лепидокрокит образует концентрические слои чешуйчатых агрегатов в натечных бурых железняках или на стенках жезд поверхностного происхождения; часто при этом слои лепидокрокита чередуются со слоями параллельно-волокнистого гётита. Кроме того, лепидокрокит известен как один из самых поздних гидротермальных минералов.

Аналогично тому, как имеются гётит и гидрогётиты, известны и гидролепидокрокиты — $\text{FeOOH} \cdot aq$, содержащие адсорбированную воду (твердый раствор воды в лепидокроките) и встречающиеся в виде тонкокристаллических или коллоидных масс.

Согласно А. Г. Бетехтину (1950) и другим авторам, лепидокрокит и гидролепидокрокиты распространены в природе значительно больше, чем это принято считать.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ МАРГАНЦА

В этой подгруппе рассматриваются следующие минералы, часто имеющие осадочное (включая остаточное) происхождение.

ние: браунит, гаусманит, пиролюзит, манганит, вернадит, псиломелан и вад, рансееит.

Браунит

Окисел марганца приблизительного состава $Mn^{II}Mn^{III}O_3$, или $MnO \cdot MnO_2$, часто пишут сокращенную формулу — Mn_2O_3 ; обычно содержит кремнезем (до 8%). А. Н. Винчелл и Г. Винчелл (1953) принимают для браунита формулу $(Mn, Si)_2O_3$. По А. Г. Бетехтину (1950), кремнезем в брауните находится или в виде механической, тонкорассеянной примеси, или входит в состав минерала, и тогда формула браунита будет — $Mn(Mn, Si)O_3$. Химический состав чистого браунита: 44,8% MnO и 55,2% MnO_2 . Кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Твердость 6; уд. вес 4,7—5,0; немагнитен. Цвет черный, черта буровато-черная. Блеск полуметаллический. Непрозрачен. В полированном шлифе в отраженном свете серовато-белый, слабо анизотропный, редко наблюдаются коричневые внутренние рефлексы.

Браунит отличается от других минералов группы окислов марганца высокой твердостью, цветом черты; достоверно устанавливается в шлифах или рентгенометрически. В соляной кислоте с трудом разлагается с выделением хлора и студенистого кремнезема. В азотной кислоте разлагается на MnO и MnO_2 .

Известен в значительных количествах в осадочных месторождениях марганца, подвергшихся региональному метаморфизму, а также в контактово-пневматолитических месторождениях и в гидротермальных жилах.

Гаусманит — $MnMn_2O_4$, или $2MnO \cdot MnO_2$ (сокращенно Mn_3O_4)

Химический состав гаусманита: 62% MnO ; 38% MnO_2 (Mn — 72%). Минерал тетрагональной сингонии. Твердость 5; уд. вес 4,7—4,9; немагнитен. Цвет черный; черта коричневая или красно-бурая. Блеск в неокисленных разновидностях алмазный или полуметаллический. Полупрозрачен, в проходящем свете темно-красно-коричневый ($N_0=2,46$, $N_e=2,15$; одноосный, отрицательный), но окисленные или едва окисленные разновидности непрозрачны. В отраженном свете в полированном шлифе серовато-белый, сильно анизотропный, внутренние рефлексы красные.

В тонкозернистых массах отличается от других окислов марганца обычно с помощью микроскопических исследований или рентгенометрии. От браунита и гематита отличается меньшей твердостью, от браунита также и цветом черты. Микроско-

пически опознается по ясной оптической анизотропии, красным внутренним рефлексам и полисинтетически-двойниковому строению зерен в аншлифах. В соляной кислоте растворяется с выделением хлора. В азотной кислоте медленно разлагается.

Гаусманит в значительных массах, вместе с браунитом, находится в регионально-метаморфизованных осадочных месторождениях марганца, а также в некоторых контактово-метасоматических и гидротермальных месторождениях марганца. Гаусманит образуется в более восстановительных условиях, чем браунит, иногда слагая псевдоморфозы по последнему.

Пиролюзит— MnO_2

Минерал, содержащий Mn в количестве 63,2%; тетрагональной сингонии.

Полианитом именуется явно кристаллические разновидности пиролюзита, а некоторые авторы считают его синонимом пиролюзита вообще. Обычно встречается в сплошных кристаллических или скрытокристаллических, часто землистых порошковатых массах, частично в виде конкреций, реже — в виде кристаллов (игольчатых и шестоватых). Твердость у кристаллов 5—6, а в агрегатах понижается до 2; уд. вес 4,7—5,0. Цвет черный; черта черная. Блеск полуметаллический. Спайность совершенная по (110). Непрозрачен. В отраженном свете в полированном шлифе кремовый, или серо-белый с кремовым оттенком, или кремово-белый; сильно анизотропный.

Пиролюзит отличается от других окислов марганца, дающих черную черту, характерной спайностью, хрупкостью, а в агрегатах — пониженной твердостью. При нагревании в интервале температур 550—650° переходит в браунит, а при 940—1100° — в гаусманит. В соляной кислоте растворяется с выделением хлора.

Пиролюзит возникает в сильно- или ясноокислительных условиях, или в прибрежных частях морских и озерных бассейнов, или в зонах окисления марганцевых месторождений.

Встречается в осадочных месторождениях марганца, особенно третичного возраста (Чиатурском в Грузии, Никопольском на Украине, Полуночном на Урале и др.), где образует, вместе с псиломеланом, оолиты (фиг. 27), концентрически зональные конкреции, иногда яснокристаллические массы (Аккермановское месторождение на Урале). Развит также во всех зонах окисления марганцевых месторождений (гидротермальных и других типов). Нередко образует псевдоморфозы по мanganиту, вернадиту, псиломелану, гаусманиту и другим минералам.

Манганит — $Mn \cdot Mn \cdot O_2[OH]_2$, или $MnO_2 \cdot Mn[OH]_2$

Химический состав: 40,4% MnO ; 49,4% MnO_2 ; 10,2% H_2O . Из примесей следует отметить кремнезем (до нескольких процентов). Содержание воды в скрытокристаллических и оолитовых разновидностях может быть больше полагающегося по формуле (гидроманганит); эта вода — абсорбированная. Минерал моноклинной сингонии, кристаллы имеют



Фиг. 27. Оолиты псиломелана и пиролюзита, в цементе между ними сажистый пиролюзит; полированный шлиф, $\times 18$.
(По Бетехтину, 1937)

призматический облик. Твердость 3—4; уд. вес 4,2—4,35 (у гидроманганитов уменьшается до 3,7). Цвет черный, богатые водой разновидности бурые; черта бурая. Непрозрачен, в тонких шлифах просвечивает. Показатели преломления: $N_g=2,53$, $N_m=2,24$, $N_r=2,24$; $N_g-N_r=0,29$. В отраженном свете в полированном шлифе серовато-белый, до серого, очень сильно анизотропный, с кроваво- или буровато-красными внутренними рефлексами. В концентрированной соляной кислоте растворяется с выделением хлора.

Манганит и гидроманганит широко распространены в осадочных месторождениях марганцевых руд третичного возраста в виде оолитов (Чиатурское месторождение и др.) и сплошных масс. Они приурочены обычно к промежуточной зоне между фациями карбонатных закисных руд и псиломелано-пиролюзи-

товых окисных руд. Манганит встречается иногда в глинах в виде радиально-лучистых желваков. Он известен также как один из позднегидротермальных минералов.

Вернадит — $MnO_2 \cdot nH_2O$

Водный окисел марганца, находящийся в виде слабо раскристаллизованных или коллоидных масс, богатый H_2O . Содержание MnO_2 70—82%, а воды — обычно от 12 до 8%; отмечается примесь CaO (иногда до нескольких процентов), MnO (до 1—2%). Твердость 2—3; уд. вес 2,28—3,00. Цвет плотных разновидностей смоляно-черный, а порошковатых — шоколадно-бурый; черта шоколадно-бурая или красновато-бурая. Достоверное определение осуществимо лишь с помощью химического анализа. Почти вся вода постепенно удаляется из вернадита при нагревании до 120°. Минерал легко растворяется в соляной кислоте с выделением хлора.

Вернадит, согласно А. Г. Бетехтину, возникает при гидролизе и окислении главным образом карбонатов (родохрозит и др.) и силикатов (родонит — $MnSiO_3$ и др.) двухвалентного марганца. Вернадит по цвету своей черты ранее ошибочно принимался за манганит. При дегидратации вернадит теряет воду (известны разновидности, содержащие от 8 до 5% H_2O) и переходит в пиролюзит.

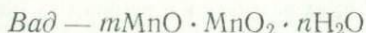
Псиломелан — $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$

Приведенная формула приблизительная. В американской литературе псиломеланом называется существенно бариевая разновидность (романешит других авторов) с формулой $BaMn \cdot Mn_8 \cdots O_{16} [OH]_4$. Соотношение MnO_2 и MnO непостоянное. Обычно содержится 60—80% MnO_2 , 8—25% MnO , 4—6% H_2O . Часто в небольших количествах содержится BaO (до нескольких процентов). Сингония ромбическая (?). Твердость 4—6; уд. вес 4,4—4,7. Обычны натечные формы (концентрически-зональные), тонкокристаллические разности, а также оолиты и конкреции; иногда наблюдаются типичные коллоидные (рентгеноаморфные) разновидности — вады. Цвет черный, иногда буровато-черный; черта черная. Блеск полуметаллический (рыхлые разновидности матовые). В отраженном свете в анишлифе цвет псиломелана серовато-белый до светло-бело-серого; изотропен, иногда наблюдаются коричневые внутренние рефлексы.

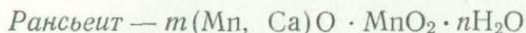
Псиломелан характеризуется натечными, тонкокристаллическими и оолитовыми формами нахождения, черной чертой и принадлежностью к первой группе окислов марганца по реакции К. Фадеева (см. стр 148). Уверенная диагностика требует

химического и рентгенометрического анализа. В соляной кислоте растворяется с выделением хлора.

Псиломелан образуется в поверхностных частях стратиферы (в экзогенных условиях) — в месторождениях осадочного происхождения (Чиатурском, Никопольском и др.) и в зонах окисления месторождений марганцевых руд; в качестве второстепенного минерала известен в рудах марганца гидротермального происхождения. В осадочных месторождениях марганца псиломелан находится в виде прослоев плотных руд или солитов (см. фиг. 27) и шарообразных конкреций. При выветривании псиломелан подвергается окислению и дегидратации, переходя в пиролюзит.



Обычно землистый или натечно-коллоидный минерал (землистый аморфный псиломелан). Некоторые авторы считают, что вад — это смесь, состоящая главным образом из пиролюзита и псиломелана. Твердость 1—3; уд. вес 2,3—3,7. Цвет буровато-черный. Вад — марганцевая руда экзогенного происхождения. Известен местами среди третичных отложений юга Европейской части СССР и в других районах.



Кальциевый псиломелан, в котором содержание CaO достигает 9%, а H₂O составляет 12—13%. Сингония неизвестна, но дебаеграммы рансьеита отличны от дебаеграмм остальных окислов марганца. Находится в виде сплошных масс (тонкопластинчатых или волокнистых), а кроме того, в натечных и почковидных формах. Цвет черный или стально-серый, а в тонкодисперсном состоянии коричневый; черта коричневая. Блеск металлический. Непрозрачен. Твердость 2—3; уд. вес 3,3—3,4. Анизотропен в аншлифах.

Рансьеит — характерный минерал зон окисления или полуокисленных руд марганцевых месторождений, в частности, и осадочных (Чиатурского, Полуночного и др.).

* * *

Минералы группы окислов и гидроокислов марганца с помощью реакции К. Фадеева (1892) разбиваются на две группы: окрашивающие раствор и не окрашивающие его.

Реакция Фадеева состоит в следующем: 1) в пробирке составляется (или в нее наливается готовая) смесь из одной части дистиллированной воды и одной части концентрированной серной кислоты (обязательно H₂SO₄ подливают к воде, а не на-

оборот) и в нее всыпают небольшую порцию порошка марганцовистого минерала; 2) нагревают пробирку до кипения и кипятят (держа в штативе) несколько секунд или минуту¹, отводя пробирку от горелки. Результат может быть двойкий: а) раствор (отстоявшийся от мути или с ней, если ее мало) окрашивается в розовато-фиолетовый (обычно слабый) цвет; так реагируют браунит, гаусманит, псиломелан и вад; б) раствор не окрашивается (после оседания мути); сюда относятся — пиролюзит, манганит, полианит (разновидность пиролюзита) и вернадит. Указанная реакция облегчает диагностику минералов группы окислов и гидроокислов марганца, представляя дополнительный критерий.

ОКИСЛЫ МЕДИ

Среди осадочных аутигенных минералов к этой подгруппе относятся куприт и тенорит.

Куприт (красная медная руда) — Cu_2O

Медный окисный минерал химического состава: 88,8% Cu и 11,2% O , кубической сингонии. Твердость 3,5—4,0; уд. вес 5,85—6,15. Форма кристаллов октаэдрическая, реже иная. Цвет красный, до свинцово-серого (в тонкозернистых и скрытокристаллических агрегатах). Черта коричнево- или буровато-красная. В тонких осколках или петрографических шлифах полупрозрачен, с $N=2,85$; изотропен. В отраженном свете в аншлифе серовато-белый, ясноанизотропный, с рубиново-красными внутренними рефлексами.

Куприт характеризуется красной чертой и парагенезисом с самородной медью, малахитом и азурином. Под микроскопом он отличается от других красных минералов (когда полупрозрачен) своей изотропностью. В азотной кислоте легко растворяется, причем раствор приобретает зеленую окраску, а от введения избытка аммиака делается синим.

Куприт находится обычно в сплошных зернистых, иногда землистых загрязненных агрегатах, а реже в мелких кристаллах или игольчатых неделимых. Встречается совместно с самородной медью, малахитом, азурином и другими вторичными минералами меди. Куприт возникает обычно при экзогенных процессах — окислении халькозиновых и других сульфидных руд меди. При значительных содержаниях CO_2 в растворах куприт неустойчив и замещается обычно малахитом, редко — азурином.

¹ При длительном нагревании и последующем отстаивании все марганцевые минералы рассматриваемой группы дадут окрашивание раствора.

В типично осадочных медистых песчаниках пермских отложений Татарии (Миропольский, 1938) куприт, образующийся в результате окисления халькозина, находится в двух видах: в форме мономинеральных корочек и налетов и в виде землистых конкреционных стяжений в тесной смеси с гидрогетитом и захваченными терригенными примесями.

Тенорит — CuO

Медный окисный минерал моноклинной сингонии. Твердость 3,5; уд. вес 5,8—6,4. Тонкочешуйчатый, брусковидный или землистый. Цвет черный или серовато-черный; черта серовато-черная. В прозрачном шлифе бурый с плеохроизмом (от темно-бурого по Ng до светло-бурого по Nm). В отраженном свете в аншлифе серовато-белый до желто-коричневого, слабо анизотропен. В кислотах легко растворяется.

Наблюдается в зонах окисления медносulfидных месторождений вместе с купритом, гидрогетитом, малахитом, хризоколой и другими минералами и в типично осадочных медистых песчаниках, например, пермских (Миропольский, 1938), в виде земистой разновидности.

V. ГРУППА СУЛЬФИДОВ

Среди осадочных образований широко известны сульфиды железа и меди и, обычно в очень небольших количествах, — сульфиды марганца, свинца и цинка. Совершенно очевидно, что сульфиды могут возникать лишь в резко- или ясно восстановительной обстановке, т. е. в отсутствии кислорода и при зараженности среды сероводородом.

СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА

Нормально-осадочные сульфиды железа представлены: гидротроилитом, мельниковитом, пиритом, марказитом, пирротинном, а также сульфидом железа и меди — халькопиритом.

Гидротроилит

Гидросульфид железа, представляющий собой черное тонкодисперсное коллоидальное вещество, наблюдается в илах современных морей, в осадках и глинах лиманов и озер. Гидротроилит — это, по-видимому, гидрогель моносульфида железа (т. е. троилита — FeS) с адсорбированной водой — $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (М. Сидоренко, 1907 г., 1909 г.). А. Д. Архангельский (1934)

показал широкое развитие гидротроилита в современных осадках Черного моря, особенно на малых и средних глубинах, и способность его к миграции в слон, подстилающие современные осадки.

Гидротроилит известен также в древних отложениях — известняках и глинах.

С течением времени гидротроилит (через мельниковит) переходит в пирит или марказит, а реже в пирротин.

Мельниковит — FeS₂

Коллоидная или метаколлоидная скрытокристаллическая тонкодисперсная разновидность бисульфида железа, обладающая черной или серо-черной окраской. Рентгенографические исследования дают в одних случаях дебаеграмму пирита, в других — марказита. Это позволяет рассматривать мельниковит как переходный продукт между гидротроилитом и пиритом или марказитом.

Известен в осадочных породах (глинах, реже в мергелях, песчаниках и др.), рудах (карбонатные руды марганца) и илах, в выделениях горячих источников и рудных месторождениях, т. е. может быть и осадочным и гидротермальным.

Пирит (серный колчедан, железный колчедан) — FeS₂

Бисульфид железа химического состава: 46,6% Fe, 53,4% S; кубической сингонии (в отличие от ромбического марказита). Твердость 6,0—6,5; уд. вес 4,9—5,2. Кристаллы наиболее часто кубические и пентагон-додекаэдрические. Цвет пирита светлый латунно-желтый, часто с желтовато-бурыми и пестрыми бежежалосями; черта буровато- или зеленовато-черная. Блеск сильный металлический. В отраженном свете в прозрачном шлифе цвет пирита латунно-желтый с металлическим блеском, а в аншлифе — кремово-белый или желтовато-белый; изотропен (сходный с пиритом марказит — светлее и анизотропен), травится азотной кислотой.

В осадочных породах пирит находится в разнообразных формах — рассеянные кубические или додекаэдрические, реже октаэдрические и дидодекаэдрические кристаллики, округлые и неправильной формы микроагрегаты, иногда участки цемента, песчаников, конкреции и т. д. Пирит отличается от марказита, халькопирита и пирротина более высокой твердостью (чертит стекло), штриховкой граней параллельно ромбам (100) и (210), формой кристаллов и цветом. В отраженном свете несколько темнее марказита и в аншлифах отличается изотропностью.

В слабой соляной кислоте не растворяется, а в азотной кислоте растворяется с трудом (при кипячении). В 3%-ном растворе AgNO_3 при кипячении лишь слегка буреет, тогда как марказит окрашивается в более темный цвет и меняет затем цвет на красный и, наконец, синий.

Пирит — наиболее распространенный в земной коре сульфид; широко развит в осадочных породах, находится во многих магматических породах, контактово-метасоматических и гидротермальных месторождениях, а также известен в метаморфических сланцах. Пирит часто встречается в осадочных породах, как слагающих нефтеносные и угленосные свиты, так и в других случаях, а также присутствует в составе ряда осадочных руд; часто образует псевдоморфозы по марказиту или мельниковиту. Возникает в сероводородной обстановке. Пирит (или марказит) периода диагенеза осадка имеет большое значение при выделении осадочных геохимических или минералогеохимических фаций: в случаях отсутствия бентоса он характеризует сульфидную или сероводородную фацию, а вместе с сидеритом (или шамозитом) — сульфидно-сидеритовую (сульфидно-шамозитовую) фацию. Как известно, большинство сторонников органической теории происхождения нефти рассматривают сульфидную и сульфидно-сидеритовую фации морей и вообще соленых или солоноватых вод как вероятные нефтепроизводящие при наличии в их отложениях первоначально значительных количеств органического вещества сапропелевого характера.

В условиях поверхностного или более глубокого выветривания окисляется, переходя в гидроокислы железа и серную кислоту, которая при наличии в растворе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ дает гипс.

Марказит — FeS_2

Бисульфид железа, кристаллизующийся, в отличие от пирита, в ромбической сингонии. Твердость 5—6; уд. вес 4,6—4,9. Кристаллы таблитчатые или короткостолбчатые с копьевидными окончаниями. Принадлежность марказита к ромбической сингонии иногда заметна в агрегатах радиально расположенных копьевидных кристаллов, нередко выражается в радиально-лучистой структуре конкреций или микроконкреций, но чаще марказит встречается в осадочных породах в округлой и неправильной формы микроагрегатах. Цвет бледно-бронзово-желтый до серовато-желтого или латунно-желтый с зеленоватым или сероватым оттенком. Черта темная зеленовато-серая. Непрозрачен, с сильным металлическим блеском. В отраженном свете в прозрачном шлифе латунно-желтый, а в аншлифе — кремово-белый.

Марказит отличается от пирита, помимо формы кристаллов, меньшей твердостью и меньшим удельным весом. Необходимо отметить, что встречаются псевдоморфозы пирита по марказиту, иногда по кристаллам, свойственным ромбической сингонии. Поэтому целесообразно привести здесь, помимо указанных, и другие признаки отличия марказита от пирита: 1) в отраженном свете марказит светлее пирита; 2) в полированных шлифах (аншлифах) пирит изотропен¹, а марказит с цветной анизотропией от серого или зеленовато-серого до розовато-серого; 3) в концентрированной перекиси водорода (H_2O_2) пирит дает белый хлопьевидный осадок коллоидной серы, а марказит — чистый раствор или беловатую глинистую муть; 4) дебаеграммы пирита и марказита различаются между собой; 5) пирит травится только азотной кислотой, а марказит, кроме того, и царской водкой; 6) при обработке небольшого количества порошка пирита сначала концентрированной азотной кислотой на холоду, а затем, после прекращения бурной реакции, при нагревании — большая часть серы окисляется и переходит в раствор как SO_3 , тогда как при обработке таким же образом марказита большая часть серы выделяется в свободном состоянии; 7) при кипячении порошков минералов в 3%-ном растворе $AgNO_3$ марказит становится табачно-бурым, затем красным и, наконец, синим, тогда как пирит только слегка буреет.

Марказит наблюдается в осадочных отложениях, а также в гидротермальных (жильных) месторождениях. Осадочный марказит является аутигенным минералом, встречающимся преимущественно в угленосных песчано-глинистых отложениях и в первично-битуминозных комплексах песчано-алевритоглинистых, глинистых и мергельных; он свидетельствует, как и пирит, о ясновосстановительной обстановке. Если марказит возникал при диагенезе осадка, то он может при условии отсутствия бентоса, как и пирит, характеризовать или сульфидную, или сульфидно-сидеритовую геохимическую фации. Осадочный диагенетический марказит возникает, по-видимому, при раскристаллизации коллоидных сульфидов и в дальнейшем сам легко переходит в пирит. Наконец, марказит возникает часто за счет пирротина в самых нижних частях зон выветривания рудных месторождений; в этих случаях он тонкозернистый и нередко колломорфный.

При окислении марказит ведет себя так же, как пирит, образуя гидроокислы железа и серную кислоту, переходящую при наличии в растворе $Ca(HCO_3)_2$ в гипс.

¹ Как выясняется, большая часть пиритов в отраженном свете проявляет все же слабую анизотропию интенсивности (от светло-серого до серого), тогда как меньшая часть пиритов абсолютно изотропна.

Пирротин (магнитный колчедан)

Сульфид железа, большей частью от Fe_6S_7 до $Fe_{11}S_{12}$, с общей формулой $Fe_{1-x}S$, при x от 0 до 0,2; чаще всего $x=0,1-0,2$, а если $x=0$, то минерал называется троилитом и обычно обозначается FeS . Сингония гексагональная. Твердость пирротина 4; уд. вес 4,5—4,7. Цвет темный бронзово-желтый с бурой побежалостью; черта серовато-черная. Блеск металлический. Магнитен, но степень магнитности различна. В отраженном свете розовато-кремовый, сильно анизотропный.

Встречается в основных изверженных породах, в контактово-метасоматических и гидротермальных месторождениях, а иногда среди осадочных образований вместе с сидеритом (Керченское железорудное месторождение), в фосфоритовых желваках, а также в оолитах (мезо-кайнозой Средней Азии) и в современных илах. В зоне окисления пирротин наиболее легко (из сульфидов) разлагается.

СУЛЬФИДЫ МЕДИ

Нормально-осадочные сульфиды меди представлены халькозином, борнитом, ковеллином и сульфидом меди и железа — халькопиритом. Описание мы начинаем с более распространенного халькопирита.

Халькопирит (медный колчедан) — $CuFeS_2$

Сульфид меди и железа химического состава: 34,57% Cu; 30,54% Fe; 34,9% S; тетрагональной сингонии. Твердость 3,5—4,0; уд. вес 4,1—4,3. Цвет латунно-желтый, часто с темно-желтой и пестрой побежалостью. Черта черная с зеленоватым оттенком. Непрозрачен. Блеск сильный металлический. В отраженном свете в ашлiffe желтый, слабо анизотропный. Находится в сплошных массах, вкраплениях и колломорфных образованиях, часто содержит примесь пирита. От пирита отличается меньшей твердостью, меньшим удельным весом и более густо-желтой окраской; от марказита — первыми двумя признаками. В азотной кислоте растворяется с выделением серы.

Халькопирит наиболее развит в гидротермальных жильных и метасоматических месторождениях, часто встречается в магматогенных медно-никелевых (сульфидных) месторождениях, образуется также в зонах вторичного сульфидного обогащения медно-сульфидных месторождений и среди осадочных пород. Халькопирит — наиболее обычный и важный медный минерал.

В осадочных отложениях возникает в условиях сероводородного заражения при разложении органических остатков или из поступающих растворов, замещая древесину и вообще остатки животных и растительных организмов или выделяясь независимо от них. В последнее время халькопирит все чаще отмечается в нормальных осадочных породах, но в небольших количествах. Он известен в медистых песчаниках Донецкого бассейна (нижняя пермь), в красноцветных верхнепалеозойских медистых песчаниках Казахстана, очень редко в пермских отложениях Татарии, а в очень небольшом количестве — в разнообразных месторождениях (девон Татарии и др.). Д. Г. Сапожников и И. П. Златогурская (1953) отмечают преимущественную приуроченность медного оруденения в Казахстане к серым песчаникам, алевролитам и известнякам.

Борнит (пестрая медная руда) — Cu_5FeS_4

Преимущественно медный сульфид кубической сингонии. Твердость 3; уд. вес 4,9—5,0. Цвет в свежем изломе темный медно-красный, но обычно борнит покрыт пестрой (главным образом синей) побежалостью; черта серовато-черная. Непрозрачен. В шлифах выделяется характерным коричневато-розовым цветом; обычно изотропен, но иногда с аномальной слабостью анизотропией.

Борнит отличается цветом, синей побежалостью, низкой твердостью, характерным цветом в шлифе. В азотной кислоте разлагается с выделением серы.

Известен эндогенный борнит (гидротермальный) и экзогенный (в зонах вторичного сульфидного обогащения, преимущественно на месте халькопирита). Экзогенный борнит нередко присутствует в медистых песчаниках, где иногда является преобладающим медным минералом. Происхождение борнита медистых песчаников различно: он может быть диагенетическим, эпигенетическим или возникать при процессах метаморфизма.

На воздухе легко разлагается.

Халькозин (медный блеск) — Cu_2S

Медный сульфид химического состава: 79,8% Cu; 20,2% S. Это самый богатый медью сульфид. Сингония ромбическая. Твердость 2—3; уд. вес 5,5—5,8. Цвет свинцово-серый; черта темно-серая. Блеск металлический. В отраженном свете в шлифе серовато-белый или голубовато-белый, слабо анизотропный. Находится преимущественно в сплошных тонкозернистых массах или в форме вкрапленников — псевдоморфоз (по халькопириту, ковеллину или другим сульфидам).

Халькозин отличается свинцово-серым цветом, малой твердостью, ковкостью (острие ножа оставляет блестящий след) и хорошей электропроводностью. Растворяется в кислотах, особенно хорошо в азотной, с выделением серы; раствор в азотной кислоте получает зеленую окраску.

Халькозин — главным образом экзогенный минерал, образующийся как в зонах вторичного сульфидного обогащения всех медносulfидных месторождений, так и в нормально-осадочных субаквальных отложениях; изредка имеет гидротермальное происхождение.

Халькозин выпадает в сероводородной среде из меденосных растворов в сформированных осадочных породах (в результате переотложения) или осадках (непосредственно) в виде псевдоморфоз по остаткам древесины или совершенно независимо от них.

Халькозин относительно распространен в осадочных породах: Л. М. Миропольский (1938) описал его из казанских — отчасти татарских и артинских¹ — отложений Татарии; он известен в медистых песчаниках Донбасса; В. А. Полянин и И. Н. Горизонтова (1939) обнаружили его в пермских (казанских) отложениях Кировской обл.; Д. Г. Сапожников и И. П. Златогурская (1953) — в медистых палеозойских песчаниках Казахстана.

Л. М. Миропольский (1938) для казанского яруса Татарии отмечает приуроченность халькозина преимущественно к песчано-мергелистым глинам, в которых он образует конкреционные стяжения, сгустки и мелкие рассеянные включения. Среди песчаников он встречается здесь значительно реже — в местах скопления растительных остатков.

В кислородной зоне халькозин неустойчив и переходит в куприт, малахит и азурит.

Ковеллин (медное индиго) — CuS , или $Cu_2S \cdot CuS_2$

Сульфид меди химического состава: 66,5% Cu; 33,5% S; гексагональной сингонии. Твердость 1,5—2,0; уд. вес 4,59—4,67—4,76. Цвет ковеллина индигово-синий или синевато-черный; черта серая, до черной. В обычных шлифах непрозрачен, но в очень тонких срезах просвечивает и плеохроирует в светло-зеленых тонах; одноосный, положительный. В отраженном свете синий или голубой; сильно анизотропен и плеохроичен. Находится в виде пленок, примазок, порошокватых и сажистых масс.

Ковеллин отличается своим ярко-синим цветом, низкой

¹ Сакмарско-артинских.

твердостью, совместным нахождением с сульфидами меди, анизотропией и плеохроизмом в отраженном свете. В горячей азотной кислоте ковеллин растворяется, причем раствор получает зеленую окраску.

Ковеллин — один из характерных экзогенных минералов зоны вторичного сульфидного обогащения в меднорудных месторождениях, где находится обычно в очень небольших количествах, развиваясь на месте халькопирита, халькозина и других сульфидов. В зоне окисления неустойчив, переходит в сульфат меди.

В очень небольших количествах ковеллин известен в нормально-осадочных породах, например, в медистых песчаниках Донецкого бассейна, в медистых палеозойских песчаниках Казахстана, очень редко встречается в пермских отложениях Татарии и Кировской обл.

СУЛЬФИДЫ МАРГАНЦА, СВИНЦА, ЦИНКА

Эти сульфиды встречаются в осадочных породах обычно в очень небольших количествах. Они представлены: алабандином, гауеритом, галенитом и сфалеритом.

Алабандин (алабандит) — MnS

Сульфид марганца химического состава: 63,2% Mn; 36,8% S; кубической сингонии. Твердость 3,4—4,1; уд. вес 3,9—4,1. Цвет темно-зеленый и стально-серый до железно-черного; черта зеленоватая. Находится в виде неправильных вкраплений или несовершенных кристаллов. В полированном шлифе — цвет серый, изотропен, внутренние рефлексы темно-зеленые. В соляной и азотной кислотах растворяется быстро, выделяя запах сероводорода. Известен в гидротермальных ассоциациях, в слабо метаморфизованных осадочных карбонатных рудах марганца, а также изредка в нормально-осадочных породах (нижнепермские отложения района Ишимбая). На воздухе неустойчив, быстро окисляется.

Гауерит — MnS₂

Сульфид марганца химического состава: 46,2% Mn; 53,8% S; кубической сингонии. Твердость 4; уд. вес 3,4—3,5. Цвет коричневато-серый до буровато-черного; черта кирпично-красная или красновато-бурая. Непрозрачен; в тонких шлифах нередко просвечивает темно-красным цветом и тогда обнаруживает изотропность. В аншлифах серовато-белый со слабым коричневатым оттенком. В соляной кислоте растворяется, причем раствор получает коричневую окраску.

Образуется в ясновосстановительной сероводородной среде при диагенезе марганцевых осадков; возникает в небольших количествах. Твердо усложнен в карбонатных марганцевых рудах Чнатурского месторождения и в небольших количествах в слабо метаморфизованных осадочных рудах марганца в Восточном Забайкалье.

Галенит (свинцовый блеск) — PbS

Сульфид свинца химического состава: 86,6% Pb; 13,4% S; кубической сингонии. Твердость 2—3; уд. вес 7,4—7,6. Кристаллы большей частью кубические. Цвет свинцово-серый; черта серовато-черная. Блеск металлический. Обладает весьма совершенной спайностью по кубу. Непрозрачный. В отраженном свете в аншлифе — белый, изотропный, без внутренних рефлексов. В скрытокристаллических массах галенит определяется по удельному весу и легкой растворимости в азотной кислоте с выделением серы и белого осадка $PbSO_4$, вообще же определяется по цвету, блеску, спайности по кубу, малой твердости и удельному весу.

Галенит — характерный минерал гидротермальных месторождений, где нередко дает богатые концентрации в парагенезисе со сфалеритом (ZnS). В осадочных отложениях считался редким, но в последнее время все чаще в них обнаруживается, обычно в незначительных количествах. Осадочный галенит известен в угленосных свитах, в некоторых фосфоритах и сферосидеритах (Константинов, 1954) и нефтеносных свитах, где он может быть как диагенетическим (чаще), так и эпигенетическим. Галенит является показателем ясновосстановительной обстановки.

В отношении галенита, обнаруживаемого в осадочных породах, некоторые исследователи во многих случаях придерживаются мнения о гидротермальном его происхождении, даже и при полном отсутствии признаков гидротермальных процессов. Поэтому особый интерес представляет находка в последнее время экзогенного галенита в низах зоны окисления сульфидного месторождения (Руденко, 1954). Здесь галенит образует оторочки из мельчайших зерен вокруг крупных первичных зерен сфалерита, а местами выполняет тончайшие трещинки в сфалерите, располагаясь часто на выклинивании волосовидных смитсонитовых ($ZnCO_3$) прожилков. В данном случае галенит формировался во время частичного растворения сфалерита; в связи с этим встает вопрос о разных значениях окислительно-восстановительного потенциала для образования PbS и ZnS , но он не может быть решен без учета состава самого реагирующего раствора.

При окислении на воздухе или в воде переходит в сульфат ($PbSO_4$) и затем церуссит ($PbCO_3$), оторочка которых, вследствие малой их растворимости, предохраняет зерна или участки галенита от полного окисления.

Сфалерит (цинковая обманка) — ZnS

Сульфид цинка химического состава: 67,1% Zn ; 32,9% S ; кубической сингонии. Твердость 3—4; уд. вес 3,9—4,2. Кристаллы имеют тетраэдрический облик, иногда додекаэдрический. Цвет буро-черный, бурый, черный, реже желтый, иногда зеленоватый, красноватый; черта белая, светло-желтая или светло-буроватая (у железистых разновидностей — коричневая). Блеск алмазный. Спайность по (110) весьма совершенная. Показатель преломления в просвечивающих кристаллах (в петрографических шлифах сфалерит прозрачный до просвечивающего) высокий: $N=2,37$, увеличивающийся с повышением содержания железа до 2,43—2,47. В отраженном свете в аншлифе цвет серый; изотропен, внутренние рефлексии от белых до темно-коричневых.

Отличается изометрической формой кристаллов со спайностью по ромбододекаэдру и блеском. В прозрачных шлифах узнается по резкому положительному рельефу, изотропности (обычно, если нет аномалий) и коричневатой окраске; в иммерсионных препаратах полупрозрачен (темно-серые или коричневые зерна). В концентрированной азотной кислоте растворяется с выделением серы; растворяется также в горячей крепкой соляной кислоте.

Сфалерит в основном минерал гидротермальный. В осадочных породах может присутствовать в виде как аллотигенных зерен, так и встречающегося, обычно в небольших количествах, аутигенного образования (диагенетического и эпигенетического). Аутигенный осадочный сфалерит встречен в некоторых месторождениях углей, некоторых сферосидеритовых и фосфоритовых конкрециях, редко наблюдается в нефтеносных свитах, а также в отдельных карбонатных породах.

VI. ГРУППА ФОСФАТОВ

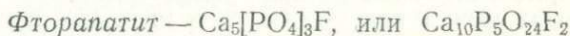
Осадочные фосфаты — довольно распространенные аутигенные минералы; среди них выделяются две основные подгруппы — фосфаты кальция и фосфаты железа.

ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Аутигенные осадочные фосфаты кальция в основном связаны с фосфоритами, а также с осадочными породами, незначительно обогащенными ими. Среди осадочных фосфатов кальция можно выделить следующие основные минералы: фторапатит, гидроксилапатит, фторгидроксилапатит, франколит (штаффелит), коллофан, курскит, карбонатапатит (подолит, или даллит).

Для обнаружения фосфатов кальция обычно применяется один из двух вариантов распространенной качественной реакции (Теодорович, 1950, стр. 49). В первом случае реактивами служат концентрированная азотная кислота и молибденово-кислый аммоний. Сначала порошок молибденово-кислого аммония, для проверки его чистоты, смачивают крепкой азотной кислотой (при этом белая окраска порошка не должна заметно меняться). Затем небольшой кусочек испытуемой породы или минерала кладут на стекло, посыпают порошком молибденово-кислого аммония и смачивают крепкой азотной кислотой. Появление осадка желтой окраски и густота его указывают на наличие и количество фосфата кальция, а также на характер его распределения в породе.

Во втором случае на кусочек или лучше порошок исследуемого материала наносят большую каплю аммиака, затем добавляют пять капель бензидина (причем возникает слабозеленоватое окрашивание) и наносят 2—3 капли 10%-ного раствора молибденово-кислого аммония. Фосфат кальция дает синее окрашивание.



Более распространенная из двух известных форм апатита (фтор- и хлорапатита). Химический состав фторапатита: 55,5% CaO; 42,3% P₂O₅; 3,8% F. Сингония гексагональная. Минерал Ca₅[PO₄]₃[OH], также гексагональной сингонии, называется гидроксилапатитом.

Твердость фторапатита 5; уд. вес 3,17—3,23. Цвет бледно-зеленый, зеленый, голубой, желтый, фиолетовый, белый; иногда бесцветен. Показатели преломления чистого фторапатита: No=1,633—1,634, Ne=1,629—1,632; No—Ne=0,005—0,002; одноосный, отрицательный; погасание прямое, удлинение отрицательное. Растворяется в азотной, соляной и серной кислотах.

В осадочных породах фторапатит встречается как аутигенный, так и обломочный, или аллотигенный. Аутигенный сингенетический фторапатит слагает некоторые желвачные или пластовые фосфориты, связанные с морскими осадочными об-

разованиями, в которых находится в виде фторапатита и фторгидроксилапатита. В частности, фторапатитом сложены коренные конкреционные фосфориты кембро-силура и коренные желвачные фосфориты сеномана Подолии (Фурман, 1954). Фторапатит содержится также в некоторых изверженных и метаморфических породах, пегматитах и гидротермальных жилах.

Гидроксилапатит — $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$, или $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$

Это фтор- или хлорапатит, в котором галоид замещен гидроксидом; гексагональной сингонии. Уд. вес 2,97—3,07. Цвет белый или восково-желтый. Показатели преломления: $N_o=1,651—1,657$, $N_e=1,644—1,653$; $N_o—N_e=0,007—0,004$. Свежие кости и зубы животных, а также, по-видимому, экскременты морских птиц (гуано) сложены гидроксилапатитом. Кроме того, он входит в состав тальково-хлоритовых метаморфических сланцев. С течением времени гидроксилапатит костей и зубов переходит во франколит.

Переотложенные сеноманские фосфориты Подолии сложены, также гексагональным, фторгидроксилапатитом — минералом, промежуточным по составу между фторапатитом и гидроксилапатитом (для него $N_o=1,645$, $N_e=1,641$). В основной массе указанных фосфоритов содержится 2,04% F и 35,28% P_2O_5 , в полостях же этих переотложенных желваков имеются кристаллики почти чистого гидроксилапатита, содержащие всего 0,36% F и 0,3% Cl.

Франколит (штаффелит) — $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$

Минерал гексагональной сингонии. Твердость 4; уд. вес 3,1—3,2. Показатели преломления: $N_o=1,629$, $N_e=1,624$; двупреломление низкое — 0,005—0,006; часто двуосный, отрицательный: $N_g=1,627—1,630$, $N_p=1,614—1,617$; $N_g—N_p=0,013$. Образует натёки и корки, тонкопористые и сплошные массы белого, серого или желтого цвета. Кроме кристаллической формы, франколит известен и в виде оптически аморфной разновидности, называемой коллофаном, или коллофанитом.

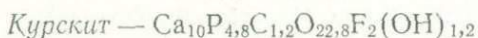
Франколит — главная составная часть многих крупнейших в мире месторождений пластовых геосинклинальных фосфоритов.

Коллофан (коллофанит)

Коллоидный, оптически аморфный фосфат кальция, представляющий, по-видимому, оптически аморфную разновидность франколита. Твердость 2,0—3,5; уд. вес 2,5—2,9. Встречается

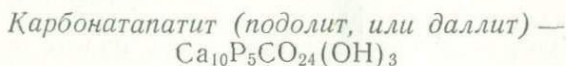
в почковидных агрегатах, оолитах и землистых массах; сложение — от рыхлого до твердого и плотного. Цвет различный — от белого и светло-желтого до буро-черного. Под поляризационным микроскопом аморфный, но, по данным рентгенометрии и электронной микроскопии, — скрытокристаллический минерал. Показатель преломления от 1,57 до 1,62, а по другим авторам — от 1,61 до 1,63.

Коллофан характерен для осадочных пород, составляя вместе с франколитом, по-видимому, основную часть многих фосфоритов главнейших месторождений пластового — геосинклинального типа.



Первоначально выделен В. Н. Чирвинским (1919) с формулой $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_4[\text{CO}_3]\text{F}_2$. Сингония гексагональная. Уд. вес 2,9—3,0 (чистого курскита — 3,0). Цвет обычно серый или бурый (от органических, гумусовых или железистых примесей), иногда белый, черный. Показатель преломления от 1,59 до 1,61; оптически аморфный, скрытокристаллический или явнокристаллический с $n_o=1,597—1,610$, $n_e=1,590—1,602$ и низким дву-преломлением (0,007—0,008).

Курскит слагает желваковые или платформенные фосфориты, широко распространенные в пределах СССР, и встречается в двух основных разновидностях: радиально-лучистой, ранее неправильно называвшейся штаффелитом, и оптически аморфной, которая под электронным микроскопом оказывается состоящей из микроскопических кристаллов. Желваковые стяжения курскита обычно содержат большое количество обломочного кварца и зерен глауконита, а также кальцита, пирита, гидроокислов железа и глинистых частиц. Наконец, курскит слагает также так называемые фосфоритные плиты, представляющие полигенерационные желвачные слои, в которых фосфоритные желваки соединены между собой фосфатом более поздних генераций.



Формула подолита сначала принималась как $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{CO}_3]$. Сингония гексагональная. Твердость 4—5; уд. вес от 2,93—3,0 до 3,13. Цвет белый или желтый, иногда зеленоватый; темно-серая окраска от примеси органического вещества. Показатели преломления: $n_o=1,635—1,628$ (иногда до 1,603), $n_e=1,631—1,619$ (иногда до 1,598); $n_o—n_e=0,004—0,008$; одноосный, отрицательный.

Установлен в пустотах фосфоритных желваков, переотложенных из кембро-силура Подолии в базальные отложения сеномана (Чирвинский, 1907). Как выяснилось (Фурман, 1954), основная масса этих переотложенных шаровых фосфоритовых желваков сложена преимущественно фторгидроксил-апатитом, т. е. минералом, промежуточным между фторапатитом и гидроксил-апатитом. Желваки первичных фосфоритов нижнего палеозоя Подолии состоят из фторапатита. Гидроксил-апатит, в котором небольшая часть ОН замещена F и Cl, наблюдался здесь во внутренних полостях переотложенных фосфоритовых конкреций. Карбонатапатит не встречен в образцах, изученных Е. П. Фурман.

Фосфаты кальция фосфоритов за последнее время подверглись рентгеноструктурному изучению по методу порошковых рентгенограмм Дебая. Рентгеноструктура осадочных фосфатов кальция в одних случаях идентична, а в других сходна с решеткой фторапатита.

ФОСФАТЫ ЖЕЛЕЗА

Осадочные фосфаты железа встречаются в части железорудных месторождений, в виде линз среди торфа и в рассеянном виде, как в некоторых осадочных породах (глинах, песчано-алевритовых глинах и т. п.), так и в современных торфяниках. Среди осадочных фосфатов железа можно выделить: вивианит и паравивианит, керчениты, оксикерченит, босфорит, пицит, бераунит и борицит.

Вивианит — $\text{Fe}_3 \cdot [\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Водный фосфат закисного железа химического состава: 43% FeO, 28,3% P₂O₅, 28,7% H₂O. Разновидность вивианита, содержащая Mn⁺⁺ и Mg или Mn⁺⁺ и Ca, названа паравивианитом (например, 2,01% MnO, 1,32% MgO, 0,48% CaO). Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Твердость 1,5—2,0; уд. вес 2,71—2,95 — у вивианита и 2,60—2,68 у паравивианита. Находится в виде призматических кристаллов, радиально-лучистых и другого типа агрегатов, а также в виде землистых масс. В неокисленном («свежем») виде очень слабо окрашен (беловатый) или бесцветен, а при частичном окислении на воздухе делается голубым или серовато-синим, темно-синим до черносинего, серовато-зеленым, темно-зеленым до зеленовато-черного, переходя при этом в керчениты (см. стр. 164—165). Черта вивианита бесцветная, а окисленных разновидностей голубовато-белая или синяя. Вивианит обладает весьма совершенной

спайностью по (010). Показатели преломления: $N_g = 1,620$ до $1,633$ — $1,636$ (у вивианита меньшие, а у паравивианита большие — $N_g > 1,628$), $N_m = 1,605$ — $1,604$ до $1,596$, $N_p = 1,583$ — $1,590$ до $1,578$ — $1,570$ (у вивианита большие, а у паравивианита меньшие); $N_g - N_p \cong 0,037$ (у вивианита) и около $0,054$ (у паравивианита, по Л. О. Станкевичу); двуосный, оптически положительный.

Вивианит отличается изменением (потемнением) беловатой окраски на воздухе, причем частично окисленные разности обладают характерным голубоватым или серовато-синим цветом и соответствующим цветом черты; твердость низкая. Паравивианит отличается от вивианита меньшим удельным весом, повышенным дупреломлением и химическим составом. В соляной и азотной кислотах легко растворяются.

Вивианит представляет минерал осадочных отложений, возникающий в слабовосстановительной среде. Обычен для железорудных осадочных месторождений, богатых фосфором, и для торфяников, где присутствует обычно в виде землистой разности. Находится вместе с сидеритом, шамозитом и другими минералами закиси железа. Лучисто-игольчатые, звездчатые или листоватые агрегаты вивианитов и керченитов нередко наблюдаются в полостях ископаемых костей животных и раковин или в пустотах бурых железняков в месторождениях Керченского и Таманского полуостровов.

Керчениты

Водные фосфаты закисного железа (вивианиты и паравивианиты), в которых часть Fe^{2+} окислена в Fe^{3+} , в результате чего беловатая или бесцветная окраска вивианитов и паравивианитов становится голубой или серовато-синей, темно-синей до черно-синей, серовато-зеленой, темно-зеленой до зеленовато-черной. Выделяют γ , β - и α -керчениты (Попов, 1910, 1929; Кантор, 1938), различающиеся между собой все большим содержанием Fe_2O_3 , так что в α -керчените Fe_2O_3 уже преобладает над FeO .

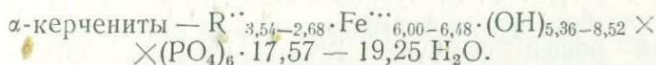
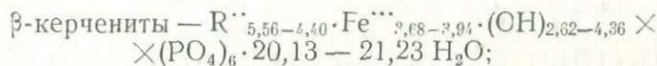
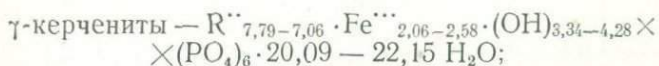
По С. П. Попову, β -керченит имеет формулу $5RO \cdot 2Fe_2O_3 \times 3P_2O_5 \cdot 23H_2O$, а α -керченит — $3FeO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 21H_2O$. М. И. Кантор в качестве самого первого продукта окисления вивианита выделил γ -керченит с формулой $7(Fe, Mg, Mn, Ca)O \cdot Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 23H_2O$. Конечные продукты окисления вивианитов — босфорит и оксикерченит (см. стр. 166). Химический состав β -керченита таков: 0,11% CaO; 0,09% MgO; 0,08% MnO; 23,47% FeO; 20,32% Fe_2O_3 ; 28,25% P_2O_5 ; 27,38% H_2O .

γ - и β -керчениты голубого, синего до сине-черного цвета, причем могут быть и зеленые β -керчениты; α -керченит — зеле-

ного, темно-зеленого или зеленовато-черного цвета. Окисление проходит без явных изменений кристаллической решетки, т. е. керчениты, так же как вивианиты и паравивианиты, моноклинной сингонии. Твердость 1,5—3,0; уд. вес 2,500—2,695 (у паракерченитов меньший — 2,5—2,6). Керченский вивианит (паравивианит) имеет удельный вес 2,63—2,66, а α -керченит (паракерченит) 2,51—2,58. Показатели преломления (по Л. О. Станкевичу): β -керченит — $N_g=1,637—1,665$, $N_m=1,604—1,660$, $N_p=1,582—1,626$; α -керченит — $N_g=1,655—1,696$, $N_m=1,633—1,682$, $N_p=1,613—1,645$; двуосные, отрицательные.

Согласно Ф. В. Чухрову и Л. П. Ермиловой (1956), γ -керченит Железного Рога (псевдоморфозы по древесине) имеет показатели преломления: $N_g=1,648$, $N_m=1,616$; двуосный, оптически отрицательный, а магнезиальный γ -керченит Камыш-Буруна (тоже псевдоморфозы по древесине): $N_g=1,634$, $N_p=1,586$; двуосный, оптически отрицательный.

По данным Ф. В. Чухрова и Л. П. Ермиловой (там же) формулы γ -, β - и α -керченитов имеют следующий вид (принимается, что окисное железо, избыточное по отношению к фосфорной кислоте, связано с гидроксильными группами):



По Ф. В. Чухрову и Л. П. Ермиловой, имеет место постепенный переход от вивианита к босфориту и оксикерчениту, а формулы, принятые С. П. Поповым и М. И. Кантором, отвечают лишь отдельным моментам этого процесса.

Керчениты (и паракерчениты) встречаются в ряде осадочных железорудных месторождений, богатых фосфором (Керченский и Таманский полуострова), и в современных торфяниках, где присутствуют обычно в виде землистой разновидности.

Оксикерченит

Водный фосфат окисного железа, возникающий обычно в результате полного окисления паравивианита или вивианита через промежуточные продукты окисления (керчениты и паракерчениты).

Согласно С. П. Попову (1910, 1929), формула оксикерченита — $\text{RO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. По данным Ф. В. Чухрова и Л. П. Ермиловой, оксикерчениты имеют следующую общую формулу: $\text{R}^{2,47-1,39} \text{Fe}^{8,00-8,64} (\text{OH})_{8,56-12,56} (\text{PO}_4)_6 \cdot 14,04-16,75 \text{H}_2\text{O}$.

Химический анализ оксикерченита, производного от паравивинита Керченского полуострова, таков: 0,79% CaO; 1,22% MgO; 2,57% MnO; 41,82% Fe_2O_3 ; 28,04% P_2O_5 ; 24,98% H_2O ; сумма — 99,42%. Удельный вес — 2,65.

По Л. О. Станкевичу, оксикерченит образует псевдоморфозы по паравивиниту. Твердость 3,0—3,5; уд. вес 2,45—2,58. Бурый или красно-бурый минерал с буро-желтой чертой. В шлифах бледно-желтый; оптически изотропный или слабо анизотропный. Показатели преломления от 1,698—1,702 до 1,712—1,716; двупреломление очень слабое, около 0,002.

Оксикерченит встречается вместе с пицитом и гидрөгетитом.

Некоторые авторы считают оксикерчениты производными только от паравивинитов, т. е. продуктами дальнейшего окисления паракерченитов, а босфорит рассматривают как продукт окисления керченитов.

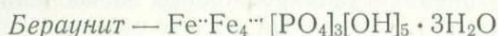
Босфорит

Коллоидный водный фосфат окисного железа, представляющий, по-видимому, продукт полного окисления вивинита. Формула, согласно С. П. Попову (1929), такова: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Ф. В. Чухров и Л. П. Ермилова (1956) приводят для босфоритов формулы, которые можно свести к следующей общей формуле: $\text{R}^{0,74-0,40} \text{Fe}^{8,78-9,26} (\text{OH})_{9,82-10,53} \cdot (\text{PO}_4)_6 \cdot 18,63-20,76 \text{H}_2\text{O}$. Удельный вес 2,53. Цвет бурый или желтый. Оптически аморфный (изотропен), с меняющимся показателем преломления — N около 1,67 (от 1,669 до 1,675), а у части зерен N=1,63—1,64 (по Л. О. Станкевичу).

Пицит — $\text{Fe}_4 \cdot (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

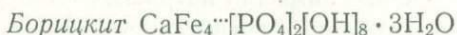
Коллоидный водный фосфат окисного железа. Ф. В. Чухров и Л. П. Ермилова (1956) принимают для пицита $n=21$, а для дельвоксита $n=51$. Анализ пицита с небольшими примесями (Сидоренко, 1944) показал: 47,32% Fe_2O_3 ; 2,39% CaO; 22,56% P_2O_5 ; 0,42% CO_2 ; 1% SiO_2 ; 26,03% H_2O ; сумма — 99,72%. Согласно А. В. Сидоренко, пицит имеет формулу $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Твердость 2—3—4; уд. вес 2,38—2,83. Цвет темно-бурый и буро-красный; черта желтая или красная. Показатель преломления N=1,64—1,68; оптически аморфный.

Известен в железных рудах Керченского полуострова и в других местах.



Основной фосфат окисного и отчасти закисного железа; моноклинной сингонии. Твердость 3—4; уд. вес 2,80—2,99—3,08. Цвет красновато-бурый или красный; черта желтая. Встречается в друзах, радиально-лучистых конкрециях и в виде корок. Показатели преломления: $N_g = 1,815$ — $1,820$, $N_m = 1,786$, $N_p = 1,775$; $N_g - N_p = 0,040$; двусный, положительный.

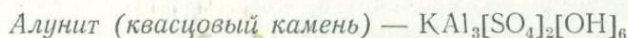
Бераунит встречается обычно полностью окисленным — приближительная формула его $\text{Fe}^{+++}_5 [\text{PO}_4]_3 [\text{OH}]_6 \cdot 2 - 3\text{H}_2\text{O}$.



Коллоидный водный фосфат окисного железа. Твердость 3—4; уд. вес 2,7. Встречается в плотных колломорфных массах. Цвет красновато-бурый. Показатель преломления $N = 1,57$ — $1,67$; оптически аморфный. В кислотах растворяется.

VIII. ГРУППА СУЛЬФАТОВ И ФТОРИДОВ

Главнейшие осадочные сульфаты, за исключением приуроченных к соляным озерам и лагунам, представлены: алунином, ярозитом, кокимбитом, копиапитом, мелантеритом, халькантином, баритом, целестином; вместе с сульфатами мы рассмотрим и один фторид — флюорит.



Химический состав: 11,4% K_2O ; 37,0% Al_2O_3 ; 38,6% SO_3 ; 13,0% H_2O ; часто K_2O приблизительно наполовину бывает замещен Na_2O , и минерал называется тогда натроалунином — $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_3 [\text{SO}_4]_2 [\text{OH}]_6$. Сингония тригональная. Твердость 3,5—4,0; уд. вес 2,6—2,8. Иногда встречается в мелких ромбоэдрических или толстотаблитчатых кристаллах. Цвет белый, реже сероватый, красноватый или желтоватый. Спайность по (0001). Показатели преломления: $N_e = 1,592$, $N_o = 1,572$; $N_e - N_o = 0,020$; у натроалунита $N_e = 1,595$, $N_o = 1,585$ и $N_e - N_o = 0,010$; одноосный, положительный. Обычно встречается в тонкозернистых, землистых, иногда волокнистых массах.

Алунит отличается от сходных минералов белого цвета оптическими свойствами и химическими реакциями. При смачивании раствором азотнокислого кобальта приобретает синюю окраску (реакция на алюминий).

В воде и соляной кислоте нерастворим; в концентрированной серной кислоте растворяется с трудом.

Алунит может быть гидротермального и экзогенного происхождения, представляя в последнем случае большей частью продукт выветривания (конкреционные образования в песках, глинах и бокситах). Осадочный алунит связан с действием поверхностных сернокислотных вод на глиноземистые породы — глины, вулканические туфы и глинистые известняки. Конкреции алунита в глинах (каолиновых и других) могут быть сингенетическими.

Ярозит — $KFe_3^{++}[SO_4]_2[OH]_6$

Химический состав: 9,4% K_2O ; 47,9% Fe_2O_3 ; 31,9% SO_3 ; 10,8% H_2O . Если калий замещен натрием, то минерал называется *натровым ярозитом* (натроярозит). Кристаллизуется в тригональной сингонии. Твердость 2,5—3,5; уд. вес 3,15—3,30. Мелкие ромбоэдрические кристаллики наблюдаются в друзах, выстилающих пустоты. Цвет желтый, охристо-желтый и желто-бурый. Показатели преломления: $N_o=1,820$, $N_e=1,715$; двупреломление высокое ($N_o-N_e=0,105$); одноосный, отрицательный. У натроярозита $N_o=1,832$, $N_e=1,750$; $N_o-N_e=0,082$.

Отличается от гидроокислов железа подгруппы гидрогётита при помощи химических реакций и при растирании между пальцами (дает ощущение жирной массы, тогда как гидрогётиты — жесткого, алеврито-песчанистого вещества). В воде не растворяется, но полностью растворим в соляной кислоте (в слабой, при нагревании); в растворе $BaCl_2$ дает осадок $BaSO_4$.

Встречается весьма часто в зонах окисления железосульфидных (пиритовых) месторождений, в виде конкреций среди нормальных осадочных пород (во многих случаях в глинах по пириту или марказиту) и в виде порошковатых присыпок в глинах (например, в майкопских) неглубоко от дневной поверхности. В водно-воздушной обстановке дает гидроокислы железа.

Кокимбит — $Fe_2^{++}[SO_4]_3 \cdot 9H_2O$

Водный сульфат железа гексагональной сингонии. Твердость 2; уд. вес 2,1. Кристаллики на поверхности пустот ромбоэдрические и таблицеобразные. Цвет темно-желтый, желтовато-белый, фиолетовый. Показатели преломления: $N_e=1,557$, $N_o=1,550$; $N_e-N_o=0,007$ (часто аномальная интерференционная окраска); одноосный, положительный. Встречается в тонкозернистых агрегатах или кристалликах в пустотах. Растворим в воде.

Известен как продукт окисления сульфидов железа в усло-

виях сухого климата, а также в связи с фумарольной деятельностью. В осадочных породах отмечался на Самарской Луке, в Алапаевском районе на Урале и в других местах.

Копианит — $MgFe_4[SO_4]_6[OH]_2 \cdot 18H_2O$

Один из многочисленных известных в природе водных сульфатов трехвалентного железа. Сингония триклинная. Твердость 2,5; уд. вес 2,1—2,2. Цвет обычно серо-желтый, редко красноватый, зеленоватый. Встречается в виде землистых или чешуйчатых агрегатов, корок, выцветов или в шестиугольных табличках. Показатели преломления: $N_g=1,575-1,600$, $N_m=1,528-1,550$, $N_p=1,506-1,540$; $N_g-N_p=0,057-0,070$; двуосный, положительный; плеохроичный. Растворим в воде.

Часто отмечается в зоне окисления железорудных (содержащих сульфиды) месторождений. Образуется в виде выцветов в сухое и жаркое время.

Мелантерит (железный купорос) — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Водный сульфат железа, моноклинной сингонии. Твердость 2; уд. вес 1,8—1,9. Кристаллы ромбоэдрические, иногда игольчатые. Цвет большей частью светло-зеленый, изредка темно-серый. Показатели преломления: $N_g=1,486$, $N_m=1,478$, $N_p=1,471$; $N_g-N_p=0,015$; двуосный, положительный.

От других легкорастворимых сульфатов железа отличается цветом и реакцией на закиссе железо: с аммиаком дает зеленоватый осадок $Fe(OH)_2$, медленно окисляющийся на воздухе. В воде легко растворяется. При нагревании растворяется в собственной кристаллизационной воде.

Образуется из пересыщенных сульфатных вод при недостатке кислорода и развит в глинах каменноугольных месторождений (вероятно, за счет пирита), а чаще — в богатых пиритом рудах ниже зоны окисления.

Халькантит (медный купорос) — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Водный сульфат меди триклинной сингонии. Твердость 2,5; уд. вес 2,1—2,3. Цвет голубой, сине-голубой, синий, иногда с зеленоватым оттенком. Показатели преломления: $N_g=1,546$, $N_m=1,539$, $N_p=1,516$; $N_g-N_p=0,030$; двуосный, оптически отрицательный. В воде легко растворяется, причем окрашивает раствор в синий цвет; характерно, что при погружении железной иглы в раствор медного купороса она покрывается металлической медью.

Халькантит встречается в сплошных зернистых массах или в натечных сталактитовых формах с радиально-волоконистым строением.

Наблюдается в зонах окисления медносульфидных месторождений в районах с сухим климатом.

Барит (тяжелый шпат) — BaSO₄

Сульфат бария, содержащий часто небольшую изоморфную примесь Sr и Ca; при значительном содержании стронция именуется баритоцелестином (по-видимому, имеется полный изоморфный ряд от барита до целестина, с промежуточными свойствами). Барит кристаллизуется в ромбической сингонии. Твердость 3,0—3,5; уд. вес 4,3—4,7. Кристаллы таблитчатые, затем призматические. Чаще окрашен в белый или серый, желтый или бурый (примесь гидроокисей железа), темно-серый и черный (примесь битумов) цвета, реже — в другие; чистые от примесей кристаллы прозрачны и бесцветны. Спайность совершенная по (001) и (110), несовершенная по (010). Показатели преломления: Ng=1,648, Nm=1,637, Np=1,636; Ng—Np=0,012; двусный, положительный. Удлинение положительное; призматические зерна с прямым погасанием. Встречается в виде зернистых масс и радиально-лучистых агрегатов.

Барит выделяется среди сульфатов большим удельным весом. Отличается совершенной спайностью в одном направлении и нерастворимостью в соляной кислоте даже при нагревании (отличие от карбонатов). В шлифе обнаруживает рельеф, шагреневую поверхность и трещины спайности. Весьма сходен с целестином, от которого отличается в шлифе — несколько большим двупреломлением, в иммерсии — несколько большими показателями преломления, в образце или порошке — при помощи химических реакций. Перед паяльной трубкой растрескивается и только в тонких осколках сплавляется, причем окрашивается пламя в желто-зеленый цвет, характерный для бария (целестин плавится в белый шарик и окрашивает пламя в карминово-красный цвет). В виде порошка медленно растворяется в концентрированной серной кислоте.

Барит в осадочных отложениях обычно аутигенный; встречается часто, но в небольших количествах, преимущественно в виде конкреций, а также в цементе песчаников и алевролитов, в глинистых породах, осадочных рудах марганца и железа, иногда в карбонатных породах — известняках и доломитах; в известняках находится также в виде прожилок. Барит довольно обычный минерал гидротермальных месторождений.

Сульфат стронция, часто содержащий изоморфную примесь Са и Ва; по-видимому, существует непрерывный изоморфный ряд между целестином и баритом. При значительных содержаниях бария минерал называется баритоцелестином. Целестин кристаллизуется в ромбической сингонии. Твердость 3,35; уд. вес 3,9—4,0. Кристаллы таблитчатые или призматические. Цвет голубовато-белый или голубовато-серый, реже с красноватым или желтоватым оттенком; иногда бесцветен. Спайность совершенная по (001) и (110), несовершенная по (010). Показатели преломления: $N_g=1,631$, $N_m=1,624$, $N_p=1,622$; $N_g - N_p = 0,009$; двуосный, положительный. Погасание прямое, параллельно главной оси; удлинение положительное. У баритоцелестина оптические и другие свойства — промежуточные между целестином и баритом: увеличение содержания бария выражается в увеличении удельного веса и показателей преломления (N_p от 1,624 до 1,636).

От ангидрита отличается бóльшим удельным весом, от карбонатов — нерастворимостью в соляной кислоте. От сходного барита целестин отличается в шлифе несколько меньшим двупреломлением, в иммерсии — несколько меньшими показателями преломления, а именно — в каждом разрезе $N_p' = 1,622 - 1,624$, против N_p' барита 1,636—1,637 (промежуточные значения N_p' дают баритоцелестины — см. стр. 170) и в образце или порошке — реакцией на стронций: перед паяльной трубкой плавится в белый шарик, причем пламя окрашивается в густой карминово-красный цвет (барий окрашивает пламя в желто-зеленый цвет). Растворяется в крепкой серной кислоте.

В осадочных отложениях целестин почти всегда аутигенный (химический осадок) и связан с лагунными отложениями повышенной солености — доломитами, гипсоносными глинами, мергелями и доломитовыми известняками, сульфатно-доломитовыми породами, гипсами и ангидритами. Редко встречается в гидротермальных жилах и в миндалинах эффузивных изверженных пород.

Генезису осадочного целестина в пермских отложениях Татарии посвящена монография Л. М. Миропольского (1926). Целестин находится здесь в различных формах в доломитах, гипсах и кремнях.

Позднее описан из очень многих пунктов Европейской части СССР (преимущественно в пермских и отчасти в девонских отложениях), а также из отдельных пунктов Азиатской части СССР.

Химический состав: 51,2% Ca; 48,8% F. Минерал кубической сингонии. Твердость 4; уд. вес 3,0—3,2, а у чистых разновидностей 3,15—3,18—3,20. Кристаллы кубического облика или представляют комбинации куба с октаэдром или додекаэдром. Обычно окрашен в фиолетовый, голубой, зеленый или желтый цвет, иногда фиолетово-черный или, наоборот, бесцветен. Совершенная спайность по октаэдру. Характерен низкий показатель преломления — $N=1,433-1,434$; изотропный, но иногда с аномальной поляризацией.

Определяется по кубической форме, октаэдрической спайности, изотропности и низкому показателю преломления; в шлифе бесцветен или слабо окрашен в фиолетовый цвет. Полностью разлагается лишь в крепкой серной кислоте, выделяя HF. Азотная и соляная кислоты воздействуют намного слабее.

Известен гидротермальный, а также осадочный флюорит. В осадочных отложениях флюорит может быть аутигенным и обломочным. CaF_2 выделяется одним из первых из упаривающихся вод осолоненных лагун и вообще соленых вод. Поэтому скопления осадочного флюорита связаны с пелитоморфными химическими доломитами палеозоя, а также с гипсами и ангидритами; иногда флюорит попадает в очень небольших количествах и в морских известняках. В некоторых случаях образование осадочного флюорита было обусловлено не повышением минерализации воды, а резким увеличением концентрации фтористых соединений в воде в связи с богатством фтором пород, слагающих берега или отдельные приподнятые участки прилегающей к бассейну суши. Флюорит цемента некоторых красноцветных песчаников верейского горизонта Подмосковского бассейна, вероятно, возник главным образом по этой причине.

Образование землистого осадочного флюорита, называемого ратовкитом, связано с процессами эпигенеза. Название происходит от рч. Ратовки у г. Вереи Московской обл., где он был описан впервые в доломитовых известняках и доломитах каменноугольной системы. Ратовкит известен в Верхнем Поволжье (Пустовалов, 1937), в Донецком бассейне и в других местах СССР. Образование ратовкита связано с перетолжением CaF_2 и выпадением его вновь в виде аморфной, коллоидной разновидности. Под микроскопом ратовкит оказывается состоящим из мельчайших (0,03—0,05 мм) округлых телец, похожих на опаловые глобулы, но отличающихся от них слабой фиолетовой окраской.

Осадочный флюорит известен в различных районах Совет-

ского Союза: в Подмосковном бассейне (карбон), по р. Северной Двине (в пермских отложениях), в верхнем палеозое Урало-Волжской обл. (главным образом в нижней перми), в Урало-Эмбенской обл. (в тех же отложениях), в нижнем кембрии Алданского района Якутской АССР и т. д.

VIII. ГРУППА РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ (СОЛЯНЫХ ОЗЕР И ЛАГУН)

Мы рассмотрим здесь лишь наиболее обычные природные растворимые соли, а именно: гипс, ангидрит, галит, сильвин, карналлит, каинит, полигалит, глауберит, кизерит, эпсомит, мирабилит, тенардит и натриевую селитру.

Гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Химический состав: 32,5% CaO, 46,6% SO_3 , 20,9% H_2O . Минерал моноклинной сингонии. Твердость 1,5—2,0 (чертится ногтем); уд. вес 2,2—2,4 (обычно 2,3). Кристаллы гипса преимущественно таблитчатые, также призматические. Цвет белый, иногда водяно-прозрачный и бесцветный, а иногда, наоборот, гипс окрашен в те или иные цвета пигментирующими примесями. Спайность весьма совершенная по (010), ясная по (100) и (111). Показатели преломления: $N_g=1,529-1,5305$, $N_m=1,523$, $N_p=1,520-1,521$; $N_g-N_p=0,009-0,0095$; двуосный, положительный; удлинение волокон отрицательное. Встречается в сплошных зернистых массах, а также в виде кристаллов в пустотах и нормально-волоконистых разновидностей (селенит) — в трещинах.

Гипс отличается низкой твердостью (царапается ногтем), а кристаллы его обладают совершенной спайностью по (010). Гипс не выделяет пузырьков CO_2 при смачивании соляной кислотой; в воде, подкисленной серной кислотой (до известного предела — 75 г/л), растворим более, чем в чистой; порошок гипса растворяется в 5- или 10-процентной соляной кислоте при кипячении, в азотной кислоте, в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в концентрированном $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ и др. Растворимость гипса в воде при 20° составляет 0,224 вес. %.

В системе $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ известны четыре фазы: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (полугидрат), $\gamma\text{-CaSO}_4$ («растворимый ангидрит») и $\beta\text{-CaSO}_4$ (ангидрит). В воде гипс переходит в ангидрит с течением времени, при температуре выше 42°, тогда как при более низкой температуре имеет место обратный переход. Гипс при нагревании переходит в полугидрат (на воздухе — медленно при 70° и

быстро при 90—130°, а в воде — при 98°). В случае перегрева при изготовлении прозрачного шлифа из гипса, последний частью или полностью превратится в полугидрат, обладающий яркими цветами интерференции и буроватым оттенком в шлифе.

Для достижения точки насыщения раствора CaSO_4 (в виде гипса) минерализация нормально-морской воды при 30° должна быть увеличена приблизительно в 3,5 раза, причем при повышении минерализации до пятикратной выделяется гипс, а при дальнейшем увеличении солёности стабильной фазой становится ангидрит. При 25° CaSO_4 более продолжительное время, в большей части, выделяется из упаривающейся морской воды в виде гипса; ангидрит в этих условиях начинает выпадать из раствора лишь при достижении точки насыщения раствора NaCl или приближении к ней, т. е. вместе с первыми порциями галита.

В системе чистая вода — CaSO_4 ангидрит является стабильной фазой выше 42—66°, а в морской воде, в условиях обилия в растворе NaCl и наличия MgCl_2 , ангидрит, при достаточном повышении минерализации (см. стр. 175), может возникать при температуре 30 и даже 25°.

Гипс образуется в природе различными способами: а) главным образом путем осаждения из раствора в осолоненных лагунах или соляных озерах, причем при повышении температуры и концентрации растворенных солей вместо гипса отлагается ангидрит; б) в значительной мере при эпигенетической гидратации ангидрита осадочных отложений осолоненных лагун под влиянием поверхностных вод (до глубины 100—150 м от дневной поверхности); в) в зоне выветривания ряда месторождений каменной соли и других солей при гидратации содержащегося в них ангидрита, а отчасти при разложении водой некоторых солей, например, полигалита и глауберита («гипсовые шляпы»); г) в пустынях и полупустынях в коре выветривания; д) при окислении пирита и других сульфидов железа в известковых или известьсодержащих породах (возникает ассоциация гипса с гидроокислами железа); е) редко как гидротермальный минерал в эпитеермальных сульфидных месторождениях, возникающих при низких давлениях и температурах.

Гипс может переходить в ангидрит в сформированных породах при резком повышении минерализации подземных вод.

Ангидрит — CaSO_4

Безводный сульфат кальция химического состава: 41,2% CaO ; 58,8% SO_3 ; ромбической сингонии. Твердость 3,0—3,5;

уд. вес 2,80—3,00. Кристаллы ангидрита толстотаблитчатые или призматические. Цвет белый, часто с голубоватым или сероватым оттенком, голубой; иногда встречаются бесцветные кристаллы. Спайность совершенная по (001) и (010), средняя по (100). Показатели преломления: $N_g = 1,613—1,614$, $N_m = 1,575—1,576$, $N_p = 1,569—1,571$; $N_g - N_p = 0,043—0,044$; двуосный, положительный, с прямым погасанием и отрицательным удлинением.

От сходных полигалита и кизерита ангидрит отличается прежде всего тем, что почти нерастворим в воде; в иммерсии от полигалита опознается чуть большими и от кизерита — явно большими показателями преломления. В соляной кислоте ангидрит растворяется слабо, что его и отличает от карбонатов, а в шлифе у него более низкие — яркие цвета интерференции. От гипса отличается большей твердостью (не чертится ногтем), от барита меньшим удельным весом, а в шлифе, от них же, — большим двупреломлением, яркими цветами интерференции и прямоугольной спайностью по трем направлениям.

Ангидрит представляет типичный химический осадок осолоненных лагун, а иногда образуется эпигенетически при резком повышении минерализации подземных вод. Тонко- и микрористаллический ангидрит быстро выпадал из раствора, а яснокристаллический — замедленно и нередко метасоматически (Теодорович, 1942₁, 1950). Для достижения точки насыщения раствора ангидритом минерализация нормально-морской воды должна быть увеличена при 30° приблизительно в 5 раз, а при 25° почти в 10 раз (приблизительно до начала выпадения из раствора первых порций NaCl).

Встречается ангидрит обычно (вместе с гипсом, каменной солью и доломитами) в отложениях осолоненных лагун преимущественно палеозойского возраста, образуя пласты, пачки, прослои, линзы или вкрапления. В ангидритах, представляющих продукты упаривания нормально-морской (лагунной) воды, главным карбонатом (примесью) обычно, особенно при значительном или высоком парциальном давлении углекислоты в атмосфере, является доломит; иногда, в случаях приближения солености к насыщению раствора NaCl, главным карбонатом может быть магнезит (или гидромагнезит), нередко с кальцитом. Ангидрит играет большую роль в составе первичных пятнистых ангидрито-доломитовых пород, представляющих продукты одновременного осаждения доломита и ангидрита и распространенных в лагунных отложениях палеозоя (Теодорович, 1942₁, 1946₂, 1950, 1955).

Ангидрит возникает также эпигенетически, в результате метасоматоза или медленного выпадения из концентрирован-

ных хлоркальциевых и тому подобных глубинных вод, в которых резко понижена его растворимость. Такое происхождение имеет ангидрит многих органогенных известняков, цемента некоторых песчаников и т. д. Наконец, изредка наблюдается ангидрит гидротермального или контактово-метасоматического генезиса.

При воздействии поверхностных холодных вод ангидрит присоединяет воду, переходя в гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и сильно увеличиваясь в объеме. Это свойство ангидрита может вызвать иногда нарушение в залегании прилегающих пластов.

Галит (каменная соль) — NaCl

Минерал кубической сингонии. Твердость 2,0—2,5; уд. вес 2,1—2,2. Кристаллы имеют кубическую форму. В чистом виде бесцветен и прозрачен или белый; примесями может быть окрашен в различные цвета: серый, желтый, красный, бурый и черный. Иногда встречается характерная густо-синяя окраска в виде полос или пятен, наблюдающаяся преимущественно в участках, подвергшихся сильной деформации. Спайность весьма совершенная по кубу. Показатель преломления 1,544; изотропен.

Галит легко растворим в воде (вкус раствора соленый), поэтому для наблюдения его в шлифах последние должны изготавливаться на глицерине. Узнается также по низкой твердости.

Галит (NaCl) определяется химически из подкисленного азотной кислотой раствора AgNO_3 по выпадению белого творожистого осадка AgCl . В случаях небольшого содержания NaCl (точнее Cl') в породе, он открывается следующим способом: 1) берут небольшую навеску порошка породы (например, 0,5 г) и взбалтывают с дистиллированной водой (для гарантии ее можно немного подогреть); 2) отфильтровывают чистый раствор; 3) вводят 1—2 капли азотной кислоты для получения кислой среды; 4) капают раствор AgNO_3 . При небольших количествах NaCl получают, по мере повышения содержания Cl' , следующие результаты: а) крайне слабая опалесценция; б) очень слабая опалесценция; в) слабая опалесценция; г) средняя опалесценция; д) сильная опалесценция; е) слабо мутный раствор; ж) мутный раствор; з) сильно мутный раствор; и) сильно мутный раствор и осадок, количество которого может быть различно.

Встречается среди осадочных горных пород в виде плотных крупнокристаллических масс, образующих самостоятельные пласты, линзы, штоки и т. п., или в рассеянном виде. На

дне современных соляных озер и лагун самосадочная соль присутствует в виде рыхлых кристаллических агрегатов.

Галит — типичный химический осадок из упаривающихся, достаточно минерализованных вод в резко осолоненных лагунах или соляных озерах, выпадающий после осаждения ангидрито-доломитовых пород и ангидрита (гипса). Для выделения галита из современной морской — океанической воды объем ее должен быть сокращен путем выпаривания приблизительно в 10 раз. Галит выпадает сначала один, а потом (при повышении минерализации) вместе с сильвином и другими легко-растворимыми солями.

Сильвин — KCl

Химический состав: 52,5% K; 47,5% Cl. Часто содержит механическую примесь NaCl и Fe₂O₃. Минерал кубической сингонии. Твердость 1,5—2,0; уд. вес 1,97—1,99. Кристаллы кубического облика. Бесцветный, белый, голубоватый, розовый и ярко-красный (от включений Fe₂O₃). Показатель преломления $n = 1,490$; изотропен. Встречается преимущественно в сплошных зернистых массах. Распространен в природе значительно меньше, чем галит.

Растворим в воде. Вкус горько-соленый. В шлифах, изготовленных на глицерине, отличается от галита отрицательным рельефом. В подкисленном азотной кислотой растворе AgNO₃ дает, как и галит, белый осадок AgCl.

Сильвин, как и галит, образуется в качестве химического осадка, выпадающего из вод резко осолоненных лагун и соляных озер. Встречается реже, так как начинает выпадать из рассолов позднее (требуется сокращение исходного объема океанической воды до 1—1,5%) и потому находится в верхах соляных залежей; иногда представляет продукт разложения карналлита (KCl · MgCl₂ · 6H₂O). Встречается вместе с галитом, слагая породы, называемые сильвинитами. В процессе эпигенеза сильвин может (в месторождениях сульфатных — с MgSO₄) замещаться полигалитом.

Сильвин известен в ряде месторождений ископаемых солей и в современных приморских калийных озерах. Обычно сильвин входит в состав трех групп соляных пород: галитовых (каменной соли), сильвин-галитовых (или сильвинитовых) и галит-карналлитовых.

Карналлит — KCl · MgCl₂ · 6H₂O

Химический состав: 14,1% K; 8,7% Mg; 38,3% Cl; 38,9% H₂O; ромбической сингонии. Твердость 2—3; уд. вес 1,6. Обыч-

но находится в сплошных зернистых массах розового или красного цвета (от тонкорассеянной примеси Fe_2O_3); иногда окраска бурая или желтая (примесь гидроокислов железа); чистые разновидности бесцветны. Показатели преломления: $N_g = 1,494$, $N_m = 1,475$, $N_p = 1,466$; $N_g - N_p = 0,028$; двуосный, положительный; спайность отсутствует. Вкус резкий горько-соленый. Крайне гигроскопичен: на воздухе расплывается, падаясь на KCl и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворяясь в воде, издает треск, а при сверлении острием ножа — резкий скрип (освобождаются пузырьки газа).

Карналлит — типичный химический осадок из упаривающихся резко осолоненных вод. Находится совместно с галитом и сильвинитом, выделяясь одним из последних при усыхании рапы осолоненных лагун и приморских соляных озер.

Каинит — $\text{KMg}[\text{SO}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Минерал моноклинной сингонии. Твердость 2; уд. вес 2,1. Желтовато- или серовато-белого, иногда красного цвета или бесцветен. Спайность совершенная по (001). Показатели преломления: $N_g = 1,516$, $N_m = 1,505$, $N_p = 1,494$; $N_g - N_p = 0,022$; двуосный, отрицательный. Обычно встречается в виде плотных зернистых масс.

В воде легко растворяется; вкус горько-соленый. В отличие от карналлита негигроскопичен; отличается от него также несколькими более высокими показателями преломления.

Известен в соляных калийных месторождениях, где находится вместе с карналлитом, кизеритом, галитом и тому подобными минералами. При выветривании переходит в эпсомит, полигалит и другие минералы.

Полигалит — $\text{K}_2\text{MgCa}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Минерал триклинной сингонии. Твердость 2,5—3,0; уд. вес 2,72—2,78. Цвет серый, белый с сероватым или желтоватым оттенком, розовый, кирпично-красный. Спайность по (100). Показатели преломления: $N_g = 1,567$, $N_m = 1,562$, $N_p = 1,548$; $N_g - N_p = 0,019$. Находится в плотных, волокнистых и шестоватых агрегатах.

Вода разлагает полигалит: выщелачивает из него соли K и Mg , причем накапливается осадок, отвечающий по составу гипсу.

Полигалит — минерал соляных месторождений, кристаллизующийся из рассолов, богатых K , Mg и Ca , при температурах от 0 до 80°. Распространен среди сульфатных калийных месторождений. Полигалит может развиваться также на месте силь-

вина (см. выше), каинита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) и некоторых других солевых минералов, содержащих К.

Глауберит — $Na_2Ca[SO_4]_2$, или $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$

Минерал моноклинной сингонии. Твердость 2,5—3,0; уд. вес 2,7—2,83. Кристаллы таблитчатые и призматические. Цвет светло-желтый, серый, бурый, розовый и красный (от примесей тонкорассеянных окислов и гидроокислов Fe или других), а чистый глауберит — бесцветный. Спайность по (001) совершенная. Показатели преломления: $N_g = 1,536$, $N_m = 1,535$, $N_p = 1,515$; $N_g - N_p = 0,021$; двуосный, оптически отрицательный.

В шлифах отличается от гипса более высоким двупреломлением. В иммерсии эпсомит и мирабилит отличаются от глауберита более низкими показателями преломления.

В воде разлагается, причем образуются гипс и мирабилит, а если воды большее количество, то в осадке остается только гипс.

Глауберит является минералом соляных залежей, а именно — первичным химическим осадком из рапы солеродных бассейнов. В условиях выветривания глауберит неустойчив.

Кизерит — $MgSO_4 \cdot H_2O$

Минерал моноклинной сингонии. Твердость 3,5; уд. вес 2,57. Обычно мутный, белый с желтоватым оттенком. Показатели преломления: $N_g = 1,584$, $N_m = 1,533$, $N_p = 1,520$; $N_g - N_p = 0,064$; двуосный, положительный; угол погасания $cN_g = 76^\circ$. В воде растворяется медленно.

От эпсомита отличается более высокими показателями преломления и двупреломлением, от ангидрита, наоборот, меньшими показателями преломления; от полигалита его отличают в иммерсионной жидкости с $N = 1,567$.

Кизерит — минерал соляных месторождений, обычно представляющий продукт дегидратации эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) или гексагидрата ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Из рапы кристаллизуется редко и в числе последних минералов. На влажном воздухе постепенно переходит в эпсомит.

Эпсомит (горькая соль) — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

Минерал ромбической сингонии. Твердость 2,0—2,5; уд. вес 1,68—1,75 (часто около 1,70). Кристаллы призматические или игольчатые. Белый или бесцветный, прозрачный. Спайность по (010) совершенная. Показатели преломления: $N_g = 1,461$,

$N_m = 1,455$, $N_p = 1,433$; $N_g - N_p = 0,028$; двуосный, отрицательный. В воде легко растворяется. Отличается горько-соленым вкусом. От других водных сульфатов магния или более сложных сульфатов эпсомит можно отличить при помощи химического анализа.

Эпсомит известен в некоторых соляных месторождениях, а чаще встречается в современных магниезольно-сульфатных самосадочных соляных озерах, где осаждается обычно вместе с галитом. Известен, кроме того, в виде выцветов среди осадочных пород (в трещинах и пустотах или на открытой поверхности их под карнизами), причем в этих случаях часто связан с процессами раздоломичивания. Наконец, имеются находки эпсомита гидротермального, очень низкотемпературного. В залежах солей палеозоя неизвестен (перешел в кизерит).

Мирабилит (глауберова соль) — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

Многоводный сульфат натрия, химического состава: 19,3% Na_2O , 24,8% SO_3 , 55,9% H_2O ; моноклинной сингонии. Твердость 1,5—2,0; уд. вес 1,48—1,49. Кристаллы короткостолбчатые. Бесцветный и прозрачный до белого и мутного. Спайность по (100). Показатели преломления очень низкие: $N_g = 1,398$, $N_m = 1,396$, $N_p = 1,394$; $N_g - N_p = 0,004$; двуосный, отрицательный; $cN_g = 31^\circ$. Обычно встречается в сплошных зернистых агрегатах.

Мирабилит очень легко растворяется в воде, на вкус солоноватый и горьковатый, охлаждающий. Отличается от других легкорастворимых водных сульфатов и хлоридов малым удельным весом, низкими показателями преломления и двупреломлением: при воздействии соляной кислотой не выделяет CO_2 , чем отличается от соды. В сухом воздухе мирабилит превращается в белое порошковатое вещество — тенардит (Na_2SO_4).

Мирабилит выпадает из насыщенных натрием и сульфатным анионом вод соляных озер при температуре ниже 33° (при температуре выше 33° в этих условиях кристаллизуется безводный сульфат натрия — тенардит) или при значительном понижении температуры в осеннее и зимнее время (например, в Кара-Богаз-Голе до 1939 г. зимой при температуре воды ниже 6°). В присутствии в растворе $NaCl$ выпадение тенардита вместо мирабилита при упаривании начинается при температуре несколько ниже $33-32^\circ$.

Тенардит — Na_2SO_4

Безводный сульфат натрия, ромбической сингонии. Твердость 2—3; уд. вес 2,68—2,69. Кристаллы дипирамидального

облика. Обычно бесцветный, прозрачный, иногда обладает красноватым оттенком. Часто находится в друзах или зернистых агрегатах. Показатели преломления: $N_g = 1,484 - 1,485$, $N_m = 1,474 - 1,477$, $N_p = 1,464 - 1,471$; $N_g - N_p = 0,021 - 0,013$; двусный, положительный. В воде легко растворим.

Из пересыщенных растворов выделяется лишь при температуре выше $32,5^\circ$, а в присутствии NaCl — и при несколько более низкой; вообще же при более низкой температуре образуются мирабилит.

Тенардит, как и мирабилит, выпадает при упаривании из вод соляных озер, а также возникает путем дегидратации мирабилита; например, летом (до 1939 г.) на дне зал. Кара-Богаз-Гол мирабилит растворялся, а выброшенный на берег превращался в верхнем своем слое в тенардит.

Натриевая селитра (чилийская селитра) — NaNO_3

Минерал тригональной сингонии. Твердость 1,5—2,0; уд. вес 2,2—2,3. Цвет белый, серый, красновато-бурый, желтый. Спайность по ромбоэдру (1011) совершенная. Показатели преломления: $N_o = 1,585$, $N_e = 1,337$; $N_o - N_e = 0,248$; одноосный, оптически отрицательный. Легко растворяется в воде. Вкус слегка солоноватый, охлаждающий.

Возникает в сухих жарких областях без растительности путем биохимического окисления азотсодержащих органических веществ (из экскрементов птиц и отбросов животных), нитробактерий, микроводорослей и т. п. Редкие здесь дожди сносят селитру в понижения или ложбины, где постепенно формируются или селитряные солончаки, или сплошные скопления селитры. Встречается вместе с гипсом, мирабилитом, галитом. Известны также отдельные озера с самосадочной натриевой селитрой (Доронинские озера в Забайкалье) в смеси с глауберовой солью ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

IX. ГРУППА САМОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Из самородных элементов мы рассмотрим прежде всего самородную серу, поскольку она представляет наибольший интерес для нефтяников, а также самородные медь и железо.

Самородная сера — S

В природных условиях устойчива ромбическая полиморфная модификация серы — α -сера, или просто сера. Твердость 1—2; уд. вес 2,05—2,08. Кристаллы обычно пирамидального (дипирамиды) или усеченнопирамидального (дипирамидаль-

ного) облика. Окрашена в различные оттенки желтого цвета, а иногда в бурый и черный цвет (от примеси органического вещества). Порошок бледно-желтоватый. Блеск на гранях алмазный, а в изломе жирный. Спайность несовершенная по (001), (110) и (111). В иммерсии окраска светло-желтая. Показатели преломления: $n_g = 2,240-2,245$, $n_m = 2,038$, $n_p = 1,951-1,958$; $n_g - n_p = 0,287$; двусна, положительна. Встречается в виде вкраплений или сплошных, иногда землистых масс.

Сера узнается по характерному цвету, низкой твердости, хрупкости, жирному блеску на изломе; в иммерсии — по цвету и высоким показателям преломления; в шлифе — по резкому рельефу и шагреновой поверхности, а также белой интерференционной окраске высшего порядка. Перед паяльной трубкой, на горелке или от спички легко плавится и горит голубым пламенем с характерным запахом (выделение SO_2). Сера легко растворима в керосине, скипидаре и сероуглероде¹, но в соляной и серной кислотах не разлагается. Крепкая азотная кислота и царская водка переводят серу в серную кислоту. Электропроводность и теплопроводность очень слабые, поэтому сера применяется как изолятор.

Главная часть самородной серы связана с образованием ее биохимическим путем в осадочных (обычно карбонатных) отложениях, содержащих гипс, твердые и жидкие битумы, нефтяные газы. Часть осадочной серы, по-видимому, сингенетическая, а другая — явно эпигенетическая. Эпигенетическая сера может возникать разными путями: 1) восстановлением сульфат-иона при его миграции сверху или сбоку, например к газонефтяной залежи, на границе окислительной и восстановительной зон; 2) окислением поднявшегося снизу сероводорода до самородной серы, приблизительно в том же переходном разделе; 3) в результате проникновения сероводородных вод к залежам гипса или ангидрита. Кроме того, известна также самородная сера, связанная с вулканической деятельностью и, наконец, образующаяся из сульфидов в нижних частях зоны окисления рудных месторождений.

Самородная медь — Cu

Обычно химически чистая; сингония кубическая. Твердость 2,5—3,0; уд. вес 8,5—8,9. Хорошо образованные кристаллы редки, встречаются также двойники сростания, иногда в форме кристаллических дендритов. Цвет ее медно-красный, часто

¹ Аморфная модификация серы, встречающаяся как примесь в кристаллической самородной сере, нерастворима в сероуглероде.

с побежалостью. Блеск типично металлический. В отраженном свете в аншлифе ярко-розовая; изотропна.

Самородная медь находится в трещинах пород в виде агрегатов (неправильно-пластинчатых дендритов) экзогенного происхождения или слагает мелкие зерна в породах, натечные образования, вкрапления, а в зонах окисления медных месторождений иногда образует сплошные массы.

Для самородной меди характерны — цвет и блеск, большой удельный вес, ковкость, крючковатый излом и высокая электропроводность. В разбавленной азотной кислоте растворяется легко, причем раствор окрашивается в зеленый цвет, а в соляной кислоте — с трудом, с образованием хлорида меди. Водный раствор в аммиаке имеет характерный синий цвет.

Интересно, что металлическое железо обладает свойством осаждать из сульфатных растворов медь, а поэтому железные опилки используются для получения меди на соответствующих производствах.

Для возникновения самородной меди необходимы восстановительные условия, причем она наиболее обычна для нижних частей зон окисления медно-сульфидных месторождений; известна также в типичных гидротермальных месторождениях или в гидротермально измененных основных магматических породах и в нормальных осадочных породах, преимущественно в песчаниках.

В нижних частях зон окисления медно-сульфидных месторождений самородная медь находится вместе с купритом, малахитом, иногда с халькозином и другими медными минералами.

В песчаниках и отчасти в других осадочных породах самородная медь может наблюдаться в виде цемента или в неправильной формы конкрециях, в некоторых случаях вместе с купритом, малахитом и азурином.

Л. М. Миропольский в работе о медных рудах пермских отложений Татарии (1938) отмечает присутствие самородной меди только в двух месторождениях — у дер. Красновидово и дер. Антоновки, где она находится среди гипсов в отложениях татарского яруса. Здесь самородная медь наблюдается вместе с выделениями брошантита — $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}[\text{OH}]_2$ и халькозина, а иногда без них, в виде рассеянных выделений; изредка на поверхности меди видны продукты ее окисления — куприт и малахит. Л. М. Миропольский связывает образование самородной меди с процессами восстановления брошантита.

В медистых песчаниках Джекказганского месторождения Д. Г. Сапожников (1948) и Ф. В. Чухров отмечают самородную медь в числе гипергенных минералов, пользующихся ограниченным распространением. В. А. Полянин и И. Н. Горизон-

това (1939) указывают на наличие самородной меди в одном месторождении медных руд Кировской обл., в виде микроскопических выделений в темно-серых пермских глинах.

Самородная медь в кислородной обстановке (на воздухе) окисляется, покрываясь окислами меди, а в богатой кислородом водной среде окружается корками гидрокарбонатов меди — малахита и азурита.

В свою очередь самородная медь может замещать куприт, халькозин и обломки древесины, образуя псевдоморфозы по ним.

Самородное железо или α -Fe (феррит)

Кристаллизуется в кубической сингонии. α -Fe — низкотемпературная модификация железа, в отличие от γ -Fe, представляющего высокотемпературную (свыше 906°) модификацию, также кубической сингонии. Твердость 4—5; уд. вес 7,0—7,9. Цвет стально-серый; черта стально-серая. Блеск яснометаллический (в свежем изломе). В полированных шлифах металлически-белый. Обычно находится в виде крайне мелких зерен неправильной формы, а иногда в виде более крупных скоплений.

Для α -Fe характерны ковкость и резко выраженная магнитность. На воздухе самородное железо легко окисляется, в азотной кислоте растворяется.

Известно метеоритное, теллурическое (связанное с основными и ультраосновными магматическими породами) и экзогенное самородное железо. Нас интересует именно последнее, обнаруженное в «кремнистых сланцах», т. е. листоватых силицитах (о-в Борнео), в цементе некоторых обломочных пород девона Тимана, в продуктах каменноугольных пожаров, в торфяниках и встречающееся как продукт восстановления органическим веществом кислородных соединений (например, бурого железняка) и растворимых солей железа в верхних частях литосферы. В некоторых случаях самородное железо находится в форме инкрустаций по растительным тканям.

Глава IV

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ИЗ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ В СВЯЗИ С МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕМ

Большое значение коллоидальных систем почти для всех явлений, связанных с хемогенным и биогенным осадкообразованием, и притом для всех случаев его (выветривание материнских пород, перенос, отложение и процессы диагенеза), делает целесообразным специальное рассмотрение коллоидов в данной сводной работе. Среди аутигенных минералов осадочных пород имеются как типичные природные коллоиды, так и метаколлоиды и, кроме того, ряд минералов мог быстро проходить коллоидальное состояние в стадию седиментации.

М. В. Ломоносов в работе «Введение в истинную физическую химию» (1747—1752 гг.) установил два типа выделения растворенных веществ — кристаллизацию и свертывание. Коллоидные растворы он выделил под названием соков.

Английский ученый Грэм (1861 г.), изучая скорость диффузии разных веществ через животные перепонки, выделил две основные группы веществ: 1) быстро диффундирующие через перепонки и легко кристаллизующиеся, которые и были названы кристаллоидами; 2) непроникающие через животные перепонки и не кристаллизующиеся, названные коллоидами, т. е. «подобными клею».

К кристаллоидам были отнесены сахар, каменная соль, гипс и другие вещества, которые при растворении образуют истинные растворы. В качестве коллоидов были выделены клей, кремневая кислота, сера и др.

В 1869 г. И. Г. Борщов в труде «О свойствах и частичном строении некоторых коллоидных веществ, участвующих в образовании растительных и животных организмов», в противо-

положность Грэму, пришел к выводу, что коллоидные частицы сами являются кристаллическими. Позднее было установлено, что одно и то же вещество может, в зависимости от условий, проявлять свойства как кристаллоида, так и коллоида. Даже такой типичный кристаллоид, как каменная соль, в бензоле дает коллоидный раствор. Наоборот, мыло, образующее коллоидный раствор в воде, в спиртовом растворе проявляет свойства кристаллоида. Таким образом, правильнее различать кристаллоидное и коллоидное состояния вещества.

Минералоги давно начали осознать крупную роль коллоидов в минералообразовании и, в частности, в переносе вещества природными водами. В. И. Вернадский в работе 1925 г. определенно указывал на важную роль коллоидов для большинства типов поверхностных вод. Большая роль коллоидных веществ в составе современных природных вод и в процессах осадкообразования была показана С. А. Шукаревым и Т. А. Толмачевой (1930), М. А. Кулаковым (1938) и многими другими гидрохимиками. В 1936 г. Ф. В. Чухровым была написана специальная обобщающая работа — «Коллоиды в земной коре». Крупная роль коллоидов в осадкообразовании была подчеркнута Л. В. Пустоваловым в его «Петрографии осадочных пород» (1940).

Недавно Ф. В. Чухров (1955) написал обширную монографию о коллоидах в земной коре, учитывающую новейшие данные и освещающую роль коллоидов в образовании минералов при выветривании, субаквальной седиментации и формировании гидротермальных месторождений; в этой же работе дается характеристика коллоидных и метаколлоидных минералов.

Коллоиды представляют дисперсные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы (твердой, жидкой или газообразной) и занимающие промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно-ионно-дисперсными системами) и суспензиями и эмульсиями (грубодисперсными системами). Все дисперсные системы условно, по величине частиц дисперсной фазы, подразделяются на следующие группы:

а) Грубодисперсные системы, в которых размеры частиц дисперсной фазы превосходят $0,1\mu$ (по некоторым авторам, 1μ); если дисперсная фаза представлена твердыми частицами, то говорят о взвесах, или суспензиях; если же дисперсная фаза состоит из мельчайших частиц жидкости, то говорят об эмульсиях. Глина, взмученная с водой, дает пример суспензии, а мельчайшие частицы нефти в воде представляют эмульсию, и т. д. Частицы грубодисперсных систем видимы в обычный микроскоп.

б) Коллоиды, или коллоидные системы, — дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы от $0,1 \mu$ до 1μ , т. е. от 10^{-5} до 10^{-7} см (по некоторым авторам от 1μ до 1μ , т. е. от 10^{-4} до 10^{-7} см); коллоидные частицы проходят через поры бумажного фильтра, но не проникают через ультрамикropористые животные или растительные мембраны — перепонки. Частицы коллоидных систем наблюдаются при помощи ультрамикроскопа или электронного микроскопа. Оседание частиц с $d < 0,1 \mu$ под действием силы тяжести практически уравнивается их диффузией — броуновским движением.

в) Истинные растворы, или молекулярно-ионно-дисперсные системы, обладают размерами частиц дисперсной фазы менее 1μ .

П. А. Ребиндер выделяет, помимо истинных растворов: а) коллоидно-дисперсные системы с диаметром d частиц $< 0,1 \mu$; б) системы с промежуточной дисперсностью — d частиц от $0,1$ до 1μ ; в) грубодисперсные системы — d частиц более 1μ .

Коллоиды отличаются от истинных растворов малыми скоростями диффузии, неспособностью проникать через животные и растительные мембраны — перепонки, пергаментную бумагу и свойством рассеивать свет. От грубодисперсных систем коллоиды отличаются достаточной устойчивостью в отношении самопроизвольного расслаивания (оседания или всплывания частиц).

К коллоидам относятся: а) жидкие коллоидные растворы, или золи (лиозоли), среди которых по характеру дисперсионной среды различаются — водные коллоидные растворы, или гидрозолы, спиртовые коллоидные растворы, или алкозоли; б) студнеобразные системы (студни), или гели; дисперсная фаза в гелях представлена неподвижными твердыми частицами, связанными между собой молекулярными силами в единое целое («сплошную структуру»), а жидкая дисперсионная среда занимает промежутки между этими частицами; в) аэрозоли — с газообразной (например, воздух) дисперсионной средой и твердой (дымы) или жидкой (туманы) дисперсной фазой; г) твердые тела, такие, как кристаллозоли (дисперсионная среда — кристаллическое вещество), некоторые металлические сплавы, минералы — затвердевшие гели, стекла (витреозолы), в которых находятся многочисленные разрозненные частицы или агрегаты коллоидных размеров; такие однокомпонентные коллоиды именуется изокolloидами. Коллоидные растворы с твердой дисперсионной средой (кристаллозоли и витреозолы) носят название твердых дисперсоидов.

П. А. Ребиндер (Поспелова, 1950) различает следующие дисперсные системы:

1) Дисперсные системы в газах

- а) при коллоидной дисперсности: пыль в верхних слоях атмосферы;
- б) при грубой дисперсности:
 - жидкость в газе — туманы;
 - твердое тело в газе — думы.

2) Дисперсные системы в жидкостях

- а) при коллоидной дисперсности: твердое тело в жидкости — золи;
- б) при грубой дисперсности: твердое тело в жидкости — суспензии;
 - газ в жидкости
 - жидкость в жидкости } эмульсии.

3) Дисперсные системы в твердых телах

твердое в твердом — золи золота в стекле (рубиновые стекла);
окрашенные коллоидными примесями кристаллы (дымчатый топаз, аметист).

4) Связные дисперсные системы или сплошные дисперсные структуры

- а) с жидкой поверхностью раздела:
 - газ в жидкости — пены;
 - жидкость в жидкости — пенообразные (спумоидные) эмульсии;
- б) с твердой поверхностью раздела:
 - газ в твердом теле
 - жидкость в твердом теле
 - твердое в твердом теле } пористые тела — губка, пробка, активированный уголь; гели (включая и аэрогели); тиксотропные структурированные суспензии и осадки.

В свойствах дисперсных систем весьма большую роль играют поверхностные явления на границе раздела двух фаз.

Коллоидные системы состоят из агрегатов, составленных из отдельных молекул и атомов, т. е. системы микрогетерогенные, или же они сложены из громадных молекул, которые по своим размерам отвечают коллоидным частицам (растворы крахмала, белков, мыла, желатинны, натуральный и синтетический каучук и т. д.). Коллоиды имеют весьма развитую поверхность раздела на границе дисперсная фаза — дисперсионная среда и, следовательно, обладают большим запасом поверхностной энергии. В коллоидных растворах частицы дисперсной фазы прочно связаны, непосредственно или же посред-

ством адсорбционного слоя третьего вещества — стабилизатора, с молекулами дисперсионной среды, образующими вокруг частиц сольватные (в гидрозолях — гидратные) оболочки.

Сольватированные (и гидратированные) частицы именуется мицеллами. Коллоиды, в значительной мере условно, по степени сольватации частиц делятся на лиофобные коллоиды (например, гидрозоли металлов) и лиофильные коллоиды (например, растворы белков).

Лиофобными коллоидами, или собственно коллоидами, именуется дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы, представляя собой агрегаты молекул (мицеллы), не активны по отношению к дисперсионной среде, т. е. взаимная растворимость обеих фаз ограничена и очень мала. В лиофобных коллоидах молекулярное взаимодействие между дисперсионной фазой и дисперсионной средой (на границе обеих фаз) проявляется чрезвычайно слабо. Частицы лиофобных коллоидов самопроизвольно коагулируют, так как не защищены сольватными оболочками среды. Коагуляция лиофобных коллоидов увеличивается под влиянием небольших добавок электролитов. Понятно, что лиофобные коллоиды не могут быть устойчивы в отсутствие стабилизатора. К лиофобным коллоидам относятся: гидрозоли сульфидов, водные суспензии сажи или эмульсии парафина в воде и т. д.

Гидрозоли кремневых кислот, гидроокисей Fe, Al, Cr и многих алюмосиликатов менее лиофобны (т. е. более лиофильны); поверхность их частиц в большей мере сольватирована водной средой; именно поэтому они характеризуются большей агрегативной устойчивостью. Таким образом, с понижением лиофобности системы возрастает устойчивость по отношению к коагуляции, усиливается пептизация (обратный переход в коллоидный раствор — золь) коагулятов, возникает истинная растворимость.

Лиофильные коллоиды характеризуются резко выраженной активностью частиц дисперсионной фазы по отношению к определенным жидкостям. К этим растворам относятся прежде всего высокомолекулярные соединения, с молекулярным весом более 10 000, например, желатина, целлюлоза. Следовательно, лиофильные коллоиды представляют в большей или значительной части уже истинные растворы, т. е. однородные системы. Понятно поэтому, что деление золь только на лиофобные и лиофильные начинает выходить из употребления. Большинство золь, именовавшихся лиофильными, следует относить к высокомолекулярным истинным растворам.

Если получение лиофобных коллоидов связано с затратой внешней энергии, то растворы высокомолекулярных соединений образуются, как и обычные истинные растворы, самопроизволь-

но. Растворы высокомолекулярных соединений, как и настоящие коллоидные — лиофобные (и агрегатно-лиофильные) системы, не проникают через полупроницаемую мембрану, медленно диффундируют. Леофобные коллоиды являются микрогетерогенными и малоустойчивыми, тогда как растворы высокомолекулярных соединений — гомогенны, устойчивы и обладают специфическими свойствами: набуханием, высокой вязкостью и цепным строением молекул. Для обозначения веществ переходного характера, обладающих в растворе одновременно свойствами и молекул и коллоидных частиц, предложено название семиколлоид, т. е. полуколлоид.

Агрегацию или коагуляцию частиц в коллоидных растворах вызывают добавлением электролитов, которые разрушают сольватные (гидратные или другие) оболочки и нейтрализуют заряд частиц. При этом частицы лиофобных коллоидов при столкновении слипаются и образуют агрегаты, которые, разрастаясь, делают столь большими, что оседают под действием силы тяжести. Растворы высокомолекулярных соединений, составляющих большую часть лиофильных коллоидов, гораздо устойчивее к действию электролитов и только при добавке больших количеств электролитов могут образовывать хлопьевидные осадки. Многие лиофильные коллоиды под влиянием водоотнимающих средств (спирта, ацетона и т. п.), значительных добавок электролита и других причин переходят в состояние студня, или геля.

В растворе коллоидные частицы обладают определенным для данного вещества и растворителя зарядом; знак заряда зависит также и от реакции среды (обычно в кислой среде он иной, чем в щелочной). Поэтому о положительных и отрицательных коллоидах можно говорить лишь в зависимости от условий, в которых они обычно возникают или получают лабораторно. Положительными (в таком относительном смысле) коллоидами являются: водные окислы железа, алюминия, титана, хрома и других металлов, основные красители. К отрицательным коллоидам обычно относят: сульфиды меди, свинца и других металлов, кремнезем, двуокись марганца, глинистые и гумусовые коллоиды, кислые красители.

Присутствие в растворе коллоидных частиц с одноименными зарядами противодействует их сближению, последующей агрегации и оседанию. Вследствие наличия зарядов и большой удельной поверхности коллоидные частицы крайне малых размеров сольватируются и находятся в растворе во взвешенном состоянии.

В гидрофильных коллоидах твердые частицы дисперсной фазы окружены прочными оболочками из молекул воды, которые не позволяют частицам соединиться вместе. При выпарива-

нии воды эти коллоиды образуют на дне сосуда не плотный осадок, а студенистый — гидрогель. Связь частиц коллоида с водой сохраняется настолько, что вода из гидрогеля не может быть отфильтрована или отпрессована, вообще не может быть отделена никакими способами. К гидрогелям относятся растворы многих органических веществ (крахмала, белка, желатинины, гумусовых соединений), минералы группы монтмориллонита и некоторые другие. Гидрофильные и вообще лиофильные коллоиды в настоящее время рассматриваются как истинные молекулярные растворы, но изучаются все же коллоидной химией. Многие неорганические вещества также образуют гидрозолы (например, окиси железа и SiO_2), которые при выпаривании воды переходят в гидрогели. Опал, по крайней мере частично, представляет гидрогель, в котором частицы аморфного кремнезема образуют студнеобразную массу, а дисперсионная среда (вода) занимает пространство между частицами SiO_2 .

Гидрофобные коллоиды отличаются от гидрофильных тем, что при выпаривании воды дают плотный порошкообразный осадок, который при разбавлении водой не дает дисперсной системы, т. е. не пептизируется; к ним относятся минералы группы каолинита, полуторные окислы, кварц и т. д. Гидрофобные коллоиды малоустойчивы, но добавка очень небольших количеств стабилизаторов (например, органических кислот, мыл) делает их устойчивыми.

Стабилизированные коллоиды могут сохраняться без изменения в течение десятков и сотен лет. Полагают, что многие мельчайшие кристаллики твердых веществ (или капельки жидкостей) являются гидрофобными коллоидами, образуясь при кристаллизации или раздроблении (или при конденсации) в водной среде.

Большинство растворов высокомолекулярных соединений (например, желатинины), а также некоторые коллоидные растворы (например, гидрат окиси железа и кремнекислота) могут при известных условиях полностью переходить в особое твердое состояние без видимого разделения на фазы. Процесс этот именуется застудневанием, или желатинизацией, а возникающий при этом продукт — студнем, или гелем. В студнях, или гелях, частицы дисперсной фазы связаны между собой, а не движутся свободно, как в растворах. Студни, или гели, рассматриваются как золи, полностью или частично потерявшие агрегативную устойчивость, но сохранившие кинетическую устойчивость. К гелям относятся и некоторые минералы, как, например, агат, опал и другие. Гели, бедные жидкостью или совсем сухие, именуется ксерогелями. Студнеобразные системы, крайне богатые жидкостью, называются лиогелями.

Особую группу гелей составляют студнеобразные осадки, возникающие при коагуляции зольей, например, гидрата окиси железа, и кремнекислоты, а также хлопья высокомолекулярных соединений при высаливании растворов. Эти осадки, заключающие большое количество дисперсионной среды, кинетическая устойчивость которых нарушена, именуют коагелями. Наконец, системы, близкие к гелям, но производные от грубодисперсных суспензий, называют псевдогелями. Не все коллоидные растворы могут переходить в гели: образование гелей из растворов высокомолекулярных соединений распространено более, чем у некоторых коллоидных (лиофобные коллоиды) растворов. Различают гели (студни) эластичные (например, желатина) и неэластичные (например, кремнекислота). Неэластичные гели поглощают смачивающую их жидкость почти без изменения объема. Эти гели, теряя воду, резко меняют физические свойства и становятся хрупкими. Поглощение жидкости эластичным студнем сопровождается набуханием, которое может быть ограниченным (без пептизации) и неограниченным (с последней).

Гели (студни) можно разделить на две группы: 1) необратимые гели (студни), которые после высушивания при повторном соприкосновении с растворителем не набухают; 2) обратимые гели (студни), которые способны к набуханию и после высушивания. Примерами гелей первой группы являются гидраты окислов металлов или труднорастворимые соли. Необходимо учитывать условность приведенного подразделения, так как свойства гелей зависят от способа их приготовления и от некоторых других моментов.

Метаколлоидами именуются гели, которые в результате раскристаллизации переходят в кристаллически-зернистые агрегаты. Вообще приставка «мета» (после) свидетельствует о последующем изменении вещества, к названию которого она относится.

П. А. Ребиндер (Поспелова, 1950) по интенсивности молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз выделяет следующие группы и подгруппы дисперсных систем: 1) лиофильные: а) истинно лиофильные; б) поверхностно лиофильные; 2) лиофобные.

В истинно лиофильных системах дисперсная фаза полностью пронизана дисперсионной средой, т. е. система является как бы однофазной (растворы каучука в бензоле, белков и желатины в воде и т. д.).

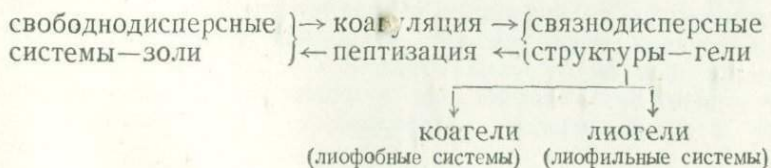
В поверхностно лиофильных системах частицы дисперсной фазы построены мозаично из лиофильных и лиофобных участков; они взаимодействуют с дисперсионной средой лишь с поверхности. Иначе говоря, поверхностно лиофильные системы напоминают такие лиофобные системы, в которых

лиофобные частицы как бы покрыты лиофильными пленками. Примерами лиофобных систем служат эмульсии масла в воде, гидрозолы металлов, гидрозолы сульфидов и т. п.

Лиофильные (гидрофильные и другие) системы устойчивы — стабильны во времени и, в частности, могут существовать в течение длительных, или геологических, отрезков времени. Наоборот, лиофобные (гидрофобные и другие) системы неустойчивы, постепенно, но достаточно быстро разрушаются, выделяя дисперсную фазу при коагуляции (укрупнении) частиц под влиянием молекулярных сил сцепления. Очевидно, что лишь лиофильные коллоиды могут сохранять свои свойства геологически длительное время не только при диагенезе осадка, но, в тонкодисперсных глинистых отложениях, часто и на стадии катагенеза (эпигенеза).

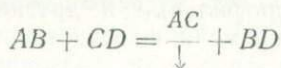
Как подчеркивает П. А. Ребиндер, среди дисперсных систем следует различать свободнодисперсные и связнодисперсные. В свободнодисперсных системах, или золях, частицы дисперсной фазы не формируют сплошных жестких структур, не оказывают сопротивления сдвигу. В связнодисперсных системах, или гелях, частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры — сетки, или каркасы. Различают коагели, образующиеся при коагуляции с расслоением системы (нижний слой — осадок, верхний слой — сливки), и лиогели, или студни, формирующиеся с сохранением однородности дисперсной системы в результате молекулярного сцепления при увеличении концентрации дисперсной фазы. Застуднивание представляет особый вид коагуляции, характерный для лиофильных систем, пептизация же — процесс, вообще противоположный коагуляции, при котором из геля образуется золь.

Схема процессов, связанных с коллоидными системами, такова:



Химические реакции в студнях ввиду отсутствия конвекционных токов протекают без перемешивания. В условиях образования нерастворимого соединения кристаллизация происходит замедленно и спокойно, а потому кристаллы могут достигать больших размеров.

«Диффузия какого-либо вещества AB из раствора в гель, содержащий вещество CD , способное реагировать с образованием нерастворимого вещества:



приводит к образованию осадка в виде системы следующих друг за другом слоев или зон» (Балезин, Парфенов, 1956, стр. 346). Слои осадка выделяются обычно на увеличивающихся, реже на уменьшающихся расстояниях.

«Эти же диффузионные системы с плоской поверхностью дают осадки в виде концентрической системы колец. Чаще получаются более сложные формы распределения осадка, в виде всякого рода утолщений, развилок, симметрично располагающихся строго по радиусам» (там же). Явления периодического, или ритмического, выделения осадка часто именуют кольцами Лизеганга (1896 г.). Явления ритмического выделения того или иного соединения, например, различных по валентности форм железистых минералов путем диффузии в геле кремнекислоты, известны в природе и явно происходили не в одной плоскости, а в трехмерном пространстве, но то от осевой линии, то от плоскости, то от неправильной поверхности. Л. В. Пустовалов обосновывает ритмическое выделение коллоидов в грубодисперсной среде, в твердой пористой среде, а иногда и в кристаллической решетке (1932, 1940).

Глава V

КОЛЛОИДНЫЕ И МЕТАКОЛЛОИДНЫЕ ОСАДОЧНЫЕ МИНЕРАЛЫ И ИХ ГЕНЕЗИС

Коагуляты, т. е. осадки коллоидных растворов, могут быть при своем выделении порошковатыми и студнеобразными; последние и называются гелями. Коагуляты лиофобных (и гидрофобных) коллоидов имеют вид порошковатых, реже хлопьевидных осадков. В частности, коагуляты водных окислов железа и алюминия обычно хлопьевидные. Коагуляты лиофильных (и гидрофильных) коллоидов имеют вид студенистых и очень объемистых хлопьевидных осадков. В гелях гидрофильных коллоидов отмечается весьма высокое содержание воды. Некоторые вещества, например кремнезем, могут, в зависимости от условий среды, образовывать как студенистые, так и порошкообразные коагуляты. Коагуляция широко распространена в природе гидрозоль приводит к образованию гидрогелей. Настоящими гелями, или коагелями, именуется студнеобразные (первое время) коагуляты лиофильных коллоидов; в этих случаях происходит застудневание раствора без отделения от растворителя. Из неорганических коллоидов под влиянием коагуляторов могут застудневать, т. е. давать коагель, водный кремнезем, гидроксид алюминия и др. Вполне естественно, что консистенция гелей определяется содержанием в них воды.

Вода в гидрогелях лиофильных коллоидов находится в виде остаточного растворителя (дисперсионной среды) и в связанной форме; количество связанной воды зависит от величины рН. Связанная вода образует оболочки (слои ориентированных дипольных молекул) около коллоидных частиц, а также может их пропитывать. Чем более гидрофи-

лен коллоид, тем выше содержание в гидрогеле связанной воды.

Необходимо подчеркнуть, что большинство коагулятов обладает кристаллическим строением, которое обнаруживается рентгеновскими или электронными лучами. Как установлено, способ получения коагулята определяет степень его окристаллизованности.

При химическом выветривании вода действует главным образом посредством реакции гидролиза, а отчасти и как растворитель. По мнению ряда авторов, в процессах выветривания главную роль играет углекислота, хотя содержание ее в атмосфере в настоящее время весьма невелико. В геологическом прошлом значения $p\text{CO}_2$ в атмосфере были значительно выше, а потому роль углекислоты в химическом выветривании была больше.

Учитывая влияние рН среды на степень обводненности гидрогеля, напомним, что, по Гольдшмидту (Goldschmidt, 1931), для основных групп природных вод характерны следующие усредненные значения рН:

Воды щелочных почв	= 10
Морская вода	= 8
Речная вода	= 7 (но может быть и ниже)
Атмосферная вода	= 6
Болотная вода	= 4 (вообще от 2,5 до 6,0)

Следует отметить важную роль гумусовых коллоидов при выветривании минералов и горных пород в областях с хорошо развитым растительным покровом. Гумусовые коллоиды, возникающие при неполном разложении растительных остатков, являются защитными коллоидами по отношению к таким коллоидным продуктам химического выветривания силикатов, как окись железа и окись алюминия, способствуя их переносу на большие расстояния. Они также адсорбируют электролиты, которые переходят в раствор из выветривающихся минералов и горных пород.

И. И. Гинзбург (1946; Гинзбург и Рукавишникова, 1951) отмечал, что силикаты со слоистым или цепочковидным расположением кремнекислородных тетраэдров могут испытывать стадийное выветривание с образованием (в зависимости от изменения рН с течением времени) различных промежуточных продуктов от исходного минерала к конечным продуктам выветривания. Например, мусковит стадийно превращается через гамму гидрослюд (иллитов) в каолинит и т. д.

Существует представление, разделяемое некоторыми авторами, о том, что различные полевые шпаты выветривают-

ся в одинаковых условиях по-разному: щелочные полевые шпаты переходят в каолинит, а плагиоклазы, особенно близкие к анортиту,— в галлуазит, аллофан и монтмориллонит. Эти воззрения нашли отражение в первом издании «Петрографии осадочных пород» М. С. Швецова (1934), где он отмечает, что внешне каолиноподобные продукты разложения плагиоклазов представлены скорее всего минералами аллофановой группы, гелеобразными и полностью переходящими в солянокислые вытяжки. Многие авторы, в том числе Ф. В. Чухров (1955), отмечают частые случаи образования каолинита за счет основных плагиоклазов и галлуазита из калиевых полевых шпатов. Эти авторы объясняют возникновение разнообразных глинистых минералов различием как региональных (климатических и т. п.), так и местных условий выветривания.

Нам представляется правильным учитывать те и другие факторы. В согласии с И. И. Гинзбургом, большинство литологов-минералогов считает, что тип выветривания и местные разновидности профиля коры выветривания зависят как от минералого-петрографического состава пород, так и от климата, а мелкие вариации профиля выветривания связаны также с местными условиями циркуляции вод и местными изменениями реакции среды этих последних.

Говоря о коре выветривания, необходимо отметить наличие двух основных типов ее — площадной, или поверхностной (обычной), коры выветривания и коры линейной, уходящей на большую глубину (сотни метров), приуроченной к тектонически-трещиноватым зонам или к зонам контактов различных пород.

Многие считают, что осадочные коллоидные минералы развиты главным образом в зоне гипергенеза — поверхностного выветривания горных пород. Несмотря на распространенный взгляд об обилии коллоидов в коре выветривания, это далеко не всегда отвечает действительности. По И. И. Гинзбургу, коллоидная и предколлоидная фракции в древней коре выветривания Урала в сумме составляют не более 20%, так как основная часть ее массы отвечает более крупным фракциям. Коллоидами действительно богата специфическая, так называемая пеликанитовая, кора выветривания, состоящая из опала и каолинита (а нередко почти из одного опала), образующихся за счет выветривания полевых шпатов. Эта кора выветривания развита в УССР, степном Казахстане и некоторых других областях.

К характерным коллоидным минералам коры выветривания относятся: опал, галлуазит, аллофан, гели глинозема, некоторые псиломеланы и вады и дру-

гие минералы. Однако в коре выветривания обычно явно преобладают метаколлоидные минералы (т. е. гели, раскристаллизовавшиеся в кристаллически-зернистые агрегаты), точнее — минералы, находящиеся в метаколлоидных агрегатах, а именно: монтмориллонит, бейделлит, ферримонтмориллонит и феррибейделлит («нонtronиты»), каолинит, сепиолит, многие гидроокислы железа группы лимонита (гидрогётита), некоторые минералы группы псиломелана и вада, халцедон, магнезит, гарниерит и т. д.

Для зоны окисления различных рудных месторождений, представляющих своеобразные и локальные типы части коры выветривания, специфичны целые комплексы коллоидных и метаколлоидных минералов. Из коллоидных минералов зоны окисления отметим (Чухров, 1955): аллофан, асболоан, вад, вернадит, галлуазит, опал, пицит и др. К метаколлоидным минералам зоны окисления относятся: бейделлит, гидрогётиты (лимониты), малахит, монтмориллонит, ферримонтмориллонит, псиломелан, халцедон, хризоколла и др.

Коллоиды континентальных осадочных образований наблюдаются в речных, озерных и болотных отложениях.

В речных водах кремнезем дает устойчивые коллоидные растворы; другие авторы считают более вероятным перемещение кремнезема в природных условиях в виде истинных растворов. Литолог должен учитывать обе указанные возможности, а также возможность переноса кремнезема под защитой органических (гуминовые и другие вещества) коллоидов. Железо (в виде гидроокиси) переносится речными водами в коллоидальном состоянии (при рН более 3). Переносу коллоидных частиц гидроокиси железа и коллоидных глинистых частиц способствует защитное действие коллоидного кремнезема или коллоидных гумусовых веществ. Некоторые исследователи полагают, что кремнезем вместе с железом может доставляться в моря реками, воды которых богаты органическим веществом. Предполагали в этих случаях как наличие комплексных органико-минеральных соединений, так и главным образом перенос в коллоидном виде под защитой органических коллоидов (гумусовых зелей и, по-видимому, некоторых органических кислот).

Свободный глинозем латеритных кор выветривания мог переноситься палеозойскими и мезозойскими реками как в виде истинных растворов, так и в виде коллоидных растворов глинозема под защитой органических веществ. Не исключен также способ переноса глинозема древних латеритов в виде суспензий, представляющих результат механического измельчения латерита. В современных реках глинозем переносится главным обра-

зом в связанном виде — в форме коллоидных и взвешенных глинистых частиц; это коллоидные или тонкодисперсные мотогенные минералы, т. е. возникшие на путях переноса. Только в тропических реках латеритных областей глинозем в настоящее время переносится частично и в свободном состоянии, в виде коллоидов. При соответствующих условиях железа, переносившееся речными водами, может отлагаться в аллювиальных и, в частности, в русловых отложениях, образуя аллювиальные месторождения оолитовых, оолитоидных и других железных руд. Этот тип железорудных месторождений детально изучен Л. Н. Формозовой (1956) среди третичных отложений Арало-Тургайской низменности; эти месторождения приурочены, в виде линз, к древним эрозионным долинам.

Гумусовые и другие органические коллоиды играют защитную роль по отношению к глинистым коллоидам, делая их более устойчивыми (менее поддающимися влиянию коагуляторов). Речные воды, достигая моря, обычно осаждают свои коллоиды, под влиянием электролитов, в дельтах, эстуариях, лиманах, лагунах и вообще близ береговой линии моря. Тем не менее, некоторое количество коллоидальных частиц проникает и в открытое море, оседая на различном расстоянии от устья реки.

Основные типы озерных коллоидов преимущественно пресноводных отложений таковы: водный кремнезем (частично в виде диатомового ила), гидроокислы железа и марганца, органическое сапропелевое вещество, гидротроилит (гидросульфид железа), самородная сера, коллоидные глинистые минералы группы монтмориллонита, бейделлита или галлуазита и другие минералы.

Представляют интерес современные озерные железные руды (бобовая, монетная, конкреционная); а особенно ископаемые осадочные озерные бобовые, пизолитовые и тому подобные бокситы, известные в мезозое и кайнозое Казахстана, Урала и Сибири, а также в Тихвинском месторождении нижнего карбона. Ископаемые бобовые бокситы часто содержат примесь окислов железа, особенно в составе бобовин, причем нередко устанавливается фациальный переход их в бобовые железные руды. Большинство авторов рассматривает перечисленные выше бокситы как коллоидные химические осадки гидратов глинозема с изменчивой примесью окислов железа. Осаждение гидрата глинозема происходило в виде бобовин, а иногда и в виде бесструктурного геля, в зависимости от реакции среды (рН). Согласно экспериментальным данным Е. В. Рожковой и Н. В. Соловьева (1936), бобовые бокситы образовывались, по-видимому, при $\text{pH} < 7$, а именно от 2,5—3,0 до 6,5—7,0.

К коллоидам болотных отложений относятся: коллоидная (гелевая) часть торфяной массы (гумусовые

вещества), выделения типичного болотного геля — доплерита, состоящего из гумусовых веществ с переменным содержанием кальция; в болотах Белоруссии, Германии и Швеции установлены скопления гелеобразного студенистого сидерита (Бушинский, 1946). В некоторых мелких болотах в виде коллоидной гидроокиси отлагается также железо, но обычно большая часть болотных гидрогетитовых (лимонитовых) руд связана, вероятно, с окислением линз болотных сидерита (гидрогетиты) и вивиянита (гидрогетиты и пицит). *Коллоиды морских и лагунных отложений* достаточно разнообразны. Мы ограничимся кратким их рассмотрением по отдельным группам.

1. Глинистые минералы морей (и озер) представляют преимущественно продукты осаждения коллоидных и грубодисперсных частиц; это главным образом гидрослюда, затем производные от мусковита, монтмориллонит с бейделлитом, железистые их разновидности (ферримонтмориллониты, феррибейделлиты), галлуазит и каолинит.

2. Водный кремнезем в современных морях может отлагаться главным образом в результате жизнедеятельности организмов (диатомовый ил, радиоляриевый ил), но в более древние геологические времена — при меньшей солености вод — роль нормально-осадочного коллоидно осевшего кремнезема была, очевидно, значительно большей. Кроме того, и в настоящее время и в геологическом прошлом, несомненно, мог отлагаться и накапливаться водный кремнезем, связанный с подводными вулканическими извержениями; он отлагался в виде геля, а большие количества кремнезема в виде золя могли способствовать развитию организмов с кремнистыми панцирями. Многие конкреции кремней связаны, по-видимому, с осаждением коллоидного кремнезема, тогда как другие частично обязаны своим происхождением наличию остатков кремнистых организмов, а частью выпадению SiO_2 в виде геля (Теодорович, 1935₁, 1950).

3. Коллоидные минералы железа в современных морях развиты ограниченно, а в более древние времена имели большее развитие, причем коллоиды железа мигрировали в открытое море, вероятно, под защитой гумусовых веществ. В докембрийских пресных илх слабосоленоватых морях (Страхов, 1947) коллоидные частицы гидроокиси железа могли, ввиду малого содержания в воде электролитов, переноситься далеко в открытое море, до его пелагических частей; в это время часто происходило последовательное выпадение коллоидных окислов железа и кремнезема с возникновением характерных тонкополосчатых осадков (железистые кварциты, железистые роговики докембрия, получившие свой облик в результате позднейшего метаморфизма).

Н. М. Страхов (1947) отмечает, что с начала послеальгонк-

ского времени, в связи с возрастанием солености морской воды, коллоидные частицы окиси (гидроокиси) железа оседают все ближе и ближе к берегу.

4. Происхождение марганцевых коллоидных минералов морей иногда объясняют жизнедеятельностью микроорганизмов (В. И. Вернадский, 1937 г.). В СССР крупные месторождения осадочных марганцевых руд связаны с палеогеновыми морскими бассейнами; они занимают целую провинцию, включающую Никопольское месторождение на Украине, Чиатурское и Аджамети-Чхарское месторождения в Грузинской ССР, Полуночное и Марсвятское месторождения на Урале, Мангышлакское в Казахстане и т. д. Марганцевые месторождения СССР изучены А. Г. Бетехтиным (1937, 1944₁ и ₂), особенно детально — Чиатурское месторождение, затем Полуночное и др. В Чиатурском широком заливе олигоценового моря, обладавшем, по-видимому, пониженной соленостью, соединения марганца выпадали в виде гелей, образуя оолитоподобные стяжения. Золи марганца возникали, быть может, под влиянием специфических микроорганизмов. Вместе с окислами марганца в Чиатурском заливе коагулировал водный кремнезем в виде опала.

Воды Чиатурского бассейна содержали и большое количество окислов железа, но осаждение марганца происходило обычно раздельно, что, по-видимому, определялось различными значениями рН осаждения окислов железа и марганца (Бетехтин, 1937). Окисные руды марганца первичны, т. е. отлагались в кислородной среде, тогда как с удалением от берега бассейна они фашиально сменялись карбонатными марганцевыми рудами.

5. Алюминиевые морские (прибрежно-морские) руды — «морские» бокситы — образуются путем осаждения коллоидного глинозема в опресненных лагунах и морских заливах, обычно в геосинклинальных условиях, и залегают среди известняков; к этому типу относятся палеозойские бокситы Урала (девон) и других районов СССР, Китая (нижний карбон) и некоторых других стран. Уральские девонские бокситы (Наливкин, 1942) имеют бобовое строение, сложены диаспором и бёмитом, содержат примесь минералов железа в виде гематита и гидрогематита или лептохлорита. Развитие в геосинклинальных бокситах палеозоя бёмита тонкоагрегатного строения позволяет использовать для объяснения его генезиса представление о происхождении бёмита платформенных бокситов (самопроизвольная дегидратация богатого водой первичного геля).

6. Осадочные фосфориты, по-видимому, представляют собой осадки из морской воды. А. В. Казаков (1937₂, 1939) различает платформенные (желвачные) и геосинклинальные (пластовые) фосфориты. Он указывает, что выделение фосфата и карбоната кальция из пересыщенных растворов морской воды могло

происходить посредством коагуляции, причем тонкодисперсный CaCO_3 обычно слагает не менее 10% породы. Главным минералом желвачных фосфоритов Г. И. Бушинский (1952) считает коллоидно-аморфный (и кристаллический) курсит, а в пластовых фосфоритах отмечает развитие аморфного коллофана (и окристаллизованного франколита).

7. Глауконит, как отмечают некоторые авторы, также проходил первично-коллоидное состояние, представляя химический морской осадок. Зерна глауконита обычного типа при выветривании или в свежем виде нередко обнаруживают свое первоначальное строение из мельчайших глобулярных, по-видимому, коллоидных частиц. О коллоидной природе глауконита говорят и трещины усыхания геля, наблюдающиеся на его обычного типа («лопастных») зернах.

Л. Кайё (Caueux, 1916) различал в проходящем свете в прозрачном шлифе до восьми типов зерен глауконита, причем часто встречающимися среди них он считал лишь три типа: а) глауконит однородный (гомогенный), состоящий из обычного типа простых зерен, которые под микроскопом в проходящем свете не обнаруживают распада на более мелкие неделимые, или глобулы, а при скрещенных николях дают микроагрегатное погасание; б) глауконит глобулярный; зерна его состоят из мельчайших шариков (глобуль), каждый из которых представляет (в скрещенных николях) микроагрегат; в) глауконит зернистый, обнаруживающий в проходящем свете признаки или явные черты распада на более мелкие зерна, а при скрещенных николях — агрегатное погасание. Кроме того, отмечается наличие переходных форм от глауконита глобулярного к глаукониту зернистому.

Проведенное нами в 1935 г. микропетрографическое изучение маастрихтских фосфоритов Блявинского района, состоящих из желвачного фосфоритного слоя, показало большое распространение в их составе собственно глауконитовых пород с фосфатным цементом. Интересно, что глауконитовые зерна нередко обнаруживают, иногда, по-видимому, в связи с выветриванием, глобулярное строение, обычно подчеркиваемое неравномерной их окраской. Таким образом, глауконит блявинских фосфоритов представляет преимущественно микроконкреции из мельчайших глобулярных, первоначально, вероятно, коллоидных телец. В главном, или желвачном, фосфоритном слое явно преобладает фосфорит глауконитового типа, представляющий по существу глауконитовую породу с фосфатистым цементом. Зерна глауконита здесь неправильно-округлые, иногда лопастные, размером преимущественно от 0,1 до 0,4 мм, с микроагрегатной поляризацией. Среди них преобладают два типа: а) зерна светло-зеленые; б) зерна пятнистой окраски — светло- и грязно-зеленой

значительно реже встречаются зерна глауконита более или менее чистого зеленого цвета.

В ряде пятнистых зерен глауконита можно видеть, что светло-зеленые участки состоят из скопления мельчайших (около 0,005—0,01 мм) более или менее округлых телец, т. е. имеют глобулярное строение. Каждое округлое тельце при скрещенных николях оказывается агрегатом из мельчайших неделимых. В других участках пятнистых зерен светло-зеленые мельчайшие глобулярные тельца находятся среди грязно-зеленого «поля». Всмотревшись в ряд светло-зеленых зерен глауконита, можно заметить, что они представляют тесное скопление мельчайших светло-зеленых глобуль, т. е. обладают неясно выраженным (сливающимся) глобулярным строением.

Глауконит изученных нами фосфоритов Блявинского района представлен семью типами, из которых наиболее распространены два: а) светло-зеленые и зеленые зерна глауконита с микроагрегатной поляризацией, обычно при одном никеле более или менее однородные; б) пятнистые (светло- и грязно-зеленые) зерна глауконита с более или менее ясно выраженным глобулярным строением, также с микроагрегатной поляризацией (глобулярный глауконит Кайё). Наличие светло-зеленых зерен с едва заметным глобулярным строением объединяет эти два типа глауконита и подтверждает мнение Кайё о том, что обычно «зернистый» глауконит возникает в результате тесного слияния отдельных «сфер» глауконита глобулярного типа.

По-видимому, основная масса блявинского глауконита, обладающая микроагрегатной поляризацией, состояла в момент окончательного своего формирования из тесно слившихся (и потому потерявших определенность своих очертаний) глобулярных телец коллоидального происхождения, причем зерна имели первоначально более или менее чистый зеленый цвет.

Глауконит характеризует определенную геохимическую фацию (Пустовалов, 1933; Теодорович, 1947) по окислительно-восстановительным условиям. Как отмечает Ф. В. Чухров (1955, стр. 115): «...особенности морфологии глауконита полностью увязываются с представлением о его метаколлоидной природе».

8. Осадочные железистые хлориты, или лептохлориты, зачастую обнаруживают в основной своей массе (мы не говорим сейчас об оолитоидах и оолитах лептохлорита) первично-коллоидальное строение. Нами (Теодорович, 1939) для Ново-Троицкого месторождения халиловского типа доказан осадочный его генезис и показано, что обильно развитые здесь в рудной толще железистые хлориты являются химическими осадками и притом первоначально аморфными, т. е. коллоидального происхождения. Это заключение основывается на следующих данных: а) наблюдаются все переходы от аморфного и скрытокристал-

лического лептохлорита к яснокристаллическим его разновидностям (картина раскристаллизации первоначального геля железистого хлорита); б) текстура лептохлорита — характер расположения чешуйчатых неделимых — указывает на образование его *in situ*; в) нередко среди лептохлоритовой массы наблюдаются различной формы участки железистого хлорита с концентрически-слоистым строением, указывающие на хемогенный метаколлоидный характер лептохлорита.

9. Гидротроилит — черный студенистый гидрат сернистого железа — установлен в изобилии в илах Черного моря и черноморских лиманов. Агрегаты гидротроилита обычно очень мелки и имеют преимущественно форму хлопьев, находящихся в известково-глинистом или песчано-глинистом осадке.

10. Такие минералы, как коллоид-кальцит (бюклиит) и коллоид-доломит (гургофиан), находящиеся в природе в виде скоплений, состоящих из мельчайших пелитоморфных ($d < 0,005$ мм) зерен, обычно неправильной формы, представляют, по-видимому, быстро раскристаллизовавшиеся осадки лиофобных коллоидов. Это могло происходить при отложении первичных пелитоморфных известняков и доломитов, а в небольших масштабах и при эпигенезе. Пример эпигенетического образования представляют натечные корочки скрытокристаллического CaCO_3 , наблюдавшиеся нами в 1936 г. на желваках и глыбовых отдельностях плиты фосфоритов Богдановского участка (Актюбинский район, северо-западный Казахстан) при залегании фосфоритных слоев непосредственно под почвой.

В своем руководстве Л. В. Пустовалов (1940), на основе изучения каширских первично-хемогенных доломитов Верхнего Поволжья, отмечает метаколлоидный характер доломитовых пород вообще. Этот вывод справедлив для конкретно изученных Л. В. Пустоваловым отложений, а возможно, и для большинства случаев образования первичных пелитоморфных доломитов.

Коллоидные осадочные минералы диагенеза (мало) и эпигенеза (более значительно) отличаются от сингенетических, если понимать под ними минералы и седиментогенеза и первых моментов диагенеза. С диагенезом, т. е. превращением первоначального осадка в породу, связаны процессы уплотнения, дегидратации, цементации, образования ряда конкреций, восстановления (или окисления в верхней части ила и т. п.). Минералами — коллоидами и метаколлоидами, слагающими диагенетические и эпигенетические конкреции и цемент пород, могут быть: а) гидрогетиты (лимониты), окислы Fe и Mn (озерные и морские), а также окислы марганца (из группы вадов); б) опал или опал и халцедон, с течением времени переходящие в кварц; в) фосфаты кальция; г) глауконит в виде

обычных лопастных зерен, представляющих микроконкреции; д) различные карбонаты — сидерит, анкерит и другие, образующие микроконкреции или микроагрегаты; е) сульфиды железа — гидротроилит и мельниковит, позднее переходящие в пирит или марказит; ж) лептохлориты, окислы железа и алюминия, образующие бобовины, т. е. своего рода микроконкреции.

Большинство перечисленных коллоидных и метаколлоидных минералов, а именно типы а, б, д, е, — могут иметь как диагенетическое, так и эпигенетическое происхождение.

Минералы — коллоиды диагенетической цементации представлены кремнеземом (опалом), некоторыми коллоидными и метаколлоидными глинистыми минералами, фосфатами, гидроокислами Fe.

Весьма интересно, что Н. Я. Денисов и П. А. Ребиндер (1946) объясняют пластичность глин наличием сильно гидратизированных коллоидных пленок кремнезема на их частицах. Процессы дегидратации коллоидных пленок кремнезема, происходящие при литогенезе и эпигенезе, делают глины менее пластичными, т. е. жесткими. С другой стороны, по заключению тех же авторов, на глинистых частицах, при взаимодействии их с водой, в результате пептизации глинистого коллоида образуется поверхностный золь, который может перейти в гель. Именно благодаря гелеобразованию коллоидные пленки, покрывающие глинистые частицы, связывают (склеивают) их. Если подобные коллоидные растворы стабилизируются, то обволакивающие коллоидные пленки приобретают значение смазки. Все эти процессы могут происходить и при эпигенезе. Потерю пластичности и отвердевание глинистых пород Н. Я. Денисов и П. А. Ребиндер связывают с дегидратацией коллоидных пленок. Неодинаковые свойства обволакивающих коллоидных пленок и особенно неодинаковая склонность их к обезвоживанию являются, по видимому, причиной сохранения пластичности некоторыми древними глинами (например, в Ленинградской обл. и Эстонии) и, наоборот, — причиной отсутствия пластичности у некоторых геологически молодых глин (например, майкопские глины Северного Кавказа). Нам представляется, что в последнем и подобных ему случаях потеря пластичности может быть связана с влиянием двух факторов — силой тектонического сдавливания и значительной величиной суммарного веса вышележащих отложений (не только сохранившихся к настоящему моменту, но и уничтоженных размывом).

Пластичность глин в настоящее время связывают обычно с наличием вокруг слагающих их частиц гидратио-ионных оболочек. Пластичность глинистых пород или осадков тем выше, чем толще эти пленки и чем больше удельная поверхность породы, т. е. чем меньше слагающие ее частицы. Иначе говоря, пластич-

ность глинистых отложений возрастает с увеличением содержания собственно глинистой фракции, т. е. тонких и, особенно, коллоидных частиц. Пластичность глинистых образований вообще зависит от свойств твердых частиц, их минералогического состава, размеров и формы, состава обменных катионов, а также от качественного состава взаимодействующей с ними жидкой, обычно водной фазы, от ее минерализации и реакции среды и от окислительно-восстановительных особенностей.

Следует отметить также развитие в песчаных отложениях при эпигенезе (т. е. в сформированных породах), а иногда и при диагенезе коллоидных пленок — «рубашек» окислов и гидроокислов Fe или Fe и Mn на поверхности песчинок. Эти пленки сложены в основном из окислов и гидроокислов железа (или его и марганца вместе, иногда главным образом марганца), а отчасти из окислов алюминия и кремнезема. Обычно образование подобных железистых или железо-марганцевых пленок связывают с выделением соответствующих гелей из коллоидных или истинных растворов при циркуляции грунтовых вод в сформированных породах или из нисходящих почвенных и подпочвенных вод. Нередко образование песчаников с окисным железистым или железо-марганцевым цементом могло происходить в связи с колебанием уровня грунтовых вод и наблюдалось в интервале их вероятного наивысшего и наименьшего положения.

Очень кратко коснемся вопроса о дендритах, среди которых различают кристаллизационные и коагуляционные формы. Обычно дендритами называют плоские древовидные образования или фигуры роста, иногда наблюдающиеся на поверхности пород или минералов, по трещинам отдельности или спайности. Дендриты часто представляют плоские дендритные кристаллы, возникающие при быстрой кристаллизации, образование которых было изучено на примере стали.

Среди коагуляционных (коагулятивных) дендритов, связанных с коллоидными растворами, выделяют два типа: наиболее частый — двухмерные, или плоские (поверхностные), дендриты и дендриты трехмерные. Двухмерные дендриты, констатируемые в трещинках и по плоскостям слоистости, обычно сложены водными окислами железа или марганца или состоят из смеси тех и других; им свойствен черный, коричневый или ржавый цвет. Особенно характерны дендриты псиломелана; их иногда принимают за отпечатки растений.

Возникновение двухмерных дендритов, наблюдаемых в трещинах некоторых пород, объясняется обычно особенностями растекания коллоидных растворов по поверхностям разрыва или отрыва. Известно, что тонкий слой геля, зажатый между двумя стеклянными пластинками (вплоть до их слипания),

дает при быстром разъединении пластинок дендритные фигуры. За основную причину коагуляции коллоидов дендритов обычно принимают испарение воды или поглощение ее капиллярными пустотами горных пород и минералов.

Трехмерные коагуляционные дендриты возникают при передвижении и ритмическом отложении одного коллоидного вещества в массе другого. Иногда образование трехмерных дендритных фигур в гелях обусловлено возникновением мембранных трубчатых ячеек; так объясняется генезис дендритов некоторых агатов (см. стр. 194—о кольцах Лизеганга).

* * *

Мы уже отмечали способность некоторых коллоидных осадков под влиянием встряхивания или размешивания, при определенных условиях, разжижаться и переходить из гелеобразного состояния в состояние золя или суспензии (пептизация). После прекращения действующего фактора коллоидная или суспензионная система успокаивается, и вновь наблюдается осаждение геля.

Все эти явления, называемые в коллоидной химии тиксотропными, имеют большое значение для процессов образования глинистых осадков и глин, а также тех или иных глинистых минералов. Время обратного перехода из жидкого состояния в пластичное для данной системы определено и является мерилем ее тиксотропных свойств. Структурообразовательные и вообще структурно-механические, или тиксотропные, свойства глин изучали многие авторы. Н. Н. Серб-Сербина и П. А. Ребиндер (1947) установили, например, для суспензий бентонитовых глин три типа кривых напряжения сдвига — деформация: а) структурообразование с хрупким разрывом (разрушением структуры); б) структурообразование с пластичным разрушением; в) кривые пластичного течения.

Коагуляция и пептизация — взаимнообратные процессы, происходящие в коллоидных системах и суспензиях. Коагуляция, или свертывание, коллоидов и суспензий осуществляется путем укрупнения частиц, что приводит к ускоренному оседанию их, т. е. к более быстрой седиментации. Гидрофобные коллоиды (минералы группы каолинита, полоторных окислов и др.) свертываются гораздо легче и быстрее, чем гидрофильные (минералы группы монтмориллонита, гумусовые вещества и т. п.). Нельзя забывать, что правильнее говорить о коллоидном и кристаллоидном состояниях вещества, что определяется условиями среды. Следовательно, относя данное вещество к коллоидам вообще и к гидрофильным коллоидам в частности, кристаллоидам и т. д., мы именуем лишь те состояния вещества, в которых оно наблюдается обычно в природных или лабораторных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение главнейших и менее распространенных аутигенных минералов осадочных пород (за исключением редких видов) дает возможность сделать заключение о большом разнообразии как типичных минералов осадочных пород, так и случаев их образования на разных этапах и стадиях формирования осадочных отложений.

Нам представляется, что описание аутигенных минералов осадочных пород по принятой нами схеме целесообразно и легко позволяет ориентироваться читателю. Эта схема, в самом общем виде, такова:

- I. Группа кремнезема.
- II. Группа карбонатов (безводных, основных и водных).
- III. Группа осадочных силикатов.
 - Силикаты железа:
 - Калийсодержащие (группа глауконита).
 - Бескальевые (железистые и железомagneзиальные хлориты).
 - Силикаты «группы глин».
 - Водные алюмосиликаты кальция и натрия (цеолиты).
 - Аутигенные полевые шпаты.
- IV. Группа окислов и гидроокислов (Ti, Al, Mg, Fe, Mn, Cu).
- V. Группа сульфидов (Fe, Cu, Mn, Pb, Zn).
- VI. Группа фосфатов.
 - Фосфаты кальция.
 - Фосфаты железа.
- VII. Группа сульфатов и фторидов (пресных, солоноватых и морских вод).
- VIII. Группа растворимых солей (соляных озер и лагун).
- IX. Группа самородных элементов.

В главе III приводится описание аутигенных минералов осадочных пород, которое включает в себя химический состав и характеристику свойств каждого минерала, их отличия от сходных минералов, происхождение и распространение среди осадочных пород или полезных ископаемых. Сообщаются данные о физико-химических условиях их образования, для некоторых минералов отмечается обычная приуроченность сингенетических форм их нахождения к определенным геохимическим фациям, а эпигенетических форм — к соответствующим вторичным физико-химическим обстановкам; в отношении части из них указываются оптимальные значения солености и температуры для их образования. Обзор имеющихся данных позволяет для большинства минералов осадочных пород допускать образование их как при сингенезе (точнее — диагенезе осадка), так и при эпигенезе, но все же весьма многие из них являются типичными минералами диагенеза осадка. Некоторая часть аутигенных минералов осадочных пород представляет химические осадки из вод материнского бассейна, зерна которых разрастались и скреплялись при диагенезе. Имеется ряд аутигенных минералов, связанных преимущественно с процессами поверхностного выветривания или окисления пластовыми водами при эпигенезе. Наоборот, отдельные эпигенетические минералы часто обязаны своим возникновением местным восстановительным процессам (проникновению углеводородных газов, нефти, сероводородных пластовых вод и т. п.).

Бытие осадочных пород разнообразно: они проходят различные стадии развития, и в различной последовательности (см. табл. 1, стр. 24). История осадочной породы и процессы аутигенного минералообразования еще более усложняются, если отложения претерпевают начальный метаморфизм (при явном или резком метаморфизме возникают уже метаморфические породы).

Основная задача минералога и литолога заключается в том, чтобы восстановить геологическую историю каждой изученной породы на основании установления последовательности и времени образования генераций всех основных или характерных аутигенных минералов. При этом совершенно неизбежно приходится выделять парагенетические комплексы минералов (раннего, среднего и позднего диагенеза осадка, раннего и позднего катагенеза, гипергенеза, начального метаморфизма и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамова Е. А. Процессы аутигенного минералообразования в песчаных породах девонской системы Поволжья (Куйбышевская и Саратовская области).—Автореферат канд. диссерт. Инст. нефти Акад. наук СССР, 1954.
- Авдусин П. П. Петрографические коррелятивы меловых и юрских пород юго-западной части Урало-Эмбенской области.—Нефтяное хозяйство, 1938, № 2.
- Авдусин П. П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции (петрографические исследования).—Изд. Акад. наук СССР, 1948.
- Андрущенко П. Ф. Минералогия марганцевых руд Полуночного месторождения.—Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1954, вып. 150, серия рудн. месторожд. (№ 16).
- Аншелес О. М. и Татарский В. Б. Регенерация полевых шпатов в девонских песках.—Изв. Главн. геол.-развед. упр., 1931, 50, вып. 25.
- Архангельский А. Д. Сернистое железо в отложениях Черного моря.—Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1934, 12, № 3.
- Афанасьев Т. П. О роли подземных вод в доломитизации пород.—Докл. Акад. наук СССР, 1948, 62, № 4.
- Балезин С. А., Парфенов Г. С. Основы физической и коллоидной химии. М., Госучпедиздат, 1956.
- Батурин В. П. Альбитизация некоторых осадочных пород района Военно-Грузинской дороги.—Изв. Геол. ком., 1928, 47, № 1.
- Батурин В. П. Справочное руководство по петрографии осадочных пород, ч. I. М.—Л., ОНТИ, 1932.
- Батурин В. П. Об устойчивости и синтезе минералов глубинных геосфер в стратиферу.—Докл. Акад. наук СССР, 1942, 37, № 1.
- Белюсова В. Т. Определение минералогического состава глинистых пород методами иммерсии и окрашивания.—Гостоптехиздат, 1948.
- Белякин Д. С. К характеристике минерала монотермита.—Докл. Акад. наук СССР, 1938, 18, № 9.
- Белякин Д. С., Лапин В. В. и Островский И. А. Исследование доломитизированных известняков в ашилифах в отраженном свете.—Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1940, № 2.
- Белякин Д. С. и Петров В. П. Петрографический состав и происхождение асканских глин.—Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1950, № 2.
- Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде А. Я. Термография. Кривые нагревания и охлаждения. М.—Л., Изд. Акад. наук СССР, 1944.

- Бетехтин А. Г. О генезисе Чиатурского марганцового месторождения.— Труды Конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. Изд. Акад. наук СССР, 1937.
- Бетехтин А. Г. 1. О генетических типах марганцовых месторождений.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1944, № 4.
- Бетехтин А. Г. 2. Промышленные марганцовые руды СССР.— Изд. Акад. наук СССР, 1944.
- Бетехтин А. Г. Минералогия.— Госгеолиздат. М., 1950. То же, 1956.
- Богданова З. А. О значении отдельных литологических факторов для качественной характеристики месторождений известняков и доломитов.— Литологический сборник ВСЕГЕИ памяти проф. С. Ф. Малявкина, 1940, вып. 1.
- Болдырева А. М. Аутигенный анальцим из верхнепермских отложений Чкаловской и Актюбинской областей.— Записки Мин. общ., 1953, ч. 82, вып. 4.
- Борисов П. А. Кристаллы полевых шпатов и слюды в доломитах из окрестностей Повенца.— Труды СПб. общ. естествоиспыт., 1909, 11, вып. 1.
- Браунс Р. Химическая минералогия. СПб., Изд. Риккера, 1904.
- Бриттон Х. Т. С. Водородные ионы. Перевод с англ. ОНТИ, 1936.
- Бруевич С. В. Окислительно-восстановительный потенциал рН осадков Баренцова и Карского морей.— Докл. Акад. наук СССР, 1938, 19, № 8.
- Бурьянова Е. З. Анальцимовые осадочные породы из Тувы.— Докл. Акад. наук СССР, 1954, 98, № 2.
- Бурьянова Е. З. Аутигенный доломит из среднедевонских песчаников Тувы.— Информ. сборник ВСЕГЕИ, № 3. Госгеолтехиздат, 1956.
- Бушинский Г. И. Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии.— Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1946, 21, вып. 3.
- Бушинский Г. И. Морденит в морских отложениях юры, мела и палеогена.— Докл. Акад. наук СССР, 1950, 73, № 6.
- Бушинский Г. И. Апатит, фосфорит, вивианит.— Изд. Акад. наук СССР, 1952.
- Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1954, вып. 156, геол. серия (№ 67).
- Бушинский Г. И. Фосфаты кальция фосфоритов. В кн.: «Вопросы геологии агрономических руд». М., Изд. Акад. наук СССР, 1956.
- Бушинский Г. И. и Франк-Каменецкий В. А. Гидравлическая активность и рентгенографическая характеристика опалового вещества трепелов и диатомитов.— Докл. Акад. наук СССР, 1954, 96, № 4.
- Вант-Гофф с сотр. Исследование условий образования океанических соляных залежей, в особенности Стассфуртских соляных залежей. Перевод с нем. изд. 1912 г. Л., ОНТИ, 1936.
- Васильев В. С. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях Нижнего Поволжья и Западного Казахстана.— Докл. Акад. наук СССР, 1954, 45, № 1.
- Веденеева Н. Е. и Викулова М. Ф. Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии.— Госгеолиздат, 1952.
- Веденеева Н. Е. и Викулова М. Ф. Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей (спектрофотометрический анализ).— Изд. Львовск. унив., 1956.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. 1, вып. 1. Л., Научн. хим.-техн. изд., 1925.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II. История природных вод. Л., ОНТИ, 1933, ч. 1, вып. 1; 1934, вып. 2; 1936, вып. 3.

- Викулова М. Ф. Электронномикроскопическое исследование глин.— Гостгеолиздат, 1952.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Перевод с англ., М., Изд. иностр. лит., 1949.
- Винчелл А. Н. и Винчелл Г. Оптическая минералогия. Перевод с англ. М., Изд. иностр. лит., 1953.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, Изд. Акад. наук Груз. ССР, 1951.
- Гиллебрандт В. Ф. и Лендель Г. Э. Практическое руководство к неорганическому анализу. Перевод с англ., М., ОНТИ, 1935.
- Гинзбург И. И. Геохимия коры выветривания серпентинитов Южного Урала.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1938, № 1.
- Гинзбург И. И. О типах монтмориллонитового и галлуазитового выветривания горных пород.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1941, вып. 41, серия рудн. месторожд. (№ 5).
- Гинзбург И. И. Некоторые физико-химические моменты в образовании месторождений бокситов.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1942, № 4.
- Гинзбург И. И. Стадийное выветривание минералов. В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии», Изд. Акад. наук СССР, 1946.
- Гинзбург И. И. Геохимия и геология древней коры выветривания на Урале.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, серия Уральск. эксп. (№ 2), 1947, вып. 81.
- Гинзбург И. И. и Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд. Акад. наук СССР, 1951.
- Горбунов Н. И., Цюрупа И. Г., Шурыгина Е. А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах.— Изд. Акад. наук СССР, 1952.
- Горбунова Л. И. Глаукониты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1950, вып. 114, геол. серия (№ 40).
- Грим Р. Е. Минералогия глин. Перевод с англ. М., Изд. иностр. лит., 1956.
- Дэна Э. С. Описательная минералогия (справочник). Перевод с англ. под ред. и с дополн. А. Е. Ферсмана и О. М. Шубниковой, ОНТИ, 1937.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. I, полутомы 1 и 2, 1951; т. II, полутом 1, 1953; т. II, полутом 2, 1954. Перевод с англ. М., Изд. иностр. лит.
- Денисов Н. Я. и Ребиндер П. А. О коллоидно-химической природе связи глинистых пород.— Докл. Акад. наук СССР, 1946, 50, № 6.
- Дзюденидзе Г. С. Анализ осадочного происхождения из батских углистых сланцев окрестностей г. Кутаиси.— Сообщ. Акад. наук СССР, 1943, 4, № 10.
- Дядченко М. Г. и Хатунцева А. Я. Нові данні про лейкоксен.— Геол. журнал, 1954, 14, вып. 4.
- Дядченко М. Г. и Хатунцева А. Я. Случай образования глауконита в континентальных условиях.— Записки Всес. мин. общ., серия 2, 1956, ч. 85, вып. 1.
- Ермолова Е. П. Вторичные минералообразующие процессы в песчаных отложениях олигоцена и миоцена Грузии.— Автореферат канд. диссерт. Инст. нефти Акад. наук СССР, 1952.
- Ермолова Е. П. О последовательности процессов минералообразования в песчаных отложениях миоцена и олигоцена Грузии.— Докл. Акад. наук СССР, 1953, 90, № 2.
- Ермолова Е. П. Образование аутигенных минералов в песчаных и алевроитовых отложениях миоцена и олигоцена Грузии. В сб. «Материалы по геологии и нефтеносности Грузии». Изд. Акад. наук СССР, 1956.

- Заварицкий А. Н. Гипс и ангидрит с. Охлебинино.— Изв. Геол. ком., 1924, 43, № 7.
- Заварицкий А. Н. Об оолитовой структуре.— Труды Мин. музея Акад. наук СССР, 1929, 3.
- Заварицкий А. Н. и Михеев В. И. О ктипепите.— Докл. Акад. наук СССР, 1948, 63, № 6.
- Земятченский П. А. Фельдшпатизация известняков.— Изв. Акад. наук, серия VI, 1916, 10.
- Зив Е. Ф. Рутилизация ильменита в гипергенных условиях.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1956, № 12.
- Иванова В. П. Хлориты.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1949, вып. 120, петрограф. серия (№ 38).
- Казakov А. В. 1. Химия природного фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. 1. Система $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ в полях низких концентраций.— Труды Научн. инст. удобр. и инсектофунгисидов (НИУИФ), 1937, вып. 139.
- Казakov А. В. 2. Фосфоритные фации и генезис фосфоритов.— Труды НИУИФ, 1937, вып. 142.
- Казakov А. В. Литология и процессы выветривания фосфатной колонки Егорьевской группы месторождений. Фосфаты Московской области.— Труды НИУИФ, 1938, вып. 140.
- Казakov А. В. Фосфатные фации. 1. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений.— Труды НИУИФ, 1939, вып. 145.
- Казakov А. В. и Горбунова Л. И. Глауконит как индикатор фаций.— Рефераты научно-исслед. работ за 1945 г., Отд. геол.-геогр. наук. Изд. Акад. наук СССР, 1947.
- Казakov А. В., Тихомирова М. М., Плотникова В. И. Система карбонатных равновесий (доломит, магнезит).— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1957, вып. 152, геол. серия (№ 64).
- Кантор М. И. Генезис керченских руд. Изд. Сельскохозяйств. акад. им. К. А. Тимирязева, 1938.
- Карякин Л. И. и Логвиненко Н. В. По поводу статьи Дядченко и Хатунцевой о континентальном глауконите.— Записки Всес. мин. общ., 1956, ч. 86, № 3.
- Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод.— Пищепромиздат, 1938.
- Константинов М. М. Экзогенные сульфиды свинца и цинка В сб.: «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 1. Изд. Львовск. унив., 1954.
- Коссовская А. Г. Литолого-минералогическая характеристика и условия образования глин продуктивной толщи Азербайджана.— Труды Геол. инст. Акад. наук СССР, 1954, вып. 153.
- Коссовская А. Г. и Шутов В. Д. Зоны эпигенеза в терригенном комплексе мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Верхоянья.— Докл. Акад. наук СССР, 1955, 103, № 6.
- Коссовская А. Г. и Шутов В. Д. Характер и распределение минеральных новообразований в разрезе мезо-палеозойских отложений Западного Верхоянья.— Труды Геол. инст. Акад. наук СССР, 1956, вып. 5.
- Кротов Б. П. Доломиты, их образование, условия устойчивости в земной коре и изменения в связи с изучением доломитов верхних горизонтов казанского яруса в окрестностях г. Казани.— Труды Общ. естествоиспыт. при Казанск. унив., 1925, 50, вып. 6.
- Кротов Б. П. Железистые хлориты типа стриговита. В сб.: «Железорудные месторождения алапаевского типа на восточном склоне Урала и их генезис», т. 2. М.—Л., Изд. Акад. наук СССР, 1936.

- Кротов Б. П. О находжении в Халиловских железорудных месторождениях магнетита, образовавшегося из растворов поверхностного происхождения при низкой температуре.— Докл. Акад. наук СССР, новая серия, 1940, 26, № 8.
- Кротов Б. П. Закономерности отложения и распределения в прибрежных частях морей марганцевых, железных и алюминиевых руд.— Записки Мин. общ., 1943, ч. 72, вып. 1.
- Куадже М. И. Нальчикские отбеливающие глины. М.—Л., Изд., Нар. ком. местн. пром. РСФСР, 1938.
- Кулаков М. А. Коллоидные вещества в природных водах.— Изв. Акад. наук СССР, Отд. мат. и естеств. наук, 1938, № 1.
- Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов.— Изв. Сектора физ.-хим. анализа (ИОНХ Акад. наук СССР), 1938, 10.
- Лазаренко Е. К. Некоторые вопросы минералогии осадочных образований. В сб.: «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 1. Изд. Львовск. унив., 1954.
- Лазаренко Е. К. Вопросы номенклатуры и классификации глауконита. В сб.: «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Изд. Львовск. унив., 1956.
- Ларсен Е. И. и Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Перевод с англ., ОНТИ, 1937.
- Лебедева А. И. О новообразовании полевых шпатов в кембрийских песках.— Ученые записки Ленингр. унив., № 209, серия геол. наук, 1956, вып. 7. Геология.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. и Струве Э. А. Петрографический словарь, изд. 2, переработ. и дополн., М.—Л., ОНТИ, 1937.
- Логвиненко Н. В. О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбонатов пород.— Докл. Акад. наук СССР, 1956, 106, № 5.
- Логвиненко Н. В. и Заболотная Н. К. Диагностика карбонатных минералов методом окрашивания.— Записки Всес. мин. общ., 1954, ч. 83, вып. 3.
- Ломтадзе В. Д. Изменение влажности глин при уплотнении их большими нагрузками.— Записки Ленингр. горн. инст., 1953, 29, № 2.
- Ломтадзе В. Д. Стадии формирования свойств глинистых пород при их литификации.— Докл. Акад. наук СССР, 1955, 102, № 4.
- Македонов А. В. Конкреции воркутской свиты.— Автореферат канд. диссерт. Инст. геол. наук Акад. наук СССР, М., 1954.
- Малышек Вл. Анализим и вулканическое стекло в осадочных образованиях и значение этого фактора в вопросе стратиграфической параллелизации разрезов продуктивной толщи Апшеронского полуострова.— Труды Азерб. научно-исслед. нефт. инст., т. 33. Сборник работ молодых специалистов, Баку, 1936.
- Махинин В. А. К минералогии глауконитов олигоценовых отложений Украинского кристаллического массива.— Мин. сборник, Львовск. геол. общ., 1951, № 5.
- Миропольский Л. М. К генезису целестина в пермских отложениях окрестностей г. Казани и северо-востока России.— Труды Общ. естествоиспыт. при Казанск. унив., 1926, 51, вып. 4.
- Миропольский Л. М. Минералого-петрографическое исследование в Звягинском и Моркинском кантонах Марийской области с целью выяснения влияния геохимических процессов на грунтовые воды.— Журнал «Марий Илыш» («Марийская жизнь»), Йошкар-Ола, 1930, вып. 3, Изд. Марийск. обл. общ. краеведения.
- Миропольский Л. М. Медные руды в пермских отложениях Татарской АССР и их генезис.— Ученые записки Казанск. унив., 1938, 98, кн. 1. Геология, вып. 10.

- Миропольский Л. М. Галенит в пермских отложениях.— Изд. Акад. наук СССР, серия геол., 1940, вып. 3.
- Миропольский Л. М. и Полянин В. А. Халькопирит в девонских отложениях юго-востока Татарии.— Докл. Акад. наук СССР, 1951, 81, № 3.
- Михеев В. И. Определение минералов группы хлоритов рентгенометрическим методом.— Записки Всес. мин. общ., серия II, 1953, ч. 82, вып. 3.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов.— Записки Всес. мин. общ., серия II, 1957, ч. 86, вып. 2.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов.— Госгеол. издат, 1957.
- Наливкин Д. В. О бокситах Урала.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1942, № 4.
- Неметаллические ископаемые СССР, т. 4. Глины и каолин-глины отбеливающие.— Изд. Акад. наук СССР, 1941, стр. 20—60.
- Никитин С. Н. Каменноугольные отложения Подмосковского края и артезианские воды под Москвой.— Труды Геол. ком., 1890, 5, № 5.
- Николаевский Ф. А. Об аллофаноидах из окрестностей Москвы.— Изв. Акад. наук, сер. 6, 1912, 6.
- Нойнский М. Э. Самарская Лука.— Труды Общ. естествоиспыт. при Казанск. унив., 1913, 45, вып. 4—6.
- Петров В. П. Геолого-минералогические исследования уральских белых глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, петрограф. серия (№ 29), 1948, вып. 95.
- Петров В. П. Нальчикины.— Ученые записки Кабард. научно-исслед. инст., 1948, 3.
- Петров В. П. Минералогия и петрография нерудного сырья огнеупорной и керамической промышленности. В кн.: «Физико-химические основы керамики». М., 1956.
- Piotrowskii H. L. 1. O nowym mikrochemicznym sposobie rozpoznawania magnezytu. 2. O rozpoznawaniu mineralów węglanowych barwnikami organicznymi. [1. О новом микрохимическом способе распознавания магнезита; 2. О распознавании минералов с помощью органических красителей].— Sprawozdania Towarzystwa Naukowego we Lwowie, 1934, 14, № 3 (стр. 233—234 и 234—236).
- Пиотровский Г. Л. Новый метод исследования карбонатных пород с помощью органических красителей.— Записки Всес. мин. общ., серия II, 1956, ч. 85, вып. 2.
- Полянин В. А. и Горизонтова И. Н. Медные руды Кировской области.— Труды Кировск. обл. научно-исслед. инст. краеведения, вып. 12. Киров, 1939.
- Попов С. П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуостровов.— Труды Геол. музея Акад. наук, 1910, 4, вып. 7.
- Попов С. П. О керченитах.— Изв. Геол. ком., 1929, 48, № 10.
- Попов С. П. Минералогия Крыма.— Изв. Акад. наук СССР, 1938.
- Поспелова К. А. Конспект общего курса коллоидной химии по лекциям академика П. А. Ребиндера.— Изд. Моск. унив., 1950.
- Преображенский И. А. Самородное железо Тимана.— Докл. Акад. наук СССР, 1940, 28, № 7.
- Преображенский И. А. Об автигенных минералах и минералообразовании.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, петрограф. серия (№ 13), 1941, вып. 40.
- Пустовалов Л. В. Новые данные о происхождении липецких и туль-

- ских железных руд.—Труды Всес. геол.-развед. объедин., вып. 202. М.—Л., Гос. научно-техн. геол.-развед. изд., 1932.
- Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии.—Проблемы сов. геологии, 1933, № 1.
- Пустовалов Л. В. Ратовкит Верхнего Поволжья.—Изд. Акад. наук СССР, 1937.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1 и 2. М., Гостехиздат, 1940.
- [Пустовалов Л. В.] Pustowaloff L. W. Über sekundäre Verändegerungen der Sedimentgesteine. [О вторичных изменениях осадочных горных пород].—Geol. Rundschau, 43, H. 2. Stuttgart, 1955.
- Пустовалов Л. В. 1. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение.—Труды Геол. инст. Акад. наук СССР, 1956, вып. 5.
- Пустовалов Л. В. 2. О вторичных полевых шпатах в осадочных породах. [Обзор главнейшей литературы].—Там же.
- Разумова В. Н. Материалы к петрографии глин, ч. 1.—Труды ВНИИМС, 1939, вып. 137.
- Ратеев М. А. Бейделлитовые глины из верхнемайкопских отложений Черной балки.—Докл. Акад. наук СССР, 1954, 96, № 4.
- Ратеев М. А. и Котельников Д. Д. О новых находках α -сепиолита в карбоне Русской платформы.—Докл. Акад. наук СССР, 1956, 109, № 1.
- Ренгартеи Н. В. Аутигенный анальцим в песчаниках казанского яруса Кировской области.—Записки Мин. общ., 1940, ч. 69, № 1.
- Ренгартеи Н. В. Цеолит группы морденита из морских отложений верхнего мела и палеогена восточного склона Урала.—Докл. Акад. наук СССР, 1945, 49, № 8.
- Ренгартеи Н. В. Ломонтит и анальцим из нижнеюрских отложений на Северном Кавказе.—Докл. Акад. наук СССР, 1950, т. 70, № 3.
- Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Сборник статей. Перевод с англ. М., Изд. иностр. лит., 1955.
- Рождова Е. В. и Соловьев Н. В. Экспериментальное изучение условий образования бобовых железо-алюминиевых руд.—Труды Всес. инст. мин. сырья, 1936, вып. 111.
- Руденко Н. И. Экзогенный галенит из зоны окисления сульфидного месторождения.—Записки Всес. мин. общ., II серия, 1954, ч. 83, вып. 3.
- Рухин Л. Б. Основы литологии.—Гостехиздат, 1953.
- Сапожников Д. Г. Медистые песчаники западной части Центрального Казахстана.—Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, геол. серия (№ 28), 1948, вып. 3.
- Сапожников Д. Г. и Златогурская И. П. Медистые песчаники бассейна р. Ишим в Казахстане.—Бюлл. Моск. общ. испыт. природы. отд. геол., 1953, 28, вып. 6.
- Седлецкий И. Д. Генезис коллоидных минералов почв в связи с типами почвообразования и выветривания.—Природа, 1938, № 1.
- Седлецкий И. Д. 1. Генезис монтмориллонита и каолинита и условия их совместного нахождения в коллоидах почв и глин.—Докл. Акад. наук СССР, 1939, 22, № 8.
- Седлецкий И. Д. 2. Почвенный поглощающий комплекс — парагенетическая система (коллоидных) минералов.—Докл. Акад. наук СССР, 1939, 23, № 3.
- Седлецкий И. Д. 3. Гедройцит в солончаках.—Докл. Акад. наук СССР, 1939, 23, № 6.
- Седлецкий И. Д. 4. Почвенная рентгенография.—Изд. Акад. наук СССР, 1939.

- Седлецкий И. Д. 1. Классификация минералов коры выветривания.— Сов. геология, 1941, № 3.
- Седлецкий И. Д. 2. Парагенезис элементов и минералов в коллоидах почв и глин.— Докл. Акад. наук СССР, 1941, 30, № 2.
- Седлецкий И. Д. 3. Парагенетические группы минералов в основных типах почв.— Докл. Акад. наук СССР, 1941, 32, № 6.
- Седлецкий И. Д. 4. Рентгенографические таблицы для определения коллоидных минералов почв.— Изд. Акад. наук СССР, 1941.
- Седлецкий И. Д. 1. Расчленение коллоидно-дисперсных минералов группы монтмориллонита.— Докл. Акад. наук СССР, 1942, 34, № 4—5.
- Седлецкий И. Д. 2. Состав коллоидно-дисперсных минералов морских илов и вопросы диагенеза.— Докл. Акад. наук СССР, 1942, 36, № 1.
- Седлецкий И. Д. Коллоидно-дисперсная минералогия.— Изд. Акад. наук СССР, 1945.
- Серб-Сербина Н. Н. и Ребиндер П. А. Структурообразование в водных суспензиях бентонитовых глин.— Коллоидный журнал, 1947, IX, № 5.
- Сердюченко Д. П. О двух железистых хлоритах.— Докл. Акад. наук СССР, 1948, 60, № 3.
- Сердюченко Д. П. Хлориты, их химическая конституция и классификация.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, Минералогеохимическая серия (№ 14), 1953, вып. 140.
- Сердюченко Д. П. О сепиолитах, палыгорскитах и «аттапульгитах».— Мин. сборник № 9. Изд. Львовск. унив., 1955.
- Сердюченко Д. П. О классификации монтмориллонитовых минералов.— Мин. сборник № 10. Изд. Львовск. унив., 1956.
- Сидоренко А. В. Найдены пидцита в керченских железных рудах.— Докл. Акад. наук СССР, 1944, 43, № 6.
- Соловьев Н. В. Исследование по вопросу происхождения доломитовой муки в районе строительства Куйбышевской плотины.— Докл. Акад. наук СССР, 1941, 30, № 6.
- Справочник по рентгеноструктурному анализу. Гостехиздат, 1940.
- Станкевич Л. О. К минералогии осадочных рудных месторождений юга Украины и Крыма.— Днепропетровск. горн. инст., 1954.
- Страхов Н. М. Доломитовые осадки озера Балхаш и их значение для познания процессов доломитообразования.— Сов. геология, 1945, № 4.
- Страхов Н. М. Железородные фации и их аналоги в истории Земли.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1947, вып. 73, геол. серия (№ 22).
- Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1953, № 5.
- Страхов Н. М. К познанию диагенеза. В сб. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Изд. Львовск. унив., 1956.
- Сулия В. А. Воды нефтяных месторождений. СССР.— ОНТИ, 1935. Таблицы межплоскостных расстояний. Изд. Ленингр. горн. инст., 1950.
- Татарский В. Б. Раздоломичивание и связанные с ним вопросы.— Вестник Ленингр. унив., 1953, № 1.
- Татарский В. Б. Микроскопическое определение карбонатов групп кальцита и арагонита.— Гостоптехиздат, 1955.
- Твенхофел с сотр. Учение об образовании осадков. Перевод со второго англ. изд., М.—Л., ОНТИ, 1936.
- Теодорович Г. И. Карбон окрестностей разъезда Добрятино Московско-Казанской ж. д.— Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1931, 9, вып. 3—4.
- Теодорович Г. И. Геологический очерк района железнодорожной ветки Зеленый Дол — Йошкар-Ола в пределах Марийской автономной области.— Марийская автономная область (МАО), 1932, № 1—3.

- Теодорович Г. И. 1 О кремнистых образованиях верхнего палеозоя западного склона Южного Урала.— Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1935, 13, вып. 4.
- Теодорович Г. И. 2. Описание некоторых шлифов и краткая микропетрографическая характеристика фосфоритов Блявинского района.— Фонды НИУИФ, 1935, № 2067.
- Теодорович Г. И. Петрография Тамдинского месторождения фосфоритов.— Мин. сырье, 1936, № 10.
- Теодорович Г. И. 1. О генезисе железных руд Новотроицкого месторождения халиловского типа.— Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1939, 17, № 2—3.
- Теодорович Г. И. 2. Хоперские слои в Орско-Халиловском районе.— Докл. Акад. наук СССР, 1939, 25, № 4.
- Теодорович Г. И. К литологии известняково-кремнисто-глинистой толщи турне-визе Аккермановско-Хабарнинского района (Южный Урал). Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1941, № 2.
- Теодорович Г. И. 1. Доломитизация рифовых образований Ишимбаевского нефтеносного района.— Докл. Акад. наук СССР, 1942, 34, № 6.
- Теодорович Г. И. 2. Покрывающие юрские отложения района Халиловских железорудных месторождений.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, 1942, вып. 67, серия руд. месторожд. (№6).
- Теодорович Г. И. 1. Минералы осадочных пород как показатели физико-химической обстановки. В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии», посвященном памяти академика А. Е. Ферсмана. Изд. Акад. наук СССР, 1946.
- Теодорович Г. И. 2. О генезисе доломита осадочных образований.— Докл. Акад. наук СССР, 1946, 53, № 9.
- Теодорович Г. И. Осадочные геохимические фации.— Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1947, 22, № 1.
- Теодорович Г. И. Сидеритовая геохимическая фация морей и вообще соленых вод как нефтепроизводящая.— Докл. Акад. наук СССР, 1949, 69, № 2.
- Теодорович Г. И. Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. М.—Л., Изд. Акад. наук СССР, 1950.
- Теодорович Г. И. Об основных закономерностях осадкообразования. В сб. «К вопросу о состоянии науки об осадочных породах». Изд. Акад. наук СССР, 1951.
- Теодорович Г. И. О геохимических и других условиях, благоприятных для формирования нефтяных битумов.— Нефтяное хозяйство, 1952, № 12.
- Теодорович Г. И. 1. О нефтепроизводящих породах.— Нефтяное хозяйство, 1954, № 8.
- Теодорович Г. И. 2. Осадочные геохимические фации по профилю окислительно-восстановительного потенциала.— Докл. Акад. наук СССР, 1954, 96, № 3.
- Теодорович Г. И. К вопросу о происхождении осадочных известково-доломитовых пород.— Труды Инст. нефти Акад. наук СССР, 1955, 5.
- Теодорович Г. И. Осадочные минералого-геохимические фации. В сб. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Изд. Львовск. унив., 1956.
- Усов М. А. Фации и фазы интрузивов.— Изв. Сиб. отд. Геол. ком., 1924, 4, вып. 3.
- Успенский Н. А. Железистые хлориты Алапаевских железорудных месторождений.— Труды Ломоносов. инст. геохимии и минералогии Акад. наук СССР, 1936, 7.
- [Фадеев К.] Thaddeeff K. Bemerkungen über einige Reaktionen zum

- Bestimmen der Mineralien. [Замечания о некоторых реакциях для определения минералов].— Zs. Krist., 1892, 20, SS. 348—353.
- Фадеев М. И. Методика определения магнезита в твердых и сыпучих образцах.— За Башкирскую нефть, 1936, № 6.
- Фадеев М. И. Определение кристаллического магнезита под микроскопом.— Записки Всес. мин. общ., серия 2, 1955, ч. 84, вып. 3.
- Ферсман А. Е. Геохимия России, вып. 1. Пг., Научн. хим.-техн. изд., 1922.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 2. Л., ОНТИ, Химтеоретиздат, 1934.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 3. Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 1937.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М.— Л., Изд. Акад. наук СССР, 1939.
- Флинт Е. Е. Начала кристаллографии.— Госгеоллиздат, 1952.
- Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-Сай.— Труды Инст. геол. наук Акад. наук СССР, геол. серия (№ 38), 1949, вып. 112.
- Формозова Л. Н. Состав и условия образования оолитовых железняков дельтовой фации среднеолигоценовых отложений Приаралья.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1953, № 5.
- Формозова Л. Н. Железные руды Северного Приаралья.— Автореферат докт. диссерт. Геол. инст. Акад. наук СССР, 1956.
- Фролова Е. К. Магнезит в нижнепермских отложениях Куйбышевского и Саратовского Заволжья.— Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1955, № 5.
- Фурман Е. П. О минералогии фосфоритовых месторождений Приднестровья. В сб. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 1. Изд. Львовск. унив., 1954.
- Цветков А. И. и Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. III. Слюды. Труды ИГЕМ Акад. наук СССР, 1956, вып. 4.
- [Чирвинский В. Н.] Über Podolit, ein neues Mineral. [О подолите, новом минерале].— Sbl. Min., 1907.
- Чирвинский В. Н. Фельдшпатизация киевского мела.— Геол. вестник, 1916, 2, № 3.
- Чирвинский В. Н. Фосфориты Украины. Киев, 1919.
- Чухров Ф. В. Коллонды в земной коре. М., Изд. Акад. наук СССР, 1955.
- Чухров Ф. В. и Аносов Ф. Я. О природе хризоколл.— Записки Всес. мин. общ., 1950, ч. 79, вып. 2.
- Чухров Ф. В. и Ермилова Л. П. Новые данные о керченитах. В сб. «Вопросы геохимии и минералогии», Изд. Акад. наук СССР, 1956.
- Шатский Н. С. Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей.— Труды Совещания по осадочным породам, вып. 2. М., Изд. Акад. наук СССР, 1955.
- Швецов М. С. Петрография осадочных пород.— Горно-геол. нефт. изд., 1934.
- Швецов М. С. Петрография осадочных пород. Изд. 2, переработ., Госгеоллиздат, 1948.
- Щукарев С. А. и Толмачева Т. А.— Коллоидно-химическая теория солевых озер.— Журнал Рус. физ.-хим. общ., часть химич., 1930, 62, вып. 4.
- Vannister F. A. a. Whittard W. F. A magnesian chamosite from the Wenlock limestone of Wickwark, Gloucestershire.— Min. Mag., 1945, 27.
- Buch K. Die Kohlensäurefaktoren des Meerwassers.— Rapports et procès-verbaux des réunions, vol. 67. Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Copenhague, 1930.
- С а у е u x L. Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires. Paris, 1916.

- Emery K. O. a. Rittenberg S. C. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil.—Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1952, 36, N 5.
- Feigl F. u. Leitmeier. Eine Reaktion zur Unterscheidung von Dolomit und Magnesit.—Cbl. Min., Geol. u. Paläontol., Abt. A., 1928.
- Gilbert Ch. M. a. McAndrews M. G. Authigenic heulandite in sandstone Santa-Cruz country, California.—Journ. Sediment. Petrol. 1948, 18, N 3.
- Goldschmidt V. M. Der Kreislauf der Metalle in der Natur.—Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn., 1931, 10, N 14.
- Hadding A. The pre-Quaternary sedimentary rocks of Sweden. IV. Glauconite and glauconitic rocks. Lund, 1932.
- Noll W. Mineralbildung in System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.—N. Jahrb. Min., Abt. A, 1935, 70.
- Noll W. Synthese von Montmorilloniten.—Chem. d. Erde, 1936, 10, H. 2.
- Orsel J. Recherches sur la composition chimique des chlorites.—Bull. Soc. Franç. Min., 1927, 50, N 3—6.
- Pauling L. The structure of the chlorites.—Proc. Nation. Acad. Sci., 1930, 16.
- Rodgers J. Distinction between calcite and dolomite on polished surfaces.—Amer. Journ. Sci., 1940, v. 238, N 11, pp. 788—798.
- Walter I. Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft. I. Biologie des Meeres; III. Lithogenese der Gegenwart. Jena, 1893—1894.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Аутигенные минералы как показатели физико-химической обстановки	5
Глава II. Основные этапы и стадии формирования осадочных отложений	18
А. Сингенез и эпигенез. Седиментогенез, диагенез, катагенез, гипергенез. Начальный метаморфизм	18
Б. Об особенностях диагенеза и о нижней границе его зоны	23
Глава III. Аутигенные, главным образом сингенетические, минералы осадочных пород, их основные характеристики, условия образования и классификация	33
I. Группа кремнезема	34
Опал	35
Хальцедон	36
Квари	38
II. Группа карбонатов	40
Безводные карбонаты	41
Подгруппа кальцита	41
Кальцит	41
Долломит	42
Анкериты	47
Магнезит	50
Сидерит	51
Изоморфный ряд сидерит — магнезит	54
Родохрозит	56
Изоморфный ряд родохрозит — кальцит	57
Изоморфный ряд сидерит — родохрозит	57
Подгруппа арагонита	58
Арагонит	58
Ктипелит	59
Фатерит	60
Стрэнцианит	60
Витерит	60
Церуссит	61
Основные карбонаты	61
Малахит	61

Азурит	62
Водные карбонаты и основные водные карбонаты	62
Сода	62
Несквегонит	63
Гидромагнезит	63
III. Группа осадочных силикатов	64
Силикаты железа	64
Калийсодержащие силикаты железа	65
Глауконит	65
Бескальневые силикаты железа	71
Железистые хлориты	79
а) Закисные лептохлориты	81
Шамозит	81
б) Преимущественно закисные лептохлориты	82
Бавалит	82
Тюрингит	82
Гриналит	83
в) Закисно-окисные лептохлориты	83
Стриговит	83
Кронштедтит	84
Гриффитит	84
г) В основном окисные лептохлориты	84
Железо-магнезиальные хлориты	84
Пеннин	87
Клинохлор	88
Прохлорит	88
Силикаты «группы глин»	89
Аллофановые минералы, или аллофаноиды	92
Группа каолинита и галлуазита	94
Подгруппа каолинита	94
Каолинит	94
Диккит	94
Накрит	94
Аноксит	96
Фолерит	97
Подгруппа галлуазита	97
Галлуазит	97
Метагаллуазит	98
Ферригаллуазиты, или железистые галлуазиты	99
Группа монотермита	100
Монотермит	100
Леверрьерит	101
Группа гидрослюд	102
Белая гидрослюда	102
Гидромусковит	102
Иллиты	104
Гидробиотит	105
Вермикулит	106
Группа монтмориллонита	108
Бейделлит	112
Монтмориллонит	114
Магнезиальные силикаты «группы глин»	116
Пальгорскит	116
Сепиолит	117
Водные алюмосиликаты кальция и натрия	119

Цеолиты	119
Цеолиты осадочного происхождения	120
Подгруппа гейландита и филлипсита	121
Морденит	121
Филлипсит	121
Десмин	122
Гейландит	122
Подгруппа шабазита	123
Ломонтит	123
Шабазит	123
Подгруппа натролита	124
Натролит	124
Анальцим	124
Аутигенные полевые шпаты осадочных пород	125
Плагиоклазы	126
Альбит	127
Олигоклаз	127
Андезит	128
Лабрадор	128
Битовнит	128
Анортит	128
Кали-натриевые полевые шпаты	129
Ортоклаз	129
Микроклин	129
Анортоклаз	130
Осадочные силикаты меди	132
Хризоколла	132
IV. Группа окислов и гидроокислов	134
Аутигенные осадочные окислы титана	134
Ильменит	134
Рутил	134
Анатаз	135
Брукит	135
Гидроокислы алюминия	136
Спорогелит	136
Диаспор	137
Бёмит	137
Гидраргиллит	138
Окислы и гидроокислы магния	138
Брусит	138
Окислы и гидроокислы железа	139
Магнетит	139
Гематит	140
Гидрогематит	141
Гётит	141
Гидрогётит	141
Турьит	142
Лепидокрокит	143
Окислы и гидроокислы марганца	143
Браунит	144
Гаусманит	144
Пиролюзит	145
Манганит	146
Вернадит	147
Псиломелан	147
Вад	148

Рансьеит	148
Окислы меди	149
Куприт	149
Тенорит	150
V. Группа сульфидов	150
Сульфиды железа	150
Гидротроилит	150
Мельниковит	151
Пирит	151
Марказит	152
Пирротин	154
Сульфиды меди	154
Халькопирит	154
Борнит	155
Халькозин	155
Ковеллин	156
Сульфиды марганца, свинца, цинка	157
Алабандит	157
Гауерит	157
Галенит	158
Сфалерит	159
VI. Группа фосфатов	159
Фосфаты кальция	160
Фторапатит	160
Гидрсксилапатит	161
Франколит	161
Коллофан	161
Курскит	162
Карбонатапатит	162
Фосфаты железа	162
Вивианит	163
Керчениты	164
Оксикерченит	165
Босфорит	166
Пицит	166
Бераунит	167
Борицит	167
VII. Группа сульфатов и фторидов	167
Алунит	167
Ярозит	168
Кокимбит	168
Копиапит	169
Мелантерит	169
Халькантит	169
Барит	170
Целестин	171
Флюорит	172
VIII. Группа растворимых солей (соляных озер и лагун)	173
Гипс	173
Ангидрит	174
Галит	176
Сильвин	177
Карналлит	177
Канинит	178
Полигалит	178
Глауберит	179

Кизерит	179
Эпсомит	179
Мирабилит	180
Тенардит	180
Натриевая селитра	181
IX. Группа самородных элементов	181
Самородная сера	181
Самородная медь	182
Самородное железо	184
Глава IV. Основные понятия из коллоидной химии в связи с минералообразованием	185
Глава V. Коллоидные и метакolloидные осадочные минералы и их генезис	195
Заключение	208
Литература	210

Георгий Иванович Теодорович
Аутигенные минералы осадочных пород

Утверждено к печати
Институтом нефти Академии наук СССР.

Редактор издательства Т. С. Попова

Технический редактор И. Ф. Кузмин

Сдано в набор 2/VIII 1958 г. Подписано к печати
26/XI—1958 г. Формат 60×92¹/₁₆. 14,25 печ. л. (14,25)
13,4 уч.-изд. л. Тираж 2000 экз. Т-11967
Изд. № 2896. Тип. зак. № 3214

*

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Губкин И. М. Избранные сочинения. Том I. Работы по нефтяным месторождениям. 1950. 611 стр. Ц. 35 р. 20 к.

Губкин И. М. Избранные сочинения. Том II. Статьи по горному, нефтяному и геолого-разведочному делу. 1953. 518 стр. Ц. 30 р. 20 к.

Известия Казанского филиала АН СССР, серия физико-математических и технических наук. Вып. 5. (Статьи по эксплуатации нефтяных скважин). 1954. 108 стр. Ц. 6 р. 85 к.

Колчина Л. П. Литология содержащих нефть отложений в нижнем отделе каменноугольной системы Нижнего Поволжья. (Институт нефти. Лаборатория литологии нефтяных месторождений). 1952. 84 стр. с илл., 10 табл. рис. Ц. 5 р. 25 к.

Лейбензон Л. С., акад. Собрание трудов. Том II. Подземная гидрогазодинамика. 1953. 544 стр. с илл. Ц. 29 р. 85 к.

Лейбензон Л. С., акад. Собрание трудов. Том III. Нефтепромысловая механика. 1955. 678 стр. Ц. 31 р.

Материалы по геологии и нефтеносности Грузии. (Институт нефти). 1956. 162 стр. Ц. 9 р. 85 к.
2 вкл. Ц. 38 р. 80 к.

Методы исследования нефтепродуктов и нефти.

Наметкин С. А. акад. Собрание трудов. Том II. 1955. 648 стр.,
2 вкл. Ц. 38 р. 80 к.

Наметкин С. С., акад. Собрание трудов. Том III. 1955. 800 стр.,
1 вкл. Ц. 47 р.

Нефтегазоносность урало-волжской области. (Труды Совещания по проблеме нефтегазоносности Урало-Поволжья). (Казанский филиал АН СССР). 1956. 348 стр. Ц. 23 р. 75 к.

Сергиенко С. Р. Очерк развития химии и переработки нефти. (Институт нефти). 1955. 310 стр. с илл., 1 вкл. Ц. 14 р. 50 к.

Химическая переработка нефтяных углеводородов. (Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов). 1956. 654 стр. Ц. 36 р. 70 к.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6; Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Баку, ул. Джапаридзе, 13.

Иногородним заказчикам книги высылаются по почте наложенным платежом.

Заказы направлять в контору «Академкнига»: Москва, ул. Куйбышева, 8, а также в ближайший из указанных магазинов.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
18	9 св.	А. сингенез	А. Сингенез
33	1 сн.	можно, когда требуется, изучать	могут, когда это требуется, изучаться
38	12 св.	(0111)	(0111)
41	8 св.	водных	водных и основных
75	Табл. 11, графа 1, 7 сн.	(Al, Fe ⁺⁺⁺) _{VI}	(Al, Fe ⁺⁺⁺) _{IV}
76	21 сн.	SiO ₂	SiO ₂ ,
84	16 сн.	4(Mg, Fe, CaO)·	4(Mg, Fe, Ca)O·
88	2 сн.	где	или
92	12 св.	группы	группу
94	12 св.	Al ₄ [Si ₄ ·O ₁₆][OH] ₈	Al ₄ [Si ₄ O ₁₆][OH] ₈
133	2 св.	Cu(OH) ₂	Cu ₃ (OH) ₂
166	15 сн.	(OH) _{9,82-10,58}	(OH) _{9,82-10,58}
192	3 св.	, и кремнекислоты,	, кремнекислоты,
193	10 сн.	такова:	такова (по
200	9 св.	пидит). Коллоиды морских...	П. А. Ребиндери): пидит). Коллоиды морских...

Цена 9 р. 40 к.

14/6

1414