В. И. ВЕРНАДСКИЙ
С. М. КУРБАТОВ

ЗЕМНЫЕ СИЛИКАТЫ АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

ОНТИ • НКТП • 1937

Акад. В. И. ВЕРНАДСКИЙ и проф. С. М. КУРБАТОВ

549
В-35
553.49(071.1
В31
549.6

ЗЕМНЫЕ СИЛИКАТЫ, АЛЮМОСИЛИКАТЫ и ИХ АНАЛОГИ

Из лекций в Московском университете В. И. Вернадского, изданных в 1910—1912 гг.

4-е издание, переработанное и приведенное к новому уровню знаний проф. С. М. Курбатовым и акад. В. И. Вернадским

1076
626
БИБЛИОТЕКА Геологического Ин-та Арм. Фил. Ан Наук СССР

Цена 5 р. 25 к., пер. 1 р. 25 к.

ОНТИ НКТП СССР
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ГЕОЛОГО-РАЗВЕДОЧНОЙ И ГЕОДЕЗИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД 1937 МОСКВА

ГР 65-5-2

Книга акад. В. И. Вернадского и проф. С. М. Курбатова «Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги» содержит описание силикатов и алюмосиликатов, их химический состав и значение их в геохимии алюминия и кремния.

В частности в книге описаны: простые ангидриды в свободном состоянии, простые гидраты в свободном состоянии, соли полуторных окислов, простые силикаты и продукты присоединения к ним и сложные силикаты.

Книга является не только учебным пособием для студентов геолого-разведочных втузов и вузов, но и прекрасным руководством для специалистов — минералогов и геологов.

ВВЕДЕНИЕ

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

§ 1. Изучение природных силикатов и алюмосиликатов далеко выводит нас за пределы минералогии.

Тела эти должны глубоко интересовать всякого геолога, петрографа прежде всего, но не только петрографа. Петрограф знает, что вне биосферы петрогенез всецело основан на физико-химических свойствах силикатов и алюмосиликатов. Петрография массивных и кристаллически слоистых пород всецело с ними связана. Всякое значительное изменение наших знаний о силикатах и об алюмосиликатах резко сказывается в понимании основных петрографических представлений.

Больше того. Силикаты и алюмосиликаты почти всецело строят ту твердую среду, которая господствует *за пределами* биосферы. Но и для биосферы они являются ее основным скелетом, той твердой средой, в которой развивается жизнь во всем ее разнообразии, из которой жизнь черпает нужные ей элементы и в которой вмещаются проникнутые жизнью и газами природные водные растворы. В биосфере — в верхней земной оболочке — минералы этой группы господствуют, отвечают больше 7—8 десятых ее массы; здесь с ними генетически связаны (являются прямыми или косвенными продуктами определяемых ими неоднородных физико-химических равновесий) все другие виды минералов; к ним корнями и основаниями своими сводятся все миграции органогенных элементов, вызываемые жизнью.

За пределами биосферы и уже в нижних ее пределах, в земной коре, т. е. до глубины 60 *км* от уровня геоида (может быть 100 *км*), масса этих минералов быстро увеличивается и в конце концов становится подавляющей — строит практически *все вещество литосферы* — охватывает *всю планету*, так как лишь в биосфере собраны жидкие массы гидросферы — геохимической области, бедной кремнием и алюминием.

Геофизические данные заставляют думать [1]), что во всяком случае

---

[1]) Наряду с геофизическими данными учитывается и характер метеоритов, принимаемых за осколки планеты. Повидимому, среди них есть горные массивные породы, указывающие на условия, аналогичные Земле. Поскольку это не противоречит геофизическим данным, можно этим представлением пользоваться.

до 1200 *км* продолжается господство этих минералов, проявления свойств которых в этих областях высоких давлений, исчисляемых многими десятками и сотнями тысяч атмосфер, нам неизвестны, но температура в этих областях не достигает тех пределов, которые бы разлагали алюмокремневые и кремневые химические комплексы [1]). Взятая в целом, силикатовая и алюмосиликатовая масса этих областей, не отвечая свойствам их минералов, проявляемым в биосфере, где мы живем, состоит все же из минералов — частью нам неизвестных — этой группы. Мы не имеем здесь магмы, расплавленной и проникнутой газами, характерной для некоторых участков земной коры. Вероятно, до 2 900—3 000 *км* от уровня геоида планета нацело, фактически, состоит из этой группы минералов, и только глубже допустимо представление о заметном содержании металлических бескислородных тел — металлических сплавов, сернистых, фосфористых, углеродистых и других металлов. Среди элементов выступают железо и никкель наряду с O, Si и Al.

Недавно (1925 г.) Г. Уошингтон, исходя из этих представлений, учитывая количество минералов этой группы для всей массы *земного шара, приходил к заключению, что они* составляют 63% всей массы планеты. Это число кажется преуменьшенным, но не преувеличенным [2]).

При современном состоянии наших знаний можно выставить рабочую гипотезу, что планета наша в первом приближении состоит из минералов группы силикатов и алюмосиликатов (и их аналогов).

Другими словами, свойства — физические, химические и механические — этих минералов определяют в первом приближении свойства всего земного вещества, вещества нашей планеты.

Это вещество до глубины 30—40 *км*, в преобладающей части для этих минералов, находится в кристаллически твердом состоянии; глубже, до пределов земной коры 60—100 *км*, пластическое горячее стекло господствует.

Физическое состояние более глубоких частей нам конкретно неясно. Весь земной шар выявляется нам, как упругое *твердое тело*.

Очевидно поэтому, насколько важно для геолога, особенно для геофизика, возможно тщательное и точное физическое и химическое исследование этой группы минералов.

§ 2. Это исследование, можно сказать, только что начинается. Систематически оно никогда не было произведено. Основные физические свойства этой группы минералов полно и точно неизвестны.

Из физических свойств особенно важно тщательно изучить свой-

---

[1]) Можно думать, что очень большие давления будут действовать аналогично высоким температурам, но, к сожалению, никакого опытного материала у нас нет. Наблюдения недостаточно точно установлены. Можно думать, что как каолиновое ядро разлагается и в чистом виде и в соединении (750—1400°), так же будет разлагаться оно при обыкновенной температуре, но при высоких давлениях (несколько тысяч — больше 10 000 *ат?*). Вероятно, устойчивость химических структур *силикатов и алюмосиликатов* по отношению к давлению исключительно велика.

[2]) Во всех этих расчетах не приняты во внимание тектиты. Они увеличили бы значение алюмосиликатов.

ства этих минералов при больших давлениях и при больших температурах. Физика высоких давлений находится in statu nascendi; мы едва перешли за пределы всесторонних давлений в 20 000 мегабар на 1 $см^2$ — пустяки, по сравнению с тем, что дает нам изучение окружающей природы.

Свойства силикатов и алюмосиликатов в этой среде, чуждой биосфере, можно сказать, неизвестны, а между тем натуралист не может не обращать внимания на одно обстоятельство, которое указывает, что *эти свойства должны быть особенные*.

Резкое преобладание *одного или немногих природных* соединений из миллионов бесчисленных возможных для данных элементов их комбинаций должно иметь причину, оно не является случайностью. Оно явно обусловлено, прежде всего, их химическим составом и, во-вторых, их физическим состоянием, которое тоже может быть сведено к химическому составу, в конце концов к пространственному распределению атомов, которое мы представляем или в молекуле, или в кристалле. Кристалл сводится к пространственной решетке, молекула (газа или жидкости) к осколку этой решетки [1]).

Наиболее распространенными в природе, — в данном случае на нашей планете, — будут те соединения, которые имеют наиболее устойчивые системы распределения своих атомов в условиях своего образования, в ходе земных химических реакций, в разных термодинамических оболочках, существующих на нашей планете, т. е. определяющих ее организованность [2]).

Можно думать, что особенность земных, обычных, наиболее распространенных соединений может итти очень далеко и выявлять химически и физически чрезвычайно своеобразные тела. Эта особенность сама по себе должна давать, — если бы мы могли охватить все земные оболочки или когда мы их охватим, — более полное представление об основных свойствах всех соединений, чем сейчас может дать наш опыт, ибо термодинамические и химические поля планеты несравненно превышают мощь наших лабораторий.

Уже по одному этому резко господствующие природные соединения — минералы — *должны привлекать особое внимание физика* и химика и ставят перед ними ряд основных проблем в исключительно удобной для изучения форме.

Для силикатов и для алюмосиликатов, судя по огромному термодинамическому полю, особенно по отношению давлений, в котором они представляются нам господствующими, надо думать, что устойчивость их химических структур в огромных интервалах давления будет являться их характерным *признаком, резко отличающим их от других* тел, на земле создающихся.

§ 3. На конкретном примере одной такой исключительно распространенной группы минералов — группы природных вод — может быть ярче всего можно представить себе, о чем идет речь.

---

[1]) Аморфные, коллоидальные, стеклообразные соединения, очевидно, *входят в эти выражения явлений*.

[2]) Об организованности см. В. Вернадский — Проблемы биогеохимии. I. 2-е изд. Л. 1935.

Группа природных вод по количеству и по разнообразию минералов, ее составляющих, может сравниваться с группой природных силикатов и алюмосиликатов. Мы имеем их многие сотни в обоих случаях [1]).

Природные воды являются минеральными видами, которые характеризуются одним и тем же растворителем формулы H_2O; это природные водные растворы.

Исследование свойств химически чистого окисла водорода — H_2O — показывает, что он по своим физическим и химическим свойствам стоит совсем одиноко среди всех химических соединений, нам известных, — среди сотен тысяч химических тел, природных и искусственных. Для того, чтобы стала ясной его единичность — резкая особенность, — достаточно указать, что ближайшее ему химическое тело будет *аммиак* [2]). Этот вывод Л. Гендерсона заслуживает серьезного внимания, особенно имея в виду то значение, которое вода имеет в живом веществе нашей планеты [3]).

Мы не знаем причины существования таких обособленно стоящих молекул и кристаллов, как молекулы воды (или аммиака), но мы знаем то огромное значение, какое имело в истории физики и особенно химии тщательное изучение этих господствующих [4]), обычных тел. Научное изучение воды и аммиака, их свойств, создало целые отделы химии и физики и поставило, как видно из их истории, величайшие научные проблемы.

Хотя мы не знаем точно причины такого исключительного преобладания немногих или единичных природных соединений, но мы знаем, где ее надо искать и где ее ищут. Надо ее искать в *атомном их составе*.

§ 4. Я позволю себе еще одно историческое отступление, где еще, может быть, более ясно выявляется важность пути научного изучения физических и химических свойств *господствующих природных соединений* для физики и для химии. Именно этим путем создалась одна из основных химических дисциплин, находящаяся сейчас, уже столетие, в непрерывном росте — *органическая химия*. Она изошла из изучения природных органогенных соединений, из изучения господствующих органических соединений, создаваемых живыми организмами.

В отличие от минералов, природных соединений, создаваемых вне живых организмов (хотя бы иногда биохимически), природные органогенные соединения, строящие тела организмов, поражают своим разнообразием. Вместо немногих тысяч минералов нам уже известны сотни

---

[1]) О группе природных вод см. В. Вернадский — История природных вод. I. Л. 1933—1936.

[2] С этой точки зрения очень интересно, что в холодных планетах, на Юпитере, Сатурне, Уране, Нептуне аммиак, повидимому, играет ту роль, которую на нашей планете играет вода.

[3]) Связь воды с жизнью ярко передается в кратком и метком афоризме оригинального французского исследователя Р. Дюбуа, который я часто привожу: «Жизнь есть одухотворенная вода».

[4]) *Господствующим* я буду называть соединение или группу соединений, которые непрерывно *создаются* в природных процессах. Непрерывность их синтеза является их характерной чертой. Они могут при этом собираться (например силикаты, вода) или же немедленно разрушаться и переходить в другие соединения (например аммиак).

тысяч органогенных тел — соединений углерода, водорода, кислорода, азота, главным образом, и мы знаем, что число их должно быть выражено миллионами. В природе — в живом веществе Земли — их существует многие миллионы видов.

И здесь начали с изучения наиболее распространенных соединений — белков, углеводов, жиров, спиртов, углеводородов. Несмотря на то, что синтез в органической химии охватил и создал группы соединений, неизвестных в природе, все же до сих пор непрерывно природные соединения вскрывают новые, неожиданные пути исследования и новые свойства углерод содержащих молекул.

Выяснение структурных формул распределения атомов, сперва на плоскости, потом в пространстве, является и здесь основным методом исследования и выражения химии этих соединений и их свойств.

§ 5. По тому же пути только можно итти и в охвате химии кремния и алюминия. Химия этих элементов находится сейчас на поворотном пути. Природные силикаты и алюмосиликаты, химическая структура которых в значительной части неясна, по разнообразию функций и по сложности строения, даже по числу, являются главным содержанием этих глав химии.

Их изучение должно сейчас обратить на себя действенное внимание не только минералогов, но и химиков и физиков.

Научная атмосфера в этой области сейчас чрезвычайно этому благоприятна: время здесь приспело для мощного научного движения. Мы увидим, что особенно в нашей стране существуют для этого благоприятные условия.

Две большие проблемы, переплетаясь и связанные, стоят здесь перед нами: одна только что указанная — *структурная химия кремния и алюминия;* другая — общий вопрос о *физических состояниях химических соединений.* Я указал уже на ту форму, в которой этот вопрос здесь перед нами стоит: выявление свойств силикатов и алюмосиликатов при больших давлениях, превышающих 30 000 мегабар на 1 *см*² при температурах, реально существующих в нашей планете, от — 100° до 2 000° С.

Опыт здесь применен пока быть не может, так как техника наших лабораторий не дает сейчас возможности получения — в удобных условиях — таких больших давлений. Но существование минералов этой группы, да еще их господствующее положение в земных глубинах больших давлений, заставляет думать, что алюмосиликаты и силикаты по своей химической структуре будут являться для этого наиболее удобным объектом.

§ 6. Но та же проблема в другой форме стоит перед нами теперь же и может (и должна) быть поставлена в этой группе минералов, так как она в этой форме тесно связана с проблемой о структурных формулах алюмосиликатов и силикатов.

Область физической химии, касающаяся вопроса о физических состояниях, в которых может находиться какое-нибудь тело (определенное химическое соединение), твердом, жидком, газообразном, и о соотношениях этих состояний в разных термодинамических полях, их переходах и изменениях, — является одной из самых научно раз-

работанных. Она охвачена прекрасно и глубоко разработанной теорией.

Но если для жидкого и газообразного состояния дело представляется относительно простым[1]), то для твердого состояния оно оказывается, с одной стороны, очень сложным, а с другой — позволяет подойти к нему с совершенно иной точки зрения, связанной, что для нас имеет сейчас большое значение, с распределением атомов в химических соединениях, с его структурной формулой.

В конце XIX века стало ясным, что идеальным твердым телом, аналогичным газу и жидкости, рассматриваемым в физической химии в учении о физических состояниях вещества в связи с его положением в термодинамических полях, является однородный кристалл.

К этому времени быстрые успехи кристаллографии совершенно изменили эту науку огромного теоретического значения и из науки, занимающейся законами природных многогранников, превратили ее в науку о природных векториальных анизотропных средах, в которые в определенных термодинамических полях неизбежно перейдет любое жидкое или газообразное соединение.

Твердым состоянием какого-нибудь соединения будет его кристаллическое строение, его кристалл.

Кристаллический многогранник будет «каплей» твердого тела. Он так же, как капля жидкости, в своих очертаниях и в весе ограничен и определен проявлением поверхностных сил, его облекающих.

В отличие от жидкостей, как тогда казалось, и газов, *твердых состояний* может быть несколько, и они давно — с открытия Бедана и Митчерлиха — проявлялись в *полиморфных разностях* одного и того же минерального вида. Уже в конце XIX столетия можно было ясно видеть, что *полиморфные разности должны быть свойственны всем химическим соединениям*[2]). Точки перехода между ними вполне отвечают точкам плавления и точкам кипения, и к ним целиком может быть приложена теория термодинамических соотношений, выработанная для системы

$$\text{газ} \rightleftarrows \text{жидкость} \rightleftarrows \text{твердое тело},$$

принимающий вид:

$$\text{газ} \rightleftarrows \text{жидкость} \rightleftarrows \text{полиморфные разности кристалла}.$$

---

[1]) Мы имеем и для жидкого состояния несколько разных форм (обычная жидкость, жидкость смектическая и холестерическая и др.), вероятно, вполне аналогичных разным полиморфным кристаллам одного и того же соединения.

[2]) В 1891 г., в пробной лекции при начале моей профессорской работы в Московском университете, я пытался установить, что полиморфизм есть общее свойство материи и что полиморфные разности отвечают разным твердым фазам одного и того же химического соединения. Можно отсюда вывести, что для каждого химического соединения допустимо существование тех же 32 твердых фаз. Лекция эта была напечатана в «Ученых записках Московского университета» за 1892 г. и отдельно (М. 1892) под заглавием: «О полиморфизме, как общем свойстве материи». Я считаю, что и сейчас (через 45 лет) все основные ее положения, — хотя пока и не вошедшие в науку, — остаются верными и подтверждаются всем, напечатанным с тех пор (поскольку мне известно) опытным и наблюдательным материалом.

Можно было поставить проблему, еще до сих пор не решенную, — не являются ли *кристаллические классы* — 32 состояния кристаллического вещества — твердыми состояниями, допустимыми для всех соединений? [1]).

Недавно (1935 г.) проф. И. И. Заславский, правильно основываясь на понимании полиморфизма как общего свойства материи, указал на неизбежность резкого проявления его в силикатовом и алюмосиликатовом веществе земных глубин: должны образовываться здесь нового типа минералы, связанные с резким уменьшением удельного объема, со все увеличивающимся удельным весом [2]).

§ 7. Из выявления тождественности кристаллических состояний вещества, как твердых состояний материи, вытекают следствия чрезвычайного значения.

Во-первых, неизбежно следует, что физические состояния должны *химически* отличаться, быть различными химическими соединениями.

Мне кажется, представление это высказано было впервые в общей форме О. Леманном (1888), в форме: физические фазы одного и того же по формуле соединения (например, лед, водяной пар и жидкая вода) *химически* различны. В таком случае для твердых фаз в статических равновесиях, какими будут являться кристаллы, т. е. для пространственных кристаллических систем, распределение атомов в пространстве должно отражать — в основном — те химические формулы, которые правильно выведены из изучения химических реакций и свойств химических соединений, этими формулами обозначенных. Полиморфные разности будут разными химическими телами, при определенных условиях химически различимыми.

Основным, однако, выводом будет то, что кристалл, являясь тождественным с твердым состоянием химического соединения, в распределении своих атомов может и должен одновременно отражать свойства и физических твердых однородных тел и химических однородных структурных формул.

---

[1]) Этот вывод, возможно, теряет свою неизбежность вопреки тому, что я указывал в 1891 г., так как как будто допустимо существование нескольких химически различных равновесных систем для одного и того же кристаллического класса. Решит опыт. Необходимо доказать существование для одного и того же соединения полиморфных разностей для одного и того же кристаллического класса. Мне известные случаи (например TiO_2) не могут считаться точно установленными. Повидимому, выявляется совершенно неожиданный факт, что одна и та же твердая разность для Fe появляется при неизменном давлении при повышении температуры в двух интервалах. Необходима опытная проверка — точное определение класса этих двух форм железа. Важно было бы систематически экспериментально пересмотреть весь вопрос.

[2]) Уменьшение удельных объемов столь значительно, что силикаты и алюмосиликаты этих глубин, повидимому, не те, которые наблюдаются в доступной нам среде. Переходя в эту среду, они неизбежно проявят полиморфизм, если не распадутся на разные минералы. Изменение объемов может итти в этой некристаллической среде по линии уплотнения химического характера, а не только кристаллохимического. Температура глубин может быть гораздо менее высокой, чем принимал И. И. Заславский (очень низкой).

§ 8. Новая кристаллохимия, выросшая на применении нового глубокого метода в определении строения кристаллов — рентгенометрического, вполне, мне кажется, подтверждала этот вывод.

Подготовительный период к пониманию и к открытию в 1912 г. рентгенометрической методики длился десятки лет.

Характерно, что рентгенограммы кристаллов были получены сознательно, исходя из теоретических представлений о строении кристаллов, которые к этому времени достигли высокого математического совершенства.

К концу XIX, к началу XX столетия в кристаллографии создавалось новое точное геометрическое представление о кристалле, ставшее на место прежнего учения о кристаллических многогранниках. Кристалл стал рассматриваться как безграничная система гомологических точек в пространстве, отвечавших в своем распространении основным геометрическим свойствам кристаллических многогранников — их симметрии и закону рациональных индексов. Корни возможности такого представления о кристалле могут быть прослежены в XVIII веке в идеях и работах Бергмана и Гана, обобщенных Гаюй.

Мы видим теперь, что открытие Ганом спайности лежит, в сущности, в основе всей вековой теоретической работы мысли. Она увенчалась в конце концов полной математической теорией таких возможных систем гомологических точек в пространстве, данной — в двух независимых формах (аналитической и геометрической) в 1888—1891 гг. проф. Е. С. Федоровым в Петербурге и К. Шенфлисом в Штутгардте. Получен был одинаковый результат — 230 систем таких точек, которые могли быть сведены к более дробным делениям (Е. Федоров). Все раньше выделявшиеся группы кристаллографического значения (И. Гессель, 1830—1832, А. Браво, 1851—1914, Л. Зонке, 1879—1885) оказались частным случаем этой замечательной, единственной в своем роде, математической конструкции. Не все еще ясно в ней и нельзя утверждать, что можно физически или химически различить больше тысячи различных геометрических разностей, к которым приводит геометрический анализ Федорова и даже 230 более крупных структур; но все свойства кристаллов, которые известны, укладываются вполне в рамки этих систем гомологических точек.

Создавалось представление, которое шло вразрез с привычным, но экспериментально не проверенным, убеждением, что химическое соединение представляет собою молекулу.

Казалось, что одна из основных старых задач кристаллографии — определение веса молекулы кристалла и выяснение характера твердой молекулы — отпадала, как несуществующая.

В сущности, это был совершенно новый подход к научному пониманию твердой фазы вещества — кристаллического состояния материи — химических соединений, определенных и неопределенных.

Это был другой подход, чем термодинамические представления, подход, позволявший свести твердые фазовые состояния к изучению их атомного строения.

Выводы из этого основного изменения взглядов еще далеко не все сделаны и поняты.

§ 9. П. Грот в Мюнхене был тем человеком, который первый понял и решился высказать, что тут идет вопрос о распространении в пространстве атомов и что кристалл, подобно молекуле, может быть химически выражен их распределением в пространстве.

Грот с конца 1870-х годов стоял в центре всей этой работы. Он первый понял Е. С. Федорова, непонятого в России, сделал его работы известными и явился инициатором как нового изложения работ Федорова, так и математического анализа Шенфлиса. Zeitschrift f. Krystallographie, им основанный и во главе которого он стоял, сделался — и остался — центром нового движения.

Грот явился одним из инициаторов и открытия рентгенометрического анализа, когда фон Лауэ, тогда профессор физики в Мюнхене, доказал математически возможность проявления диффракционных явлений Х-лучей, проходящих через кристалл, если только пространственная решетка состоит из дисперсных частиц размера атомов. Для П. Грота это оказалось неожиданной возможностью проверки его теории, высказанной им за несколько лет перед тем в заседании Баварской академии наук, но о которой он в частных беседах говорил много раньше [1]). В 1912 г. фон Лауэ выработал новую экспериментальную методику и, в присутствии Грота [2]), со своими сотрудниками Фридрихом и Квилингом получил первую рентгенограмму кристалла каменной соли. Это было одно из величайших открытий нашего времени, когда, вне явлений радиоактивности, оказалось возможным физически точно — числом и мерою — отметить диффракционные проявления рядов правильно расположенных атомов кристалла. В отличие от радиоактивности мы следим здесь не за отдельным атомом, а за *рядами атомов*, но можем точно отличить ряды разных химических элементов друг от друга. Роль П. Грота в этом открытии часто забывается.

---

[1]) Я помню беседы с П. Гротом до и после произнесенной им в Баварской академии речи. Эта идея и им, и всеми нами до открытия рентгенограмм воспринималась с трудом. Особенно химики, — но и физики, — привыкли считать существование молекулы тесно связанным с понятием определенного химического соединения. Здесь от этого представления надо было отказаться. Всякий кристалл являлся молекулой. Для минералогов это было легче, чем для химиков. В моих структурных формулах, например, для силикатов и алюмосиликатов (1891) молекула оставалась в стороне. Это схемы реакций, *не связанные с молекулами*, так как в основу их положены реакции, выведенные из изучения псевдоморфоз, т. е. шедшие в твердом состоянии материи, а твердые состояния отвечали кристаллам. Полиморфизм я считал общим свойством, полиморфные разности кристаллов были разными твердыми состояниями материи, и я принимал представление Леманна. П. Грот в своих формулах (и силикатов и алюмосиликатов) придавал им значение двух молекул. Для него переход к атомам был еще труднее. Для меня сомнения были скорее логического характера: насколько отвечает математическое распределение гомологических точек реальному физическому объекту? Грот имел предшественников. Одним из них был Годен, бравший в сущности кристаллический многогранник как молекулу, которая для него — физика, а не химика, — в эпоху, когда понятие о молекуле только складывалось, имела другое значение, чем для Грота.

[2]) Условия открытия ясно и увлекательно изложены участниками открытия, Гротом в частности.

§ 10. Исходя из этого, можно было сделать ряд основных выводов. Во-первых, ясно, что можно построить пространственную химическую формулу каждого кристалла, каждого твердого химического соединения.

Кристалл представляет статическое равновесие — атомы находятся в узлах пространственной решетки, в среднем сохраняя свое положение неизменным.

Разные твердые состояния материи — однородные кристаллы — оказываются *химически различными,* что выражается их разными пространственными химическими формулами.

Вопрос о полиморфизме и изомерии должен быть теоретически пересмотрен, что до сих пор не сделано. Есть определенные интервалы термодинамических полей, в которых многие — определенные — соединения не существуют.

Но основной вопрос о неизбежном различии пространственной химической формулы для разных состояний материи, аналогично разным химическим соединениям, решен бесповоротно.

Бесповоротно, мне кажется, решен и вопрос о молекуле, — в прежнем понимании, по крайней мере, — как отвечающей химической формуле уравнений химии.

Решен бесповоротно в том смысле, что для твердого кристаллического состояния целый, большой или малый, кристалл отвечает молекуле, но реальное значение в химических реакциях может иметь определенная ячейка из атомов, минимального — реально — объема кристаллического многогранника, или объема пространственной решетки.

§ 11. Много времени, однако, прошло, пока рентгенограммы были разобраны и поняты, и такие сложные тела, как силикаты и алюмосиликаты, только после 1927 г. были охвачены научною мыслью и привели к пространственным химическим формулам.

Дело в том, что первые же радиограммы ярко проявили симметрию распределения пространственных атомных решеток, но для того, чтобы глубже разобрать реальное распределение атомов в пространстве, потребовался углубленный математический анализ и создание целого нового отдела физической химии.

Первые пути для переноса этих проекций на плоскости в пространство были независимо сделаны у нас проф. Ю. В. Вульфом, Дебаем в Цюрихе, В. Браггом-отцом в Лондоне.

Начавшаяся вскоре мировая война 1914—1918 гг. резко сказалась на темпе развития. Особенно она отразилась в Германии и в России. Германия, вследствие того, что часть работы немецких ученых шла в Швейцарии, куда была перенесена и редакция Zeitschrift f. Krystallographie, уже в 1920-х годах вполне овладела этим новым отделом знания и заняла работами своих ученых (Дебай, до 1936 года Гольдшмидт, Махачки, Шибольд и др.) выдающееся положение, стала после 1929 г. крупным центром работы. В нашей стране мы отстали от мирового движения, несмотря на то, что в 1912 г. и несколько позже Ю. В. Вульф и Е. С. Федоров вошли в новую область, и, как указано, Ю. В. Вульф был первым, решившим основную теорему рент-

генометрии. Оба умерли в расцвете научной работы. Более поздние, подававшие большие надежды, работы Л. Б. Струтинского прервались в самом начале. И только в 1933—1934 гг. в нашей стране начался серьезный поворот в этой научной работе, для развития которой мы имеем все данные.

Вопрос о рентгенометрических формулах силикатов и алюмосиликатов получил современную форму помимо нашего участия, и это, мне кажется, отразилось неблагоприятно на понимании пространственных формул сложных силикатов, прежде всего алюмосиликатов.

Для силикатов основания даны работами Браггов (отца и сына) в Лондоне и Манчестере, и развиты сыном, В. Браггом (в Манчестере) к 1926—1928 гг., давшим начало современным о них представлениям. Около него создался центр научной работы, и его лабораторией собран большой материал. Центры работы созданы в Германии (Дебай, Шибольд и др.), Швеции, Франции и последнее время для силикатов и алюмосиликатов — в Сев. Америке. Здесь, в Калифорнии (в Посадене) Л. Паулинг организовал, наряду с развитием теории пространственных решеток — законов кристаллохимии, мощный центр экспериментальной работы. Сейчас энергично идет экспериментальная работа во всех странах. Быстро собирается новый материал и улучшается методика работы. Создается новая важная глава физической химии и кристаллографии — новая кристаллохимия.

§ 12. Если отбросить все частности, основным является, что силикаты и алюмосиликаты и их аналоги дают ионные пространственные решетки, т. е. в узлах решеток находятся не простые атомы, а атомы, несущие заряды. Благодаря этому, к объяснению свойственных им явлений можно применить законы электростатических равновесий, с одной стороны, а с другой — явления так называемой «поляризации» выражены здесь относительно слабо, так что можно в первом приближении рассматривать область проявления ионизированных атомов решетки как изотропную, имеющую сферическую форму, а отсюда можно, в первом приближении, иногда очень большом, пользоваться понятием *ионных радиусов,* играющих очень большую роль в новой теории химического строения силикатов и алюмосиликатов.

Быстро развивается теория — электростатическая — пространственных решеток. Она создана в общей форме Л. Паулингом, но к ней подошли и на базе более широкой отец и сын Брагги (отец В. Брагг дал основные идеи), В. М. Гольдшмидт в Геттингене, Шибольд в Мюнхене, Л. Капустинский и А. Ферсман в Москве. Подымаются новые вопросы, крупного физического интереса и будущего, например вопрос об энергетике пространственных решеток.

Новая кристаллохимия становится самодовлеющей. Методика работы уточняется и в связи с этим возникают новые теоретические вопросы.

Но в таком самодовлеющем развитии коренится опасность отхода от почвы, на которой кристаллохимия создавалась — отхода от химии и минералогии. Это обычное явление для всех кристаллографических дисциплин, где геометрический анализ позволяет чрезвычайно углублять и расширять область знания, но делает его более абстрактным,

т. е. не включает некоторых сторон явления, которые теоретикам кажутся не имеющими основного значения — второстепенными.

§ 13. Дело в том, что в основах, на которых строятся пространственные решетки, пространственные атомные химические формулы, в частности силикатов и алюмосиликатов, не все благополучно.

Во-первых, ряды легких атомов, в том числе таких важных, как водород, не дают диффракционных отпечатков и место их в пространственных решетках является научной догадкой, или научным выводом, основанным на соображениях, очень далеких от точной рентгенограммы, часто даже в этой группе минералов очень сомнительных.

Несомненно, точность рентгенограмм может быть увеличена улучшением и уточнением методики получения рентгенограмм, которая быстро улучшается. Она может быть существенно улучшена, как только разовьется более тонкая методика, чем диффракция в пространственных решетках Х-лучей — диффракция в пучках электронов.

Это дело ближайшего будущего. Интересно, какие изменения придется тогда сделать в построениях формул, основанных на рентгенограммах кристаллохимии?

Но улучшение методики не вполне поможет делу.

В самих рентгенограммах кроются неустранимые по существу из рентгенограмм невязки. Дело в том, что рентгенограмма и правильно из нее выведенная пространственная решетка кристалла не дают точного выражения его структуры выше некоторых пределов. Пределы эти, как и для оптических явлений кристаллов, не охватывают всей структуры кристаллов. Симметрия решеток, так полученная, выше реальной. Надо вводить поправки, когда возможно, из других данных [1]). Это не всегда возможно.

§ 14. Но даже помимо этих, очень важных и в значительной мере еще непреодоленных затруднений, выявление пространственной атомной химической формулы из рентгенограмм связано с затруднениями другого рода.

Рентгенограмма кристалла не аналогична рентгенограммам тел разной плотности (например человеческого тела), — она не дает проекцию на плоскость пространственного явления.

Для того, чтобы разобраться в рентгенограмме, надо заранее знать химическую формулу изучаемого кристалла.

Здесь мы встречаемся с результатами работы минералога или химика, вводимыми как таковые в пространственную формулу. Я буду

---

[1]) С этой точки зрения сохраняет свое значение путь, проложенный Е. С. Федоровым в его Krystallreich. Федоров могучим *эмпирическим* синтезом свел все данные, регулирующие геометрический облик кристаллов. Поэтому продолжение сводки, им предпринятой и остановившейся на 1914 г., сделанное Баркером и еще полнее А. К. Болдыревым и В. Доливо-Добровольским, заслуживает самого серьезного внимания. Правда, трудность вывода пространственной атомической формулы этим путем пока делает его мало пригодным; да и материал еще недостаточен. Но это уже решение геометрической задачи, которая, очевидно, рано или поздно получит более удобную форму. Этому учит история математических анализов.

здесь считаться прежде всего с данными химической минералогии, так как не только для природных силикатов и алюмосиликатов, но и для синтетических, близких или идентичных с ними тел они сейчас являются решающими.

Мы увидим, что для данной группы минералов есть резко разные точки зрения, совершенно разным образом толкующие получающуюся из химического анализа формулу. Эти толкования не могут оставляться без внимания при построении из рентгенограмм пространственной решетки. Однако, не только толкования формул, но для большинства силикатов и алюмосиликатов сами стехиометрические формулы не являются общепризнанными, особенно, раз идет вопрос об изоморфных смесях и других формах растворов. А к ним принадлежит большинство минералов.

Ошибка в формуле отражается на всем толковании рентгенограмм, и правильный ее выбор есть одно из основных условий правильного построения пространственной решетки из рентгенограмм.

Для изоморфной смеси надо быть особенно осторожным, ибо здесь нет полного совпадения между представлением об изоморфной смеси минералога и господствующим пониманием изоморфной смеси в кристаллохимии.

Реально это сказывается усложнением рентгенограмм для таких случаев, например, как плагиоклазы (смесь $CaAl_2Si_2O_8$ и $Na_2Al_2Si_6O_{16}$).

Для растворов выяснилось, что в пространственных решетках изоморфных смесей элементы «изоморфные» будут замещать *атом за атом* друг друга в узле решетки, но вопрос о толковании распределения атомов усложнился пониманием того, что называть изоморфной смесью. Допустимо ли, как думают, замещение одного атома группой определенных атомов, могущих в формулах в известных случаях замещать данный атом? Неосторожное и недостаточно критическое отношение к этим «замещениям» — сейчас очень распространенное — грозит точности работы и вносит часто конъюнктуру, в бо́льшей степени, чем это допустимо, в толкование рентгенограмм и в построения пространственных решеток [1]).

Для более простого случая, — для замещения атома атомом в узле решетки — при изоморфных смесях, — думали найти критерий в *близости ионных радиусов*. Но что такое близость? История изоморфизма *учит нас осторожности*.

Чтобы показать, насколько всегда ненадежны такие выводы, достаточно привести один пример. Исходя из ионных радиусов, Гольд-

---

[1]) Сейчас повторяется (например, очень часто применяемые для рентгенограмм толкования формул проф. Махачки в Эрлангене) та же история, которую переживала *химическая минералогия до работ* Г. Чермака, когда вместо растворяющихся в растворителе изоморфной смеси определенных соединений принимали во внимание замещение атома комплексами, выводимыми из химического толкования анализа. Если этот способ привьется, едва ли можно сомневаться, что результат будет столь же печальный: в формулах запутаются. Нельзя забывать, что изоморфная смесь есть не только кристалл, но является *твердым раствором*, т. е. неопределенным химически соединением, образовавшимся смешением определенных соединений.

шмидт, один из крупнейших кристаллохимиков, сделал вывод о невозможности существования изоморфных смесей титанатов и силикатов, постановки в узле решетки атома Ti вместо атома Si. Ионный радиус атома Si = 0,39 Å; ионный радиус атома Ti = 0,64 Å. В этих числах нет ошибки, так как вычисленные из теории электростатического равновесия Паулинга и эмпирические данные Гольдшмидта совпадают [1]). Барт проделал опыт и получил *изоморфную смесь титаната и силиката*. Теоретический вывод должен быть отброшен [2]).

Барт правильно указал решающий фактор для кристаллохимии: им должен быть *химический синтез*.

§ 15. Мне кажется, все дальнейшее развитие кристаллохимии должно итти в теснейшей связи с химической минералогией и химией вообще. Минералог и кристаллохимик должны работать сообща. При разногласии где-либо — у того или другого — *одинаково возможна* ошибка, могут и оба ошибиться. Данные кристаллохимии и данные химической минералогии должны совпадать. Данные химической минералогии — не только в виде стехиометрической формулы — должны быть *исходными* для вычисления пространственной атомной формулы.

Где этого не сделано, пространственные атомические формулы не могут считаться установленными, требуют проверки.

В таком положении находится сейчас вся кристаллохимия, но для более простых соединений это не имеет большого значения; для таких же групп, как силикаты и алюмосиликаты, совершенно необходимо учитывать это обстоятельство, так как мы здесь имеем минералы совершенно другой химической функции, чем те простые солевые образования, какими их считают кристаллохимики.

Возможность строить пространственные атомные решетки с помощью правильной математической обработки рентгенограмм является событием первостепенного значения для химической минералогии.

Она дала ей в руки орудие, которое позволит двинуть вперед эту область знания, захиревшую и медленно развивавшуюся в последние десятилетия.

Давно настало время внести свежую струю новых идей в эту область знания огромного значения, но остановившуюся в своем развитии. Рентгенометрический анализ позволит это сделать быстро. От такого соприкосновения с областью, богатой фактами, но идейно не сведенной к современному уровню науки выиграют оба отдела минералогии — химическая минералогия и кристаллохимия.

§ 16. Химическая минералогия имеет своей задачей: 1) установление химического состава природных соединений, минералов, 2) восстановление условий химических реакций, которые привели к их образованию, их генезиса и парагенезиса, 3) изучение условий их изменения в разных геосферах — их выветривания, метаморфизма (в том числе и биогенного).

---

[1]) Приведены числа Гольдшмидта. Теоретические числа Паулинга: Si — 0,41; Ti — 0,68.

[2]) Это легко объяснить: атомы титана большие, и поэтому в тетраэдрах $[TiO_4]$, в центре которых они находятся, кислороды будут *отодвинуты*.

Химическая минералогия опирается в своих заключениях прежде всего на химию, — на синтез и анализ минералов, — но она в то же самое время опирается и широко пользуется *наблюдением в поле* — выяснением *парагенезиса* и изучением *псевдоморфоз*.

На последних здесь необходимо сейчас остановиться, так как учение о псевдоморфозах, научным наблюдением созданное, далеко выходит за пределы современной химии, так как реакции, которые необходимо принимать здесь во внимание, идут в твердой среде, в кристаллической среде, внутри пространственных решеток. Такого рода процессы только что начинают обращать внимание химика; на изучение их синтеза надо обращать сейчас самое серьезное внимание, но пока что, на годы вперед, наблюдение псевдоморфоз остается здесь главным и очень точным методом познания.

Очень резко это сказывается для природных силикатов и алюмосиликатов. Их химические (resp. минералогические) структурные формулы построены в значительной степени на реакциях, идущих в твердой среде, неясно бессознательно для наблюдателя, отражающих строение пространственных решеток.

В них нередко меньше произвольных — и может быть вероятно ошибочных построений, которыми переполнены толкования кристаллохимиками рентгенограмм этой группы минералов. Нельзя забывать, что модели пространственных решеток не являются моделями рентгенограмм, но обычно в значительной степени идеальными построениями, требующими новой эмпирической проверки.

В то же время минералогические химические формулы вообще, а формулы силикатов и алюмосиликатов в частности, всегда, когда они даются в форме структурных формул, не связаны с молекулами, ибо они основаны в значительной мере на химических реакциях, идущих *в твердой, кристаллической среде*, часто в отдельном кристалле, т. е. в пространственной решетке.

Нить к охвату этих химических реакций, чрезвычайно мало изученных в лабораториях, дают *псевдоморфозы*. Это область химии, где до сих пор *наблюдение* точнее и глубже проникает в процесс, чем *опыт*. Химические явления идут и в кристаллической среде, в пространственной решетке и в твердых аморфных, отчасти коллоидальных массах [1]).

При критическом осторожном подборе материала и выборе из него случаев, где наблюдение может дать безупречный ответ, изучение псевдоморфоз может достигнуть огромной точности. Конечно, для понимания хода процесса необходимо перейти к опыту, к синтезу, но

---

[1]) К сожалению, учение о псевдоморфозах, применение которых к познанию состава минералов и к восстановлению природных химических процессов сыграло в XIX столетии огромную роль, сейчас замерло. Эта область не затронута новыми течениями физической химии (учением о коллоидах и физикой частичных сил) в новом ее обновленном виде, так мощно, в связи с потребностями техники, в последнее десятилетие развившейся. Было бы очень важно пересмотреть все учение о псевдоморфозах с этой новой точки зрения. Здесь откроются тогда и новые пути для физики частичных сил, для учения о коллоидах и т. п. в большем даже разнообразии, чем дала его техника, так как масштаб природного процесса несравнимо больше.

Библиотека Геологического Ин-та Арм. Фил. Ак. Наук СССР
626
1945

это часто превышает нашу лабораторную технику. Если даже можно достигнуть нужных температур и давления, — нельзя заменить *время*, которое во многих случаях необходимо для восстановления указываемого псевдоморфного процесса [1]).

Как раз для силикатов и для алюмосиликатов многочисленные реакции переходов из одного соединения в другое установлены и изучены путем исследования *псевдоморфоз*. Можно сказать даже, что этого рода реакции, — процессы, связанные с изучением псевдоморфоз, — являются основными, охватывают все те химические структурные представления, которые легли в основу *теории строения силикатов и алюмосиликатов*, данной автором в основных чертах более 40 лет назад [2]).

§ 17. В учении *о парагенезисе*, имеющем большое значение для выяснения хода химических процессов, приведших к образованию данного минерала, псевдоморфозы играют большую роль. Как и учение о псевдоморфозах, учение о парагенезисе до сих пор не получило сколько-нибудь полного изложения. Нет и сколько-нибудь полной и удовлетворительной сводки известного. Одна из насущных потребностей научной работы в химической минералогии — эту сводку дать [3]).

В сущности, учение о парагенезисе проникает всю минералогию, но обобщения, которые были даны Брейтгауптом и английскими минералогами в первой половине XIX столетия, не были с тех пор сведены в одно целое. В работах Грота, Бреггера, Лакруа и всех крупнейших минералогов XIX и XX столетий, в сводках и в описаниях, парагенезис играет основную роль, но из него не сделаны выводы, которые бы отражались на понимании химического состава изучаемых минералов. А между тем, здесь благодарное поле для работы как раз в группе алюмосиликатов и силикатов и могут быть уловлены химические взаимоотношения, отражающиеся на структурных формулах лучше, чем другим путем. Создавшееся в конце XIX, к началу XX столетия понятие о своеобразных минералах *альпийского типа* — в пустотах метаморфического генезиса, переполненных активными газами, изменяющими стенки трещин и пустот во время метаморфизма (Г. фон Рат и швейцарские геологи, Грот, Кенигсбергер), является одним из немногих достижений этого течения мысли и метода научной работы. В последние годы А. Б. Ферсман [4]) в своей книге о пегматитах, соединив учение о парагенезе с геохимическим охватом, показал, как важно

---

[1]) Мы имеем здесь частный случай общего явления. Некоторые химические процессы, ярко выражаемые в псевдоморфозах, также мало могут быть синтетически получены, как и виды животных и растений, создававшиеся в пределах геологического времени. Не всегда «время» может быть заменено другими факторами.

[2]) Теория эта — в основном неизменная — проникает всю эту книгу, все мое преподавание в 1890—1911 годах в Московском университете.

[3]) Такой, к сожалению, несмотря на название, не является новая сводка Шарицера и Андлера (R. Scharizer u. Andler. — Die Paragenesis 1934. Для псевдоморфоз см. библиографию в моей книге: Опыт описательной минералогии. I. Л. 1908—1912. Новых обобщающих работ нет.

[4]) А. Ферсман — Пегматиты. I. 2-е изд. 1932.

указанное представление для понимания проблем химической минералогии.

§ 18. Основная химическая проблема, существовавшая для всех минералов, а не только для группы силикатов и алюмосиликатов, была проблемой понимания *чисел химического анализа* минералов.

В самом начале выяснилось, что подавляющее количество минералов резко не отвечает стехиометрическим отношениям атомов, составляющих природное соединение. Они отвечают, подобно растворам, неопределенным соединениям Бертолле. Уже в начале XIX века было замечено, что соединения эти связаны с тем, что, выкристаллизовываясь вместе из растворов или расплавов, многие определенные химические соединения дают кристаллы, в которых они собираются вместе в нестехиометрических отношениях. Рядом опытов Бедан первый доказал это с очевидностью, как общее явление. Митчерлих отметил, что эти определенные соединения обладают очень близкой формой, и их аналогичные по формуле соединения способны давать кристаллические тела с нестехиометрическими отношениями всех или *части* атомов. Он назвал это свойство *изоморфизмом*, свойством, отвечающим атомам, а неопределенные химические соединения, которые они образуют при кристаллизации, *изоморфными смесями*.

Гессель в 1830-х годах подчеркнул несомненный факт, отдельные указания на который были и раньше, что формулы этих соединений могут быть не вполне аналогичны, и объяснил формулу полевых шпатов — наблюдение очень важное, которое было забыто и вновь установлено в 1865 г. Г. Чермаком. Этим путем вопрос переносится из области атомов в область соединений, тогда думали — молекул. Ход дальнейшей научной работы указал с несомненностью, что образование изоморфных смесей (т. е. однородных кристаллов в нестехиометрических пропорциях) есть общее явление.

Простой следовавший из этого вывод был сделан много позже, в начале XX века, Аррениусом, который указал, что в изоморфных смесях мы имеем *твердые растворы*, аналогичные жидким растворам и подчиняющиеся аналогичным законам. Целый ряд следствий, недостаточно еще оцененных, вытекает из этой простой научной идеи.

Отсюда следует динамичность процесса, которая, конечно, была выявлена еще в замечательных опытах Бедана и, повидимому, ясно сознавалась в конце XVIII века Лебланом при изучении процесса кристаллизации.

§ 19. Идея Аррениуса недостаточно была оценена минералогами. Исходя из нее, я указал (1910 г.), что можно выделить определенные *ряды химических элементов, — изоморфные ряды элементов,* — аналогичные по формуле природные соединения которых способны давать в земных условиях изоморфные смеси, т. е. твердые растворы. Их мы должны искать в виде примесей в природных соединениях, в минералах [1]). При этом они выведены из периодической системы Менделеева,

---

[1]) Одновременно и независимо Ретгерс в Дельфте, пытаясь вывести

хотя ясно, что более сложная связь с ней есть, и что они меняются, могут быть различны в разных термодинамических оболочках земной коры.

Открытие рентгенограмм кристаллов показало, что создание новой кристаллохимии дало некоторую опору другому взгляду на изоморфные смеси, который прямо не связан с атомами.

В связи с обобщением Митчерлиха и со спорами об изоморфизме, исследованием состава минералов (частью и синтетических соединений) установлено множество фактов, противоречащих тому простому и стройному представлению об изоморфизме, которое дал Митчерлих.

Это привело одних минералогов (в том числе и меня) к отрицанию существования изоморфизма и к замене его понятием изоморфных рядов, а других — к попыткам расширить понимание Митчерлиха и допустить возможность замены элементов комплексами элементов, обладающими способностью изоморфизма, подобно тому, как это сделал Митчерлих для NH_4 и K.

Многочисленные попытки такого изменения изоморфизма принятием комплексов атомов вместо атомов (И. И. Германна, Шеерера, Раммельсберга и др.) привели в тупик, хотя длятся до сих пор. Комплексы [1]) строятся чисто эмпирически сравнением химических формул и реальное существование их очень часто ничем другим не доказывается.

В новую кристаллохимию вошло это течение для объяснения трудных случаев и в одном случае (Махачки, 1927 г.) оно имело значение, но этот вывод можно было сделать и исходя из других оснований.

§ 20. В кристаллохимии большое значение приобрела геохимия и геохимический подход в объяснении изоморфных смесей. Она связана с ионными радиусами (В. М. Гольдшмидт, 1926 г., А. Е. Ферсман, 1934 г.) и во многих случаях дала прекрасные результаты.

Геохимический подход еще раньше выявил новую своеобразную черту в химии природных силикатов и алюмосиликатов.

В 1910 г. я обратил внимание на давно установленные случаи особого состояния атомов в минералах, которое удобно называть их

изоморфные ряды элементов на почве изоморфизма Митчерлиха, тоже стал на почве тех же идей для всех кристаллов. Многочисленные исключения из им установленных рядов ясно показали невозможность такого широкого обобщения. Я на лекциях употреблял изоморфные ряды раньше публичной речи моей 1910 г. и позже узнал о работах Ретгерса.

[1]) Эти комплексы, как комплекс NH_4, в пространственных решетках связаны с неизменной повторяемостью в них всегда одинаковым образом расположенных (в узлах решетки — для H это принимается) одного атома азота и четырех атомов водорода. Мы знаем теперь, что, по мере более глубокого проникновения в кристаллохимическую решетку, число таких закономерных комплексов все увеличивается — таковы (CO_3) и (SiO_4) и (AlO_4), с которыми мы встретимся. Это нечто в роде сложных ионов. Однако, несомненно, металлический характер (NH_4), аналогичный другим металлам, далеко не получил еще полного объяснения: мы не можем видеть в диффракционном *X*-спектре кристалла, как реально располагаются ряды водородов.

рассеянием[1]). Элементы эти, в большинстве случаев рассеяния, не сводимого на чрезвычайно дисперсное состояние их соединений, находятся в свободном состоянии атомов и не входят в соединение.

Максимальные величины, — вероятно, строго определенные, но не изученные, — отвечают $10^{-4}\%$ весу соединения (для Th, очень тяжелого атома).

В пространственных решетках, т. е. в структурных атомных формулах, эти атомы или находятся внутри решетки вне узлов ее[2]), или же входят в узлы решетки, аналогично атомам изоморфной смеси. Здесь, может быть, мы имеем два разных случая.

Ничтожные весовые количества (и объемные и по числу атомов) рассеянных атомов могут быть представлены в огромных числах, если мы переведем их на количество атомов в 1 *см*^{3} (или в 1 *г*)[3]).

Явления рассеяния атомов наблюдаются не только в твердом земном веществе, но и в жидком и в газообразном.

Динамически это явление аналогично расширению газов. Получается впечатление, как будто часть данных атомов на земной поверхности или вблизи нее не захватывается в молекулы или в пространственные решетки (узлы) и находится в свободном состоянии, образуя подвижную массу несвязанных между собою, независимых, рассеянных дискретных частиц атомного порядка (10^{-8} *см* и меньше).

Это, конечно, только первое приближенное представление об этом явлении, мне кажется, огромного физического и космического значения.

§ 21. В до сих пор рассмотренных случаях объектов химической минералогии, — в изоморфных смесях, в изоморфных рядах, в рассеяниях, — мы имели случаи, в которых физико-химические и физические свойства преобладали над химическими, если мы будем называть химическими проявления химического сцепления или химического сродства. Здесь мы имели дело с явлениями, которые, в конце концов, могут быть сведены, как растворы и физико-химические равновесия, к термодинамическим равновесиям. В земной коре, где мы их изучаем, они не переходят в прочные статические равновесия, но к ним всегда приближаются, если нет какой-нибудь причины, этому препятствующей.

Только изоморфные смеси обращали на себя большое внимание и вызвали большую научную работу, приведшую к колоссальному собранию фактов, далеко еще не приведенных в научно точную систему.

Есть еще третья область физико-химических свойств, значение

---

[1]) Я назвал их сперва *микрокосмическими смесями*. Название рассеяния я употребил в 1924 г. во французской книжке La Géochimie — dispersion.

[2]) Я оставил здесь в стороне другие случаи нахождения атомов вне узлов решетки. Это допускают с большой долей вероятности для растворов воды в силикатах и в алюмосиликатах — *воды цеолитной* в первую голову. Вопрос этот все-таки требует более точного изучения. Пространственная решетка, построенная из рентгенограмм какого-нибудь цеолита, не меняется после удаления воды, т. е. молекула H_2O, входящая в кристалл, не дает рядов элементов (водорода и кислорода), отпечатывающихся в дифракционных явлениях. Насколько распространены такого рода соединения? И какова будет электронограмма цеолитов и аналогичных тел?

[3]) См. В. Вернадский — Рассеяние химических элементов. Л. 1927. Перепечатано в Биогеохимических очерках. М. 1936.

которых огромно: она может и должна дать нам очень важные выявления химической структуры минералов; она связана с зависящими от этой структуры важными тепловыми явлениями нашей планеты, но так же мало, как изоморфные ряды и рассеяния элементов, обращала до сих пор на себя внимание.

Это *термохимия* минералов. В общем, минералы образуются в изученных случаях, подчиняясь, как и во всех обычных химических реакциях лабораторий, правилу Бертело, т. е. образуются соединения, связанные с выделением максимального количества тепла. Однако, можно проследить, пока в немногих случаях, что этот суммарный эффект не выражает всего явления.

Для минералов, образовавшихся вне условий биосферы, в термодинамических условиях высокой температуры и высокого давления, образуются преходящие соединения, в чистом виде в природе не встречаемые, — *ядра,* которые создаются с эндотермическим эффектом. Это ясно сказывается при термическом анализе этих минералов экзотермическим эффектом при распадении этих ядер. Я не буду сейчас останавливаться на этом явлении, которое мало изучено. Первый случай такого эндотермического ядра был открыт Г. Ле Шателье в 1888 г. при распадении члена-остатка ($Al_2Si_2O_7$) (метанакрита). Мы увидим в дальнейшем значение этого тела в огромной и важной группе алюмосиликатов. Я назвал его в конце концов *каолиновым ядром* (раньше называя слюдяным) и доказал, что оно лежит в основе строения важнейших природных алюмосиликатов и играет огромную роль в основных процессах алюмосиликатового вещества планеты, образуясь *с поглощением тепла* в лавах и магмах [1]. Его надо учитывать в тепловом режиме планеты.

Второй случай только что указан независимо в работах Ф. В. Сыромятникова и Кальер (1934 г.) для группы *серпентина* — одной из важнейших в силикатах (характерных минералов метаморфизма), встречаемой в огромных массах (образующей целые горы), формулы которых еще не установлены, $Mg_3Si_2O_7$ или $H_2Mg_{12}Si_8O_{29}$. Вся область термохимии минералов и в первую очередь основного вещества нашей планеты — силикатов и алюмосиликатов — находится в созидании и систематическое планомерное ее исследование откроет нам много неожиданного.

§ 22. Все физико-химические исследования, в том числе и кристалло-химическая постройка пространственной атомной формулы, не могут дать сколько-нибудь ясного представления о химической структуре химического соединения, в том числе и всякого минерала.

О ней может дать понятие, точное и ясное, только синтез, руководимый определенной идеей, гипотезой или интуицией. Не синтез,

---

[1]) См. В. Вернадский — Очерки геохимии. Изд. 4-е, 1934.

Неясность понимания этих явлений видна уже из того, что наблюдающие эти явления исследователи не всегда связывают термический процесс с химическим синтезом, а пытаются свести его к частным вторичным явлениям физического характера, например к рекалесценции.

Для меня несомненно, что мы подходим здесь к несравненно более глубоким процессам химического характера чем рекалесценция.

преследующий воспроизведение минерала в лаборатории, но синтез, как общий метод химии кремния и алюминия. Только тогда можно сделать точные заключения о химическом строении минерала. Как пример такого синтеза можно указать, например, на то, что из каолина легко получаются самыми разнообразными химическими реакциями очень многие минералы — цеолиты, полевые шпаты, нефелины и т. д., и никогда не могли быть получены, например, биотиты или хлориты. Очевидно, есть общее в строении каолина и синтетически из него легко получаемых минералов, и нет этого с такими минералами, которые из него получены быть не могли (хлорит).

Как я уже говорил, можно подойти к пониманию химического строения минерала и другим путем — путем минералогического наблюдения, например из псевдоморфоз и парагенезиса. Но здесь предварительно необходимо восстановить былые химические реакции и их исходные тела — путь очень трудный и всегда возбуждающий сомнения, и он тоже должен быть проверен синтезом.

Синтез в рассматриваемой области минералов, к сожалению, никогда не применялся в таком аспекте. Он имел задачей получить тот или иной минерал искусственно в лаборатории и понять этим путем точные условия его образования в природе. Дальше он не шел[1]).

Когда при синтезе минералов массивных пород подошли к синтезу горных пород, синтез был с этой точки зрения применен к изучению устойчивости и условий создания силикатов и алюмосиликатов при разных условиях температур и состава среды. Изучались равновесия составных окислов сплава при разных температурах (реже давлениях), но целью синтеза, много давшего для выяснения явлений петрогенеза, было именно выяснение химических условий образования алюмосиликатов и силикатов в массивных породах, но не выяснение их химической структуры.

Не удивительно поэтому, что синтез не получил в химической минералогии того места, какое получил в органической химии, когда он до поразительной глубины выявил химические структуры.

Крупные успехи были достигнуты для гидротермальных минералов французскими химиками в первой половине XIX столетия — в 60—70-х годах (Ш. и Г. Сент Клер Девилли), в 80-х — для минералов массивных горных пород (Ф. Фуке и Мишель Леви), для синтеза горных пород — работы Лабораторий Карнеги в Вашингтоне, у нас в лаборатории Ф. Ю. Левинсон-Лессинга сперва в Политехническом институте в Петербурге, потом в Петрографическом институте Академии наук в Ленинграде, теперь в Москве.

Сейчас построение пространственных решеток силикатов и алюмосиликатов ставит перед синтезом новую задачу: он должен вдохнуть содержание в эти электростатические системы, их расшифровать.

Но он должен одновременно, идя независимым путем и пользуясь рентгенометрическим анализом для изучения своих продуктов, ста-

---

[1]) Изучение случайно полученных силикатов и алюмосиликатов в шлаках и в других случаях в технике имеет иногда то же значение, как изучение и природных минералов. Здесь мы иногда точнее знаем условия их образования, чем в природе.

вить своей задачей выявление химического строения, исходя из минералов, но захватывая проблему шире и глубже, основываясь на химии кислородных соединений алюминия и кремния, гораздо более сложной, чем сейчас это себе представляют.

§ 23. Две общие химические проблемы стоят сейчас перед синтезом, овладевшим новой рентгенометрической методикой, в области алюмосиликатов и силикатов, и явно выступает вперед одна конкретная задача. Конкретная задача *о каолиновом ядре* сейчас стоит на первой очереди, так как здесь выяснилась важная невязка между пространственными атомными формулами кристаллохимиков и представлениями минералогов о химическом строении ряда важных минералов этой группы. В виду такого положения дел, которое мне представляется чрезвычайно выгодным как с методологической точки зрения — выявления пределов точности работы нового и старых методов, пределов их применения, так и по существу, так как исследование этого случая может привести к совсем новым явлениям, явлениям очень важным для понимания химии кремния и алюминия, — я остановлюсь на этом конкретном случае более подробно отдельно.

Общие химические проблемы, на решение которых должен быть сейчас направлен синтез силикатов и алюмосиликатов, — это вопрос о том, какими *химическими функциями* обладают эти минералы, во-первых, и во-вторых, можем ли мы здесь встретиться с явлениями *изомерии*.

§ 24. Вопрос о химических функциях этой группы минералов решался, и в значительной мере решается до сих пор, очень просто. Большинство минералогов различает среди них: 1) SiO_2 — свободный ангидрид кремния в виде разных минералов подгруппы кварца, 2) гидраты кремнезема и 3) соли разных кремневых кислот, производных одного и того же кислотного ангидрида SiO_2.

Удивительным образом в сознании большинства минералогов и химиков осталось старое представление о химической структуре этих соединений, сложившееся более 100 лет тому назад со времени Берцелиуса (Стокгольм), когда он впервые указал, что SiO_2 есть кислотный ангидрид, а силикаты (и алюмосиликаты) являются солями кремнезема.

Некоторая поправка была введена только лет через 40 после обобщений Берцелиуса, правильная для очень многих минералов этой группы, — Вюрцем в Париже, указавшим на необходимость принять существование *многих* кремневых кислот, отвечающих одному и тому же кислотному ангидриду и многим природным минералам. Формулы этих кислот устанавливались и вычислялись из толкования анализов минералов. Наличие для них многочисленных и разнообразных изоморфных смесей затрудняло эти вычисления и приводило (и сейчас приводит) к конъюнктурам, выдаваемым за научные факты.

Легко убедиться, как это в свое время, давно уже, сделал автор этого введения, что экспериментальная база этих представлений отсутствует и держится в химии и в минералогии лишь благодаря рутине и тому, что литература на русском языке недостаточно учитывается в мировом масштабе и что критическая проверка этих представлений

не была сделана на языке, более доступном ученым Запада и Америки.

Существование кремневых кислот, существование которых предполагается в господствующих теориях строения силикатов, экспериментально не доказано. Последняя попытка, над которой работал много лет крупный минералог Г. Чермак, мне кажется, не может считаться удавшейся, так как индивидуальность и однородность коллоидальных тел, им выделенных, не установлены с необходимой точностью.

К сожалению и кристаллохимия пошла по этому пути, и в огромном большинстве приняла за исходные формулы для построения пространственных решеток и для толкования рентгенограмм эти возбуждающие сомнения представления [1]).

Это связано с другой методологически слабой чертой современной кристаллохимии — с резким преобладанием в ней чисто физических и геометрических представлений и недостаточной оценкой их значения химического. (Химические функции тел оставляются в стороне.)

§ 25. Автор этой книги выступил еще молодым начинающим ученым в своей диссертации «О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах» (1891 г.)[2]) с резко иным пониманием этой важнейшей на Земле, а вероятно и на других планетах, группы минералов, чем то, которое тогда являлось (да и до сих пор является) господствующим.

Его идеи сложились во время экспериментальной работы в лаборатории проф. Фукэ в Collège de France (1889—1890 гг.) и Г. Ле Шателье в Ecole des Mines в Париже. Обезвоженные глины (большею частью каолины) при полном удалении воды без перегрева выше точки эндотермического эффекта, открытого незадолго перед тем Г. Ле Шателье, обладали свойством не кремневых солей, а кислотных *ангидридов*. Перейдя затем к экспериментальному изучению дистена, андалузита и силлиманита, считавшихся тогда кремнекислыми солями алюминия, автор и в них не нашел никаких свойств солей, но ярко выраженные свойства кислотных *ангидридов*, близких к кварцу. В ряде сравнительных опытов (сплавление с содой и др.) с кварцем, дистеном, не перегретым остатком глин и т. п. автор пришел к заключению, что глинозем и кремнезем играют в алюмосиликатах одинаковую роль, и что оба они являются *кислотными ангидридами*. В таком случае каолин и его аналоги являются *кремнеглиноземистыми кислотами*, а такие минералы, как полевые шпаты, лейциты, цеолиты и т. д., — *кремнеглиноземистыми солями*.

Выходило так, что часть самых обычных соединений, каковы каолин, полевые шпаты, цеолиты и т. д. не являются кремневыми солями.

Убедившись опытным путем в неправильности представления о всех силикатах и алюмосиликатах как о кремневых солях, я выделил

---

[1]) Синтезы гидратов кремнезема, существование которых не возбуждает сейчас сомнений (Шварц и его помощники), не подтверждают господствующих представлений. Синтезы кремневых гидратов открывают путь к представлениям, развиваемым в этой книге.

[2]) Напечатана в 1891 г. в Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou и отдельно.

алюмосиликаты и их аналоги, как производные комплексных кремнеглиноземистых и аналогичных ангидридов.

Как раз в это время на комплексные соединения было обращено внимание. Американский химик Уалькот Гиббс (O. Wolcott Gibbs) в многочисленных работах разного качества указывал на общность и широкую распространенность этого явления в неорганической химии, в конце концов приведшего к современной теории комплексов.

Уалькот Гиббс был не один. Независимо от него развивал в области соединений титана, ниоба, тяжелых металлов шведский химик и минералог Бломстранд аналогичные представления и пытался разобраться в химии групп минералов, еще более загадочных по своей химической структуре, чем алюмосиликаты. В значительной мере исходя из работ Бломстранда, создалась современная теория комплексов Вернера в Швейцарии (Цюрих), оказавшая огромное влияние на неорганическую химию.

Кремнеалюминиевые соединения оставались при этом вне внимания. Но были исследователи, как швейцарцы Галласар де Мариньяк в Женеве и его ученик Тредвелль, а может быть и другие, которые включали алюмосиликаты в группу комплексных кремнеалюминиевых тел, но печатно этого не высказывали и об этом стало известно из некрологов и воспоминаний о них после их смерти. Для кремния Мариньяк (а позже У. Гиббс) нашел ряд комплексных солей (кремневольфрамовых, кремнемолибденовых и др.). Были известны и кремнефосфорнокислые соединения.

Придя опытным путем к той же новой концепции, я обратился тогда (1899 г.) к изучению с этой точки зрения химических свойств силикатов и алюмосиликатов по первоисточникам, к огромной, разбросанной литературе об их парагенезе, псевдоморфозах, синтезу, и мог убедиться в полной химической раздельности силикатов и алюмосиликатов. Попутно для меня выяснилось, что некоторые из основных идей, которые мне казались новыми, имели долгую историю и новыми не являлись. Почти одновременно с Берцелиусом финляндский ученый Бонсдорф (1828 г.) настаивал на том, что глинозем, подобно кремнезему, является кислотным ангидридом и может давать соли. Группа шпинелей (и магнитного железняка) явно им отвечала. Бонсдорф не развивал своих идей. Идеи эти были тогда основательно забыты.

Исторический очерк этих идей и представлений о строении силикатов и алюмосиликатов был напечатан мною в 1891 г. в первой главе моей диссертации и восстановил забытый ход наших знаний [1]).

Опираясь на весь известный тогда опытный материал, в котором среди других большое значение имела многолетняя работа проф. И. И. Лемберга в Дерпте (Юрьеве) [2]), я мог выделить определенные подгруппы

---

[1]) Эта первая глава была в 1910 г. целиком (с литературой) переведена на немецкий язык без моего ведома и перепечатана в книге Dr. Asch — Theorie d. Silikaten. В конце этой главы указано, что она представляет перевод из моей книги. Немногое я мог бы прибавить теперь к этой главе: как например, значение работ И. И. Лемберга и его школы, выяснившееся позже, неизвестные тогда взгляды Мариньяка и Тредвелля и т. п.

[2]) Работы Лемберга, оказавшие на меня большое влияние и начатые им (1876) много раньше, чем я приступил к изучению силикатов (1889),

алюмосиликатов, резко различной химической структуры: подгруппы каолиновых алюмосиликатов, хлоритов и хлоритоидов. В университетском преподавании я проводил и вырабатывал новое понимание химической природы этой группы минералов (с 1892 г.). В 1901 г. я по инициативе П. Грота напечатал в Zeitschrift f. Krystallographie сжатое изложение моей классификации природных силикатов, в том числе и алюмосиликатов. Благодаря этому оно стало известно за пределами области знания русского языка и основы его перешли во все компендии и сводки больших трактатов, химии и минералогии вне России.

§ 26. Между этой классификацией и господствующей, по мере развития и углубления ее во время преподавания, выяснялись все бо́льшие противоречия; правильность моих взглядов могла опираться, мне кажется бесспорно, на имеющийся конкретный научный материал, но доказана могла быть только новым систематическим исследованием — *постановкой синтеза алюмосиликатов* и точным изучением их физико-химических особенностей.

Передо мной ясно стала эта задача в начале моей преподавательской деятельности в Московском университете к концу XIX столетия. Если бы я захотел итти дальше по этому пути и окончательно решить противоречия между новым и старым представлением, я должен был бы создать в Москве лабораторию для синтеза силикатов и алюмосиликатов по-новому, — с новым идейным заданием, — пойти по пути, который вытекал из сделанной мной теоретической переработки всего собранного раньше материала. Однако, я по этому пути, — после раздумывания и колебаний, — не пошел, думая, что по нему пойдут другие. Может быть, я сделал тогда ошибку, чего и боялся тогда сознательно, но обстоятельства были сильнее меня и не могли быть мною тогда предвидены. Теперь, доживши до большой старости и сохранивши силу мысли и научной работы, я позволю себе здесь, неожиданно для себя, сводя вновь (остановленный трагическим уходом из Московского университета в 1911 г.) обзор наших знаний о природных силикатах и алюмосиликатах, вспомнить о пережитом и указать, почему я сознательно не пошел по ясному для меня и нужному пути, почему не создал экспериментальную школу синтетического химического исследования — по новому пути — проблем, связанных с природными силикатами и алюмосиликатами. Не сделал того, что сде-

---

были известны мне еще до Парижа в связи с вопросами выветривания, на которые обратил мое внимание В. В. Докучаев (1885). В Париже и позже в Москве я их внимательно проштудировал. Одним из основных методологических недостатков этих работ было то, что полученные им продукты не были физически однородны, «чисты». Лемберг работал в бедной лабораторной обстановке, при полном непонимании окружающих. С этой точки зрения ярко характерен посмертный отзыв о нем крупного ученого В. Оствальда в его воспоминаниях; не менее неверен, как мы теперь видим, да и тогда видели, отзыв Оствальда о другом его дерптском современнике — А. Шмидте. И Шмидт, и Лемберг оставили в науке след того же порядка, что и сам Оствальд, чего он абсолютно не понимал, глядя на них сверху вниз. На работы Лемберга обратил внимание в 1923 г. Шнейдерхон, давший их критический обзор.

лали — одновременно — в более трудной обстановке и небольшой лаборатории — И. И. Лемберг в Дерпте и позже него Дэй в мощной геофизической лаборатории Карнеги в Вашингтоне, как раз в те годы, когда я работал в Московском университете.

§ 27. Мне пришлось занять кафедру минералогии в Московском университете (1891 г.) в очень своеобразный момент в истории минералогии в России. Почти все кафедры минералогии университетов и высших технических и медицинских школ был заняты не минералогами, а геологами. Традиция минералогическая держалась в Горном институте в Петербурге, в Варшаве, где был недолго М. В. Ерофеев, а потом Лагорио [1]). В Московском университете до меня долго занимал кафедру М. А. Толстопятов (с 1868 г.), научно не работавший, палеонтолог по подготовке, первый после Г. Е. Щуровского [2]) профессор минералогии [3]). Минералогии на уровне науки того времени в Московском университете, можно сказать, не было [4]). Я сам, ученик В. В. Докучаева и С. Ф. Глинки в Петербургском университете, получил научную подготовку по методам исследования только за границей в Мюнхене и Париже. В. В. Докучаев, один из крупнейших натуралистов, был геологом и в это время создавал в почвоведении новое течение мирового значения, в котором и я имел счастье участвовать.

Но его лекции минералогии не были банальными. Он резко выдвинул в них динамическую сторону минералогии, и этим его лекции отличались от преподавания минералогии у нас и за границей.

В этом отношении я явился в Москве его последователем, внеся с первых же шагов в преподавание кристаллографию как отдельную науку — физику твердого состояния материи, и минералогию как историю минералов земной коры, продолжая в ней течение, исходящее от Бюффона, а не от Линнея, которое в то время всюду господствовало.

Мне казалось, что в том состоянии минералогической работы, которое существовало в 1891 г. в России, я не мог опираться в своей университетской преподавательской и исследовательской работе на

---

[1]) В Харькове А. С. Брио давно перестал лабораторно работать, хотя он (ученик В. фон Ланга в Вене) имел хорошую кристаллографическую подготовку.

[2]) Г. Е. Щуровский был первым профессором Московского университета по естественной истории. Он читал вначале зоологию, ботанику, геологию и минералогию. М. А. Толстопятов был первым профессором минералогии в Московском университете.

[3]) Обе диссертации М. А. Толстопятова, натуралиста с натурфилософским уклоном, посвящены были кристаллографии, но представляли сводку литературных данных и не являлись научным исследованием. Сводка сделана для того времени добросовестно и широко. Он был любителем минералов, оставил хорошую коллекцию, считался блестящим лектором. После его смерти изданы были его наблюдения над морфологией бериллов.

[4]) Я застал в Москве только что оборудованную химическую лабораторию при Минералогическом кабинете, которую М. А. Толстопятов провел с борьбой в факультете по инициативе хранителя кабинета, его приятеля Е. Д. Кислаковского.

одной, хотя бы и важнейшей проблеме, касающейся одной группы минералов, тоже хотя бы важнейшей. Мне казалось, что надо опираться на более широкую базу исследования; с другой стороны, надо было дать стремящейся к научной работе молодежи максимальную возможность проявлять научную инициативу.

§ 28. Вопросы химического строения алюмосиликатов и силикатов рассматривались на этом широком фоне, но лаборатория для их синтеза, в целях проверки нового их понимания, не была создана, — для этого сил и времени не было.

Однако, при ежегодной переработке университетского курса минералогии, в котором силикаты и алюмосиликаты, при динамическом понимании минералогии, вместе с природными водами занимали основное место, постепенно углублялась теория их строения и строения им аналогичных и близких групп минералов.

Я положил в основу широкое изучение минералогических процессов земной коры, обращал основное внимание на процесс, а не только на исследование продукта процесса (минерала), на динамическое изучение процессов, а не только на статическое изучение их продуктов, причем, — после некоторых колебаний, — остановился для своей исследовательской работы, главным образом, на минералогии, а не на кристаллографии [1]).

В научной среде молодежи, работавшей около меня, индивидуализация проблем исследования была максимальная. Но в основу работ, — какова бы ни была тема, — было положено *точное физико-химическое количественное исследование,* стоящее на уровне наших знаний.

Это совпало с временем удивительного перелома и подъема научного знания, которое произвело открытие в 1896 г. явлений радиоактивности, сразу остановивших мое внимание, меня захвативших.

Наряду с историей минералов, стал вопрос об атомах, быстро изменивший характер преподавания минералогии и приведший к выявлению геохимии.

Фактически в среде Минералогического кабинета Московского университета в 1896—1911 гг. и возрождавшегося Минералогического музея Петербургской Академии наук в 1906—1917 гг. шла большая творческая работа по трем направлениям, связанным с атомным аспектом мира. Здесь сложилось понимание геохимии как науки об истории химических элементов (атомов) нашей планеты, выявилась связь этих процессов с явлениями жизни (позже *биогеохимия*) и начался подход к изучению радиоактивных явлений в их проявлениях минералогически-геологических (теперь *радиогеология*).

Геохимические проблемы и проблемы радиоактивности захватывали

---

[1]) Около трех лет я работал экспериментально в области полиморфизма. К сожалению, оставив эту работу, начатую в Париже, и, перейдя к минералогическим проблемам, я ничего не напечатал из полученных результатов, кроме помещенных в моей речи о полиморфизме и в сводке Грота (Chem. Krystallographie) и Арцруни (Chemie der Krystalle), которым я сообщил данные в частных письмах.

более глубоко научный персонал Кабинета, чем силикаты и алюмосиликаты.

Однако, в работах А. Е. Ферсмана была подвергнута критическому пересмотру подгруппа магнезиальных силикатов и подгруппа цеолитов, согласно новому пониманию химического характера этих природных тел [1]), а С. П. Попов применял ту же путеводную нить для понимания феррифосфатов, причем Fe_2O_3 являлась кислотным ангидридом.

Я непрерывно следил за научной работой в этой области и подготовлял монографию о природных силикатах и алюмосиликатах в той большой сводке — критической — наших знаний по минералогии вообще, а России в частности, которую я начал печатать в Академии наук в Петербурге в 1908 г. Я думал посвятить им отдельный том в «Опыте описательной минералогии». В связи с тем, что мне необходимо было заняться другими неотложными работами, я с 1917 по 1924 гг. не мог продолжать этот «Опыт», который прекратился на недоконченном втором томе в 1922 г. [2]). Семь лет невозвратимы в мои годы, и ясно, что эту работу надо мне оставить [3]).

Не ожидая этой полной обработки, я собирался дать эту сводку более сжатую в издании моих московских лекций. В 1910 г., благодаря инициативе моего слушателя, теперь проф. А. В. Казакова, я начал переиздавать свои лекции Московского университета, в большом числе экземпляров, как книгу. Я пользовался для этого и записями А. В. Казакова, и моими собственными (для силикатов и алюмосиликатов почти сплошь), и прежними изданиями лекций. Второй том, посвященный всецело силикатам и алюмосиликатам, вышел в 1912 г., когда меня уже не было в Москве [4]). Конец лекций и новое окончательное их издание не осуществилось по ряду причин и, в частности, в связи с необходимостью затратить время на организацию Минералогического, а потом и Геологического музея в Академии наук в Петербурге, Радиевой экспедиции (1914 г.) и Комиссии по изучению естественных производительных сил России (1915 г.).

Эти лекции — единственная тогда попытка по-иному, чем обычно, охватить минералогию этой группы — остались почти неизвестными вне России [5]), но у нас они быстро разошлись и оказали прочное влияние.

---

[1]) В своей книге А. Е. Ферсман решил задачу, которую я пытался решить, создавая классификацию, но не справился. Данное им представление о минералах подгруппы палыгорскита в общем вошло в науку. Он конкретно указал здесь впервые на особый характер Al_2O_3 в этих минералах.

[2]) Вышел первый том, посвященный природным элементам, с введением в бинарные сернистые минералы (и их аналоги) и главой о сероводороде.

[3]) «Опыт описательной минералогии» имел задачей не только критическую переработку нашего знания о минералах, но дать вообще минералогию России. Выполнение этой последней задачи, по решению Всесоюзной конференции по минералогии 1927 г., продолжается сейчас — под редакцией А. Е. Ферсмана — Ломоносовским институтом Академии наук.

[4]) Эти лекции минералогии явились продолжением ранее изданных, которые не были закончены. Из них печатное издание 1899 г. заключает части, в это издание не вошедшие.

[5]) Они стали известны только благодаря отдельным экземплярам, посланным заграничным ученым, знающим русский язык. Я надеялся дать

§ 29. Оно еще увеличилось долголетним моим преподаванием в Московском университете и преподаванием моих учеников, вошедших в круг этих идей и занявших кафедры минералогии в ряде высших школ.

Создалось своеобразное, почти территориальное разделение взглядов на химическое строение этой важнейшей группы минералов, фактически преобладающей земной материи, — одно в нашей стране и в связанных с русской культурной жизнью странах, и другое — вне этого культурного круга.

Оно вышло за пределы минералогии. К. Д. Глинка уже в своей докторской диссертации с этой точки зрения охватил почвенные процессы такого первостепенного значения, как явления выветривания и поглощения. Он через свое почвоведение внес эту точку зрения не только в русское почвоведение, но и в мировую научную мысль.

Оказало влияние это понимание химического строения и на петрографию в нашей стране, например, в тех изменениях, какие внес проф. А. С. Гинзберг в петрографическую классификацию, созданную Ф. Ю. Левинсон-Лессингом.

Надо отметить еще одно течение, которое независимо, в значительной мере внесло те же основные идеи понимания алюмосиликатов в русскую и польскую научную мысль. Это — влияние Лемберга и его ученика Тугутта, теперь профессора Варшавского университета.

Комплексная природа алюмосиликатов прочно вошла в польскую школу минералогов вне той ее формы, которая (каолиновое ядро) была защищаема мною. Здесь хронологически перепутались два независимых течения; однако, я опирался в своих выводах на результаты Лемберга прежде, чем были сделаны им и Тугуттом выводы о комплексном характере алюмосиликатов, и мои представления были известны в польской среде через польских ученых, работавших в русской научной среде. Один из них, С. А. Вейберг (тогда в Варшаве, теперь во Львове), первый назвал $H_2Al_2Si_2O_8$ каолиновой кислотой, а отвечающие ей минералы — каолинатами.

Благодаря моей старой статье в Zeitschrift f. Krystallographie (1901 г.), эти представления проникли, как указано, во все большие компендии химии, а принятие основного представления о комплексном характере алюмосиликатов Г. Ле Шателье в его переведенной на ряд языков (в том числе и на русский) книге о силикатах ввело это представление в среду химиков. Мне кажется, русские химики с ним ознакомились через Ле Шателье.

§ 30. Таким образом, в конце концов в нашей стране и среди некоторых отдельных ученых за ее пределами представление о химическом строении алюмосиликатов резко отличалось от господствующих взглядов.

Различия в общих чертах могут быть сведены, с точки зрения химических функций, к тому, что по господствующему представлению

скоро новое издание, более полное. Я знаю только один отзыв, проф. Ф. Замбанини (1914) в Zeitschrift f. Krystallographie.

все силикаты являются кислотным ангидридом (SiO_2), гидратами или солями различных кремневых солей, а по другому — что есть ряд кислотных ангидридов (SiO_2, Al_2SiO_5 и т. д.), ряд кремневых кислот (гидратов) и ряд сложных кремнеглиноземистых кислот (гидратов), ряд солей этих кислот [1]). Но на этом различие не кончается. Совершенно ясным становится, что представление о кислотных ангидридах, кислотных гидратах и солях не охватывает всего разнообразия наблюдаемых в природе случаев: есть ряд минералов более сложной химической функции, не попадающих в эти простые химические представления.

Без синтетической химической работы химическая функция этих тел не может быть выяснена. И *условно мною эти минералы были выделены как продукты присоединения* к ангидридам, к гидратам и к солям. Это — явно сложные по своим химическим функциям группы. Уже сейчас можно выделить особую группу оксисоединений.

Несомненным сейчас представляется, что эти минералы, к числу которых относятся такие обычные, как каолины, гранаты, нефелины, эпидоты и т. д., распадутся при дальнейшем исследовании на химически очень различные тела. Их исследование представляет чрезвычайный интерес и должно, начавшись с синтеза природных продуктов, вестись с более широкой точки зрения химии кремния, алюминия и их аналогов. В химии кремния мы уже имеем конкретные данные, позволяющие утверждать наличие неизвестных среди природных силикатов химических функций (например, кремневодороды, кремнеспирты, силаны и т. д.).

§ 31. Для природных тел (среди которых кремневодороды вероятны) особое внимание с этой точки зрения должны обратить на себя силикаты и алюмосиликаты, содержащие галоиды и группировку воды — H_2O — кислорода и водорода, выделяющихся при распадении этих тел в форме молекул воды. Но ничто не указывает (и явно не отвечает реальности), чтобы эти группировки H_2O в таком виде заключались в минералах.

Для очень многих из алюмосиликатов и силикатов вопрос о химическом значении этих группировок водорода и кислорода, выделяющихся в виде молекул воды, играет первостепенную роль.

Нельзя забывать, что для ряда минералов этой группы, богатых такими группировками, условия, в которых они образуются, отвечают тем, при которых вода имеет свойства кислотного ангидрида, повидимому, более сильного, чем SiO_2 и Al_2O_3.

В таком случае *вода может входить в комплексный кислый ангидрид.* К сожалению, это указание С. Аррениуса на изменение химической функции H_2O выше ее критической точки, научно точно не разработано.

Все же и сейчас удобно и важно отметить разный характер *воды* (т. е. группировки атомов, выделяющихся при нагревании в виде H_2O) и ввести понятие, которое я буду в дальнейшем употреблять, о существовании гидроксильных групп (HO), водород которых не может за-

---

[1]) Очевидно, и аналогичных соединений изоморфных рядов Si и Al

меняться при химических реакциях металлом, а вся гидроксильная группа целиком заменяется при этом галоидами или атомом кислорода. Тела, в которых находятся такие группы, я буду называть *оксисоединениями,* таков каолин (для оксигруппы) и хлориты.

Не исключена возможность вхождения в пространственные решетки силикатов и алюмосиликатов, не связанных в группировку (HO) атомов водорода и кислорода или одного водорода.

§ 32. Еще одно явление, неизбежно вытекающее из признания химической сложности группы силикатов и алюмосиликатов и совершенно не изученное, есть существование в этой группе минералов *изомерии.*

Уже сейчас имеющиеся химические данные позволяют с большой точностью устанавливать для соединений Si и Al структурные формулы. Эти формулы химически могут быть проверены в своих следствиях и должны в основном отвечать правильно построенным кристаллохимическим пространственным решеткам. При самых первых попытках построения — на этих основах — структурных формул выяснилось для меня, что кремний должен обладать разными свойствами в продуктах присоединения и в ядре, например, в гранатах атомы кремния, входящие в каолиновое ядро, должны отличаться от кремния, входящего в «приставку» A. Различный характер кремния может считаться установленным опытом, например, в синтетических продуктах, полученных И. И. Лембергом, А. Тугуттом и др.

А. Е. Ферсман — для группы пальгорскита — указал, что для объяснения ее необходимо признать разные свойства атомов алюминия, чем те, которые он имеет в каолиновых алюмосиликатах, — он входит в приставку A, а ядром является силикат. К тому же приведет, вероятно, изучение химии некоторых слюд.

Выделение резко различных больших подгрупп алюмосиликатов, — каолиновых, хлоритовых, хлоритоидных, богатых алюминием, — очевидно, тоже указывает, что должны существовать химические различия между атомами кремния и алюминия, входящими, например, в каолиновые алюмосиликаты или в хлориты.

Уже отсюда следует, что в силикатах и в алюмосиликатах (и их аналогах) мы должны встретиться с явлением изомерии, т. е. с существованием одинаковых по стехиометрической формуле соединений, химически различных в зависимости от места, занимаемого каким-нибудь элементом в структурной формуле соединения.

Химическое значение имеет изомерия, очевидно, только в случаях, когда дело идет о химическом различии соединений одной и той же формулы в узких и определенных пределах тел одной и той же химической функции.

§ 33. Такие случаи есть, но они пропускаются и не исследованы.

Я указал в 1910 г. на такое соотношение между алюмосиликатами каолинового строения, такими как гранаты, и силикатами, как мелилиты и гелениты, в которых алюминий входит в приставку A, — случай, аналогичный пальгорскитам, богатым глиноземом, указанный А. Е. Ферсманом.

Сейчас мы имеем другой случай изомерии, который, вероятно, по-

зволит точно установить, наконец, это явление в природных телах, — это подгруппа каолина, где для тел одной и той же формулы — оксигидратов $H_2Al_2Si_2O_7(HO)_2$ — мы имеем три разных, близких по свойствам минерала: каолин, накрит и диккит. Эти тела образуются при разных условиях, близки, но резко отличны по пространственной решетке и по оптическим свойствам. Их исследование — в этом аспекте — стоит на очереди дня.

Должно быть это же явление мы имеем для андалузита, силлиманита и дистена.

§ 34. Ясно, как уже указывалось, что основная работа, которая должна быть немедленно широко поставлена и которую наша страна не должна упустить, — это широкая постановка *синтеза* кислородных соединений кремния и алюминия.

Как указано, обстоятельства моей научной жизни сложились так, что я никогда не мог (как не раз хотел и ясно сознавал, что для полного решения данной проблемы, — выяснения химического строения этой важнейшей группы минералов, — должен был сделать) *организовать* систематическую экспериментальную работу в этой области знания. Ибо можно экспериментом решать задачи только тогда, когда ему научно ставишь вопрос, на который опыт должен научно ответить. Я же пользовался в значительной части чужим экспериментом, массовым экспериментальным фактическим материалом, так же как и массовым наблюдательным материалом, выводя этим путем эмпирические обобщения.

Теперь, приближаясь к грани жизни, я вижу, что я лично могу только высказать глубокую уверенность в том, что решение проблемы химического строения силикатов и алюмосиликатов не может быть достигнуто одним анализом рентгенограмм, кристаллохимией силикатов и алюмосиликатов. Одновременно с этим должен быть широко поставлен синтез, направленный на выявление противоречий между кристаллохимическими представлениями и минералого-химическими обобщениями, с одной стороны, а главным образом — на выяснение и учет всех различных химических функций, которые в скрытой и явной форме находятся в телах этой группы минералов, и на точное установление тех различнейших кислородных соединений кремния и алюминия, немногие из которых нам сейчас известны в их природных представителях. Химия кремния и алюминия нам едва известна, и она таит в себе много важнейших, и теоретически, и жизненно, проявлений вещества.

Хотя природные кислородные соединения кремния и алюминия до сих пор резко господствуют среди всех кислородных соединений, они не могут представлять достаточно широкую базу для коренного перелома химии кремния и алюминия, для ее выявления, как выявилась химия углерода и азота на базе изучения природных органических соединений. Природные соединения кремния и алюминия в косном веществе земной коры едва ли многим превышают тысячу и не дойдут до двух тысяч, природные соединения углерода и азота, биохимически созданные, превышают сотни тысяч, должно быть миллионы атомных комбинаций. В то время, как химические функции природных соеди-

нений алюминия и кремния исчисляются единицами, химические функции природных органических соединений чрезвычайно разнообразны и, должно быть, могут быть охвачены только числами следующей декады — сотнями.

Лишь благодаря тому, что научная мысль в создании химии углерода исходила из огромного уже *готового* природного синтеза живого вещества, она смогла в немногие поколения исключительно глубоко выявить химические свойства атомов кислорода, водорода, углерода и азота, создав органическую химию.

Природные тела алюминия и кремния не могут дать такой широкой базы для их химии. Здесь сразу необходим новый синтез. Но для этого синтеза эти природные силикаты и алюмосиликаты могут явиться исходными точками большого значения.

Едва ли можно сомневаться, что синтез, — термодинамическая и химическая обстановка которого во много раз может превысить природные земные условия, — выявит негаданные свойства атомов кремния и алюминия. Мы не можем даже предугадать будущей химии этих двух элементов.

§ 35. Обратимся теперь к той конкретной задаче, которая сейчас стоит перед нами и которая, может быть, позволит разобраться в существующих невязках между пространственными решетками кристаллохимии и химическими структурными формулами. Может быть, мы здесь получим возможность, пользуясь рентгенометрической методикой, перенести структурные химические формулы в пространство.

Задача эта — *проблема каолинового ядра,* существование которого в ряде случаев, — важнейших, самых распространенных и самых характерных минералов, — выявляется очень резко.

Каолиновое ядро выявляется в диффракционных X-спектрах в виде существования определенных группировок кислорода вокруг атомов алюминия и кремния, одинаковых для всех этих минералов, которые составляют как бы *остов* каолинового алюмосиликата и одинаковы во всех них. Это сейчас наблюдается *для всех* кислотных ангидридов, гидратов и алюмокремневых солей каолинового строения. То же самое наблюдается для очень многих продуктов присоединения к ним (группы нефелина, скаполита и т. д.). Но все до сих пор изученные *оксиалюмокремневые соединения* каолинового строения (каолины, слюды) и некоторые из продуктов присоединения к солям каолинового строения этого распределения атомов не указывают в имеющихся кристаллохимических построениях. Между тем, все каолиновые алюмосиликаты относительно очень легко синтетически получаются друг из друга (и особенно из каолина) и в природе дают выветриванием, метаморфизмом, плавлением бесчисленные переходы одного в другой.

Если построения кристаллохимиков верны, то в такой обычной реакции, как каолинизация полевых шпатов или цеолитов приходится допускать полное разрушение каолинового ядра, его разрушение и его вновь создание в бесчисленных синтезах каолиновых алюмосиликатов из каолина. Между тем, мы знаем, что каолиновое ядро (это известно

для $Al_2Si_2O_7$) *образуется с поглощением тепла* и исключительно при температурах выше 180° и при большом давлении [1]).

Трудно представить себе, чтобы было случайностью установление каолинового ядра обработкой рентгенограмм как раз во всех солях кислот каолинового строения, их ангидридах (кислотах) (значит и гидратах?) и значительной части продуктов присоединения к ним.

Трудно тем более, что для получения отвечающего каолиновому ядру строения пришлось исследователям, стоящим на почве господствующих взглядов, ввести резко противоречащие их представлениям новые допущения, коренным образом меняющие представление о силикатах и алюмосиликатах как солях одних и тех же кремневых кислот. Эти допущения следующие: 1) алюминий и кремний играют в этих телах (и во многих других) одинаковую роль, 2) существуют комплексы (AlO_4) и (SiO_4), могущие замещать друг друга, и 3) они имеют характер комплексных ионов с отрицательным зарядом $(AlO_4)^{-5}$ и $(SiO_4)^{-4}$.

Я не могу здесь вдаваться в изложение кристаллохимии пространственных решеток алюмосиликатов и силикатов. Мне необходимо только отметить основные идеи, в основу их положенные.

В. Брагг-сын, первый разобравший рентгенограммы силикатов и алюмосиликатов, а за ним и последующие исследователи, исходили из обычных формул минералогов и не обращали внимания на химические свойства тел, рентгенограммы которых они дешифрировали. Эта сторона стояла вне поля их зрения. Они исходили из существования ионных решеток для этих минералов и необходимости их подчинения правильностям электростатических равновесных систем.

При подходе к обычным алюмосиликатам они встретились с трудностями, в которых могли разобраться, только сделав дополнительные допущения, не противоречащие электростатическим равновесиям. Выход был найден Махачки, который исходил из представлений об изоморфных замещениях комплексами атомов.

Проф. Махачки допустил (1928 г.), что в некоторых алюмосиликатах Al_2O_3 и SiO_2 играют одинаковую химическую роль. Махачки указал на возможность выйти из затруднения, допустив существование в этих минералах комплексов (AlO_4) и (SiO_4). Эти комплексы выражаются тетраэдрами, в центре которых находятся ионы Al или Si, а в углах — ионы кислорода. Оказывается, что такие тетраэдры захватывают в некоторых случаях все ионы кислорода каолиновых алюмосиликатов. Из рентгенограмм видно, что для этих минералов алюминий и кремний всегда окружены атомами кислорода, ближе их нет ни одного атома другого элемента. Получается своеобразный остов.

$$Al_2Si_{2+n}O_{7+2n} \text{ (где } n \text{ может быть равным 0).}$$

Принятие гипотезы Махачки дало превосходные результаты и позволило разобраться в целом ряде случаев, долго не поддававшихся

---

[1]) См. В. Вернадский — Очерки геохимии. 4-е изд. 1934.

пониманию. При этом и Al, и Si, и O в своих рядах давали ясные диффракционные спектры *X*-лучей, — никакой новой гипотезы не было нужно для их объяснения.

Допущенные Махачки комплексы действительно могли существовать и отвечали строению каолинового ядра, выведенного из химических соображений, стоявших вне поля зрения кристаллохимиков.

Каолиновое ядро в пространственной решетке выражается в таком случае в виде тетраэдров (AlO_4) и (SiO_4) указанного строения, захватывающих для солей и кислот каолинового строения все *кислороды* минерала, причем между Al и Si и кислородами не было никаких других атомов. Расстояния между ними зависят от сил, отвечающих атомами O, Al и Si в этих решетках, для всех каолиновых алюмосиликатов одинаковых. Для всех них образуется как бы охватывающая все пространство алюмосиликатная губка, состоящая из непрерывно правильно расположенных O — Si и O — Al тетраэдров, в промежутках между которыми расположены все другие химические элементы. Количество атомов $Al : Si = 2 : 2 + n$, где n — целое число[1]).

Чрезвычайно характерно и важно с точки зрения устойчивости структур алюмосиликатов, что кварц и многие силикаты, наиболее распространенные, дают ту же самую структуру из тетраэдров (SiO_4).

Мне кажется, совершенно бессознательно для Махачки, но с полной очевидностью, в этих структурах выражается одинаковый химический характер Al_2O_3 и SiO_2 в природных земных реакциях и правильность мысли Бонсдорфа, высказанной больше ста лет назад, и тех представлений и идей, которые охватили мою научную работу со времен моей молодости.

§ 36. Для того, чтобы более четко поставить и проблему и невязку, удобно несколько уточнить наше представление о силах химических, которые мы принимали при толковании химических реакций, явлений кристаллизации и электростатических равновесий, отвечающих пространственным атомным решеткам.

Неизбежно приходится исходить из представления, что все эти силы, сдерживающие атомы вместе, в одном химическом соединении, — силы электрические, кристаллические и химические, так названные на основании методики исследований, — являются различным выражением одного и того же, *что они идентичны.*

Для построения пространственных решеток приходится допустить помимо химических сил, связанных с валентностью, — три валентности для атома алюминия и четыре для атома кремния, — дополнительные валентности, которые входят в «координатное число» и могут быть, — если это нужно, — приравниваемы координатному числу (химическому) в теории комплексов Вернера. Для Al таким числом будет 4, 5 и 6, для Si — 4. Следовательно, для Si координационное число совпадает с числом валентности; для Al же мы имеем в алюмосиликатах *большее* число.

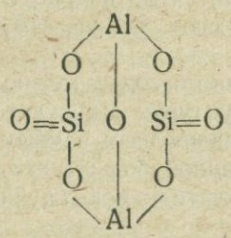
---

[1]) Эмпирически не превышает 10.

Исходя из химических соображений, — до получения рентгенограмм и их толкований я должен был допустить (1929 г.) для Al в каолиновом ядре лишнюю валентность, не входя в ее оценку, в смысле Вернера [1]).

§ 37. На основании изучения парагенезиса и синтеза алюмосиликатов были выделены мною семейства минералов, генетически в природе и синтезе связанных между собою в особую подгруппу *каолиновых алюмосиликатов*. Для них было мною в 1898—1899 гг. установлено существование характерного комплекса $Al_2Si_2O_7$ (каолинового ядра) [2]), остающегося неизменным при бесчисленных химических процессах, природных и лабораторных, частью идущих в твердой кристаллической среде. Этот комплекс (метанакрит): 1) должен был иметь химический характер сложного ангидрида, т. е. Al_2O_3 и SiO_2 должны были иметь в нем одинаковые функции — кислых ангидридов, и 2) очевидно, в пространственной решетке они должны быть одинаково распределены по отношению к окружающим атомам: Al и Si должны были быть химически идентичными.

§ 38. Для этого ядра я вначале предложил такую формулу:



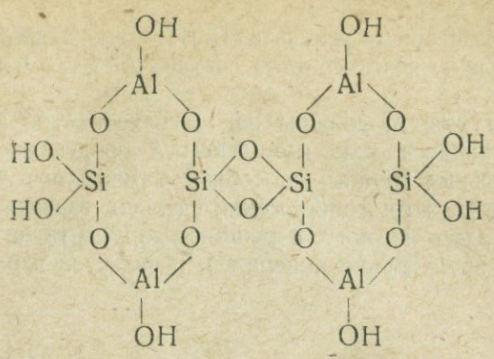
причем при образовании солей, например, самой простой $Na_2Al_2Si_2O_8$, металлы (и водород кислот) соединены с атомами Al (через O), а не с атомами Si. В этой формуле не выражено 1) *сходство* Al и Si и 2) резкое *различие* в положении атомов Si и Al в ядре: Si расположен так, что ряд новых атомов Si (в форме SiO_2) может прибавляться к ядру и давать в общем неизменное по основным свойствам ядро $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$. Я предположил сейчас же, что прибавление лишних кремнеземов n SiO_2 (до 10 SiO_2?) идет к атомам Si, т. е. двойная связь O = Si разрывается, но я сделал ошибку, представив себе, что приставка A присоединяется не к атомам Al, но к атомам Si. Формула каолина в таком случае была бы [3]):

---

[1]) Эта валентность выявляется и в рентгенограммах в виде координационного числа 4. Может быть она вполне отвечает остальным трем валентностям Al.

[2]) Я называл его раньше *слюдяным* ядром, думая, что оно во всех слюдах одинаково, что оказалось неверным. Раньше 1910 г. я заменил его в преподавании и в работе словом *каолиновый*.

[3]) Двойная формула была симметрична. Очевидно, возможна и несимметричная.



§ 39. Углубленное опытное исследование каолинов (1923—1930 гг.) над его водой, сделанное мною (хотя недоконченное) с В. К. Агафоновым в Париже и К. А. Ненадкевичем в Ленинграде, и дальнейшая переработка новых данных заставили меня в 1929 г. перейти к другому толкованию формулы каолинового ядра [1]).

Гипотеза, допускавшая, что приставка А (для каолина — H_2O) должна быть связана с атомами кремния, а не алюминия, связалась с тем, что мы не знаем случаев, где бы в формуле

$$pMAl_2Si_{2+n}O_{8+2n} + qA$$

q было бы больше 2. Когда строилась моя теория (1898 г.), я не принимал возможности допустить для Al валентность (в той или иной форме), большую 3. В 1928 г. я думал иначе.

Меня всегда смущало, что я допускал два рода соединения с атомами кремния: 1) групп SiO_2 и 2) приставок А, в которых могли быть и группы SiO_2. Между тем, в *первом случае идет присоединение к ядру, а во втором — приставка А в ядро явно не входит.*

В то же время опытное исследование выделения воды из каолина показывает, что химически столь резко различные «воды», как кислотная гидроксильная группа, способная замещаться металлами и по основному представлению долженствовавшая соединяться с атомом Al [2]), и вода, отвечающая оксигруппам и возможному водороду формулы (III), выделяются бо́льшей частью почти одновременно, как будто в структуре тела находились в одном месте.

Существование оксигруппы (OH) и водорода (H) в формуле каолина могло, казалось, быть проверено опытом. Можно было ждать замещения их Br. Наши с К. А. Ненадкевичем попытки не привели

---

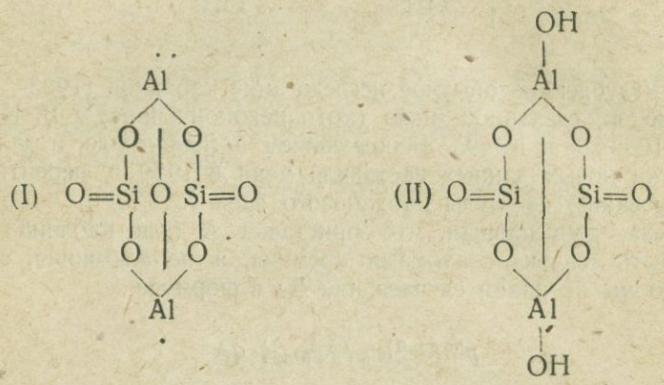
[1]) Напечатано впервые в 1930 г.

[2]) Исходя из того, что все каолиновые кислоты содержат, судя по солям, не больше двух гидроксильных групп, водород которых замещается металлом (соответственно двум атомам в них алюминия), а количество атомов Si может в них дойти до 12.

ни к каким определенным результатам[1]). Отсюда следует, что каолиновым ядром должно являться тело состава $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$, где n может быть равным 0.

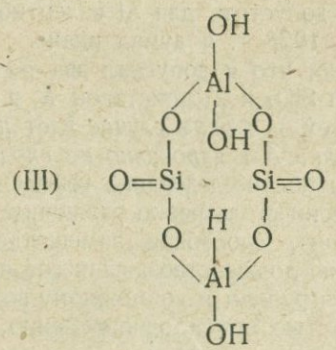
Во-вторых, атомы Al должны обладать четвертой валентностью, и к ним присоединяются как комплексы А продуктов присоединения, так и гидроксильные группы, способные замещаться металлами.

Исходя из всех этих соображений, дальше вдаваться в рассмотрение которых я здесь не могу, я решился допустить четвертую валентность для Al в этой группе минералов, и формула ядра будет в таком случае:



для каолинового ангидрида

для каолиновой кислоты



для каолина

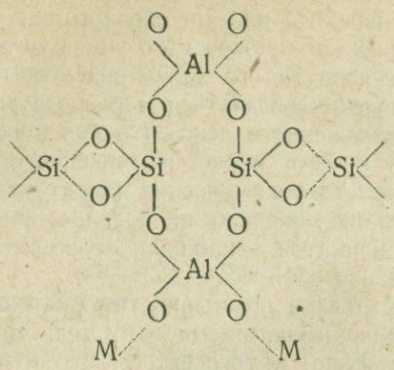
§ 40. Исходя из того выражения, которое каолиновое ядро получает в пространственной решетке, следует, что можно выразить и на плоскости проекцию всех кислородов, связанных непосредственно с Al_2Si_2 и с Al_2Si_{2+n}, т. е. с каолиновым ядром.

Я называю такое выражение ядра *насыщенным каолиновым ядром* (при $n = 0$). Оно захватит 12 атомов кислорода.

---

[1]) Опыты в этом направлении могут дать интересные результаты. Желательно их повторение.

Формула его будет:



Кислороды, связанные с Si, соединяются с SiO_2. Кислороды, связанные с Al, соединяются с металлами и гидроксилами, им отвечающими (т. е. H), и приставками A.

Это заключение может считаться теперь как будто отвечающим солям и гидратам каолиновых алюмосиликатов и некоторым (но очень важным) продуктам присоединения, которые изучаются в этой книге ниже.

§ 41. Если принять каолиновое ядро так, как оно здесь выясняется, то та формула, которая была в 1929 г. мною гипотетически допущена для каолина (формула III, § 39), существовать не может, ибо, как видно из этой формулы, лишний водород группировки H_2O, отвечавший оксигруппе, предполагался непосредственно соединенным с атомом алюминия.

Между тем, в каолиновом ядре, как оно реально выявляется в указанных каолиновых алюмосиликатах, *характерно присутствие* двух групп (AlO_4), здесь же находится только одна группа (AlO_4).

При современном состоянии наших знаний в выяснении строения каолина, исходя из совокупности наших опытных знаний, надо принять, что группировка A (продуктов присоединения), в данном случае H_2O, присоединяется к атому алюминия через кислороды насыщенного каолинового ядра.

Вопрос может быть разрешен только новым синтезом каолинов и получением их рентгенограмм, вычисленных на основании представлений об алюмосиликатах как каолиновых соединениях.

§ 42. Обращаясь к реальным, вычисленным кристаллохимиками, пространственным решеткам, можно сейчас констатировать невязки двоякого рода.

Во-первых, эти формулы для ряда каолиновых алюмосиликатов не дают характерных тетраэдричных структур $[AlO_4]^{-5}$ и $[SiO_4]^{-4}$ в том числе для таких важных минералов, как подгруппа каолина или подгруппа мусковита. Кремний и алюминий этих тел должны обладать особыми химическими свойствами, чего мы не видим.

И, во-вторых, совершенно не сказывается в пространственных

решетках этих минералов особый термический характер того каолинового ядра, $Al_2Si_2O_7$ (эндотермический эффект), которое должно образовываться при их переходе или их образовании из полевых шпатов, например, для которых каолиновое ядро указывается и кристаллохимиками [1]). Как может ядро такого характера в обычных реакциях биосферы быстро химически создаваться и распадаться?

§ 43. Из всего изложенного ясно, что без новой рентгенометрической съемки и без нового, иначе поставленного вычисления из нее пространственных кристаллохимических решеток минералов, которые по данным химической минералогии должны принадлежать к группе каолиновых алюмосиликатов — каолина, мусковита, берилла, граната и т. д., — сейчас нельзя обойтись.

Необходимо увериться в правильности пространственных решеток, построяемых кристаллохимиками для этих тел. На основании соображений, изложенных выше, и того факта, что к верному толкованию каолиновых алюмосиликатов кристаллохимики пришли, только допустив коренное изменение в химическом толковании исходных для них формул минералов, я думаю, что, прежде чем принимать вытекающее из этих формул резкое разделение каолиновых алюмосиликатов на две разных (или много разных) подгруппы, ни в каких их химических свойствах, ни в их природных процессах генезиса и изменения ни в реакциях синтеза не выражающихся, — безопаснее проверить эти формулы.

Для этого надо *исходить* из представлений об алюмосиликатах, которые выведены из соображений их резкого химического отличия от силикатов, их комплексного характера.

До сих пор только Струтинский исходил из такого рода формул, но работа его была прервана. Надо проверить этот путь толкования рентгенограмм.

Пока этого нет, я не могу считать рентгенограммы, основанные на неверных формулах, более точными, чем химические представления о строении алюмосиликатов.

§ 44. Но все-таки едва ли можно сомневаться в том, что наши знания химического характера для этой группы минералов еще очень далеки от того совершенства, которое позволяло бы отрицать возможность быстрого изменения и восстановления каолинового ядра во время обыденных химических реакций.

Полезно продумать, что за явление нам откроется, если окажутся верными пространственные химические формулы солей кислоты $H_2Al_2Si_6O_{16}$ ортоклаза, например, ярко выражающего каолиновое ядро, и оксикаолиновой кислоты $H_2Al_2Si_2O_8H_2O$, не дающей в рентгенограмме и следа его?

Ясно, что явление это, если оно есть, должно в истории планеты играть большую роль.

---

[1]) Необходимо дополнить термохимическое изучение более богатых SiO_2 ядер: будет ли термический эффект меняться с вхождением новых группировок SiO_2, т. е. будет ли эндотермический эффект для $Al_2Si_4O_{11}$ и для $Al_2Si_6O_{15}$ больше, чем для $Al_2Si_2O_7$?

Одна из обычных земных реакций, идущая, по взглядам автора этого введения, без ломки каолинового ядра $Al_2Si_2O_7$, при выветривании и метаморфизме отвечает уравнению:

$$\text{ортоклаз} \xrightarrow{A} \text{каолин} \xrightarrow{B} \text{мусковит} \rightarrow \text{ортоклаз (в парагнейсах)} \qquad (I)$$

Не менее обычна в *осадочных породах* биосферы реакция [1]):

$$\text{каолин} \xrightarrow{B} \text{ортоклаз} \qquad (II)$$

Бесчисленны реакции (при обычном давлении и относительно низких температурах) [2])

$$\text{каолин} \xrightarrow{B} \text{цеолиты} \qquad (III)$$

При потере воды каолин дает [3])

$$\text{каолин} \xrightarrow{B} \text{метанакрит} \qquad (IV)$$

Для объяснения пространственных решеток кристаллохимиков мы должны допустить какую-то форму быстрого перемещения атомов, в роде *таутомерии,* с большим то *выделением,* то *поглощением* тепла во всех этих случаях.

Ортоклаз, метанакрит, цеолиты содержат каолиновое ядро (по рентгенограммам) $Al_2Si_2O_7$, не меняющееся во время реакции и выраженное тетраэдрическим остовом комплексов (AlO_4) и (SiO_4). При распадении этого остова должно *выделяться тепло*, при его создании — *поглощаться* теплю.

Эффект весьма значительный.

Если допустить, что $Al_2Si_2O_7$ [тетраэдрическая структура $2(AlO_4)$ и $2(SiO_4)$] остается нерушимым во время реакции I—IV, — никакого термического эффекта в них происходить не должно, как это вытекает из толкования алюмосиликатов в этой книге.

Но если в каолините нет каолинового ядра, то надо допустить:

в реакции	I	в точке	A	—	выделение тепла,
» »	I	» »	B	—	такое же поглощение тепла,
» »	II	» »	B	—	поглощение тепла,
» »	III	» »	B	—	» »
» »	IV	» »	B	—	» »

В другом месте (в истории каолинового ядра) я остановился на его значения в термической истории Земли [4]). Я не буду здесь повторять соображения, там развитые.

Но при допущении правильности кристаллохимических формул и полевых шпатов, и цеолитов, и метанакрита, и каолина термическое значение этого ядра еще более увеличивается.

Однако, термические реакции такого рода едва ли могли пройти бесследно. Их до сих пор не замечали.

---

[1]) См. В. Вернадский — Очерки геохимии. Изд. 4. Л. 1934.
[2]) Реакции И. И. Лемберга и С. Тугутта.
[3]) Реакции Ле-Шателье.
[4]) В. Вернадский. Очерки геохимии. Изд. 4. Л. 1934.

Прежде чем итти дальше, надо проверить кристаллохимические пространственные решетки, указанные раньше, не заключающие каолинового ядра в его тетраэдрических проявлениях.

Эта проверка должна быть сделана одновременно с синтезом и точным исследованием химических свойств минералов подгруппы каолина и мусковита; она должна быть сделана минералогами, исходящими из формул, связанных с признанием комплексного характера алюмосиликатов.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ И СИЛИКАТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ. ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ГЕОХИМИИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

§ 45. Алюмосиликаты и силикаты известны нам в земной коре, главным образом, в виде кристаллических минералов, в кристаллохимических структурах [1]).

Однако, ясно уже сейчас, что это не реальное явление, связанное с геохимией кремния и алюминия в земной коре, а явление, отражающее состояние наших знаний, изученность минералогии этих тел.

Эта изученность крайне недостаточна в некоторых, как мы увидим ниже, основных явлениях. Мы можем и должны пока это учесть и не забывать, но внести нужную поправку количественно не можем.

В глубинах много ниже 10 *км*, может быть где-нибудь на глубине 30 *км* от уровня геоида, алюмосиликаты и силикаты, как указал одним из первых американский петрограф Д. Дэли, должны быть в стекловатом состоянии.

В глубоких слоях земной коры за пределами 3—4 *км* от уровня геоида можно ожидать нахождения горячих кремневых и кремнеглиноземистых водных растворов, сжатых большими давлениями. Может быть, их продуктами являются минералы метаморфических областей земной коры. Состав этих растворов и число их видов — неизвестны.

Есть другие формы их нахождения, которые тоже выражаются большими массами и которые генетически связаны с кристаллохимическими структурами. Они охватываются химическими формулами и не охватываются кристаллохимическими пространственными решетками в целом их виде. Это горячие расплавленные формы и магматические массы.

Есть в глубоких частях земной коры и их газообразные фазы.

§ 46. Помимо твердых кристаллов, силикаты и алюмосиликаты встречаются в стекловатом и в аморфном состоянии.

В доступной нам части земной коры это довольно редкие тела, общая масса которых не велика (в планетном масштабе). Однако, такие аморфные массы (например, опалов или безводного кремнезема) могут являться важными полезными ископаемыми.

Гораздо более важными — в геологическом масштабе, но почти

---

[1]) Всего до 1932 г. известно до 900 (878) видов и разновидностей силикатов и алюмосиликатов (и их аналогов, содержащих в своем составе кремний).

совершенно неизученными являются *водные растворы силикатов* и *алюмосиликатов*. Все указывает на то, что в метаморфической области земной коры они играют господствующую роль. Но здесь наши знания сейчас ничтожны. Однако, закрывать глаза на больше чем вероятное существование этих тел мы не можем. Без этого совершенно непонятно существование многих минералов этих геосфер, таких, например, как хлориты.

В коре выветривания и в стратисфере (в биосфере в полном объеме) мы видим своеобразные водные *коллоидальные системы силикатов* и *алюмосиликатов* — золи и гели. Многие из них связаны с жизнью и являются господствующими продуктами процессов выветривания, всегда биогенных.

И массы коллоидальных силикатов и алюмосиликатов велики, и разнообразие минералов их значительно. Пока оно не может быть точно установлено, так как минералогия этих участков планеты чрезвычайно мало изучена.

Эти многочисленные коллоидальные алюмосиликаты и силикаты, быстро изменяющиеся коллоидальные структуры биосферы, главным образом, почв и подпочв, коры выветривания, очень мало исследованы, и масса их, очевидно, должна быть больше, чем мы это сейчас считаем. Однако, область их возможного существования, даже допуская их нахождение в нижней (анаэробной) части биосферы, очень ограничена, так как вся земная кора незначительна по сравнению с глубокими концентрическими оболочками, глубинами планеты, где силикаты и алюмосиликаты должны господствовать.

§ 47. Но кроме этих неизученных форм нахождения алюмосиликатов и силикатов, выяснение условий генезиса которых и учет значения которых в земной коре является одной из основных современных задач минералогии силикатов и алюмосиликатов, есть еще одна, может быть, еще более важная форма нахождения, существование которой должно учитываться.

Это — расплавленные жидкие массы силикатов и алюмосиликатов, которые при застывании дают горные породы. В сложном строении расплавленных магм должно только гипотетически допускать существование не распавшихся химических соединений — их жидкую фазу, например, каолинового ядра $Al_2Si_2O_7$ или $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$, но для некоторых горных пород существование химически не диссоциированных жидких силикатных и алюмосиликатных масс представляется несомненным. Их изучение позволит уяснить, что в действительности представляет собою то химическое строение, к которому приводит минералогическое исследование этой группы минералов, по существу и по массе определяющей основные свойства вещества земной коры. Этим строением выявляются свойства той среды, в которой разыгрывается полное трапизма и захватывающей мыслителя непрерывности в ходе геологического времени усиление влияния жизни (в частности человечества) на косную природу.

Среди этих расплавленных масс, застывших в горные породы, сразу бросаются в глаза, с точки зрения значения химического строения силикатов и алюмосиликатов, простые силикатовые и алюмосиликато-

вые породы, образовавшиеся, очевидно, из расплавленных жидких магм, состоящих целиком или в подавляющей части из одного и того же химического соединения. Эти расплавленные массы временами достигают огромных размеров. Так, на полуострове Лабрадор 17 больших массивов докембрийского анортозита, занимающих площадь в 130 000 *км*², состоят на 80—90% из плагиоклазов. Едва ли может быть сомнение, что в той или иной стадии существовал плагиоклаз, как таковой, в расплавленном состоянии, т. е. существует *жидкая фаза полевых шпатов.*

Эти жидкие (полужидкие, вязкие) фазы должны постоянно находиться в земной коре в большем или меньшем количестве в виде очагов в более глубокой части земной коры, нежели та, которую мы изучаем в минералогии — мощностью в 16—25 *км.*

Но и помимо этого, несомненно, что, если часть кристаллохимических структур свойственна исключительно твердой фазе вещества и химически разлагается — переходит в другие химические соединения (при нагревании или плавлений), то есть такие тела, как ортосиликаты, метасиликаты, простые соли кремнеалюмокислот, которые имеют жидкую фазу и определенную точку плавления. Очевидно, в расплавленном ортоклазе, лейците или энстатите мы имеем такие их жидкие фазы, химический состав (и химические свойства) которых отвечают той химической структуре, которая выведена из изучения их химической истории в земной коре, хотя пространственная решетка в них, как таковая, не существует.

Приходится допускать, что в жидкостях находятся плоскостные основы пространственных решеток, может быть аналогичные структуры из атомов (что известно, например, для силикатов) [1]).

§ 48. Еще менее ясны наши знания *газовой фазы* силикатов и алюмосиликатов.

В химии этих тел она совсем не принимается во внимание, хотя указания на нее есть.

Но в минералогии указания на существование газовой фазы этой группы минералов представляются несомненными, например, для SiO_2. Образование силикатов и алюмосиликатов в реакциях между газовыми компонентами (например, в литофизах и в некоторых метаморфических процессах) больше чем вероятно.

Область этих явлений и связанных с ними аэрозольных процессов не изучена и может быть здесь только отмечена.

§ 49. Таким образом, в пределах той части земной коры — литосферы — до глубины 25 *км* и больше, алюмосиликаты и силикаты являются несомненно резко преобладающими, строящими земную кору минералами.

Мы видели, что то же явление (§ 10) приходится допустить на тысячи, до 1 300 и даже до 3 000 *км* ниже уровня геоида, вглубь в закоровую область планеты.

В земной коре твердые кристаллические фазы, кристаллохимические структуры могут преобладать, как это мы видим в горных поро-

---

[1]) Исследованы Каутским.

дах биосферы, только в верхней части земной коры, до 25 *км* и глубже. Их не может быть уже на глубине 60 *км*, так как здесь давление сглаживает различия между фазами вещества — жидкой, твердой, газообразной. Возможно, что здесь стекловатое состояние, как думает Дэли, будет наиболее близким представлением реальности.

Жидкие расплавленные фазы с несомненностью известны в верхних частях, и едва ли их количество увеличивается с глубиной, за пределами 25—30 *км*. Повидимому, интенсивность радиоактивного процесса начинает спадать много раньше этой глубины, и температура должна итти на понижение.

В подавляющей части этой твердой, горячей, книзу пластической, может быть «стекловатой» земной коры силикаты и алюмосиликаты преобладают. Свойства вещества этой части планеты, помимо кислорода, определяются, прежде всего, свойствами двух элементов — кремния (Si) и алюминия (Al). Эти элементы составляют в среднем больше трети массы земной коры, заключающей по весу 26,00% Si и 7,45% Al, всего 33,45% [1]) — этих двух элементов, состоящих из четырех или пяти разных форм атомов (изотопов).

Эти 33,45% веса земной коры отвечают всего 20,90% числа всех ее атомов, немного больше одной пятой их части. Пока выявлено три разных изотопа для кремния (атомного веса 28, 29, 30) и один для Al (27?). Смеси их для кремния дают 28,06 — атомный вес кремния; атомный вес алюминия 26,97 может быть указывает на существование еще неизвестного легкого изотопа. До сих пор дальше в группах минералов кремния и алюминия мы не идем и колебаний атомных весов этих элементов в природе (если оно есть) не замечаем. Явление с этой точки зрения для алюминия не изучено; первые искания Егера (1931 г.) дали для кремния отрицательный результат, но окончательными быть признаны не могут. Можно утверждать, что атомный вес (смесь изотопов) этих элементов не будет колебаться в зависимости от геологических — геохимических — процессов в первой, может быть второй, десятичной. Нужны дальнейшие исследования.

Числа 33,45% по весу и 20,90% по числу атомов дают лишь в первом приближении понятие о значении Al и Si в земной коре. В действительности это значение гораздо больше, ибо Al и Si при постройке каменистой основы нашей планеты закономерно и неизбежно захватывают химическими процессами огромные количества сторонних атомов в кристаллохимической и химической структуре силикатов и алюмосиликатов. Если мы учтем массы этих атомов, то мы увидим, что они больше чем вдвое превышают массу кремния и алюминия. Масса силикатов и алюмосиликатов очень близка к массе всей земной коры, близка к 8—9 десятым ее веса. Это дает меру значения этих двух элементов в строении нашей планеты. Минералогия этих двух простых тел определяет все главнейшие физические и химические свойства строящей земную кору материи.

---

[1]) Приняты всюду числа А. Е. Ферсмана (1934) для выражения процентного весового и атомного состава земной коры (до глубины 16 *км*).

§ 50. Это сказывается чрезвычайно ярко уже в том, что кремний и алюминий не встречаются в ней в свободном состоянии и чрезвычайно редко наблюдаются вне связи с атомами кислорода.

В земной природе они почти нацело связаны с атомами кислорода. На один атом кремния всегда приходится два атома кислорода (в виде единого соединения SiO_2 — *кремнезема*) и на один атом алюминия приходится 1½ атома кислорода (в виде единого соединения Al_2O_3 — *глинозема*).

Вне кремнезема и глинозема находится в земной природе относительно ничтожное количество атомов этих элементов — в соединении с фтором, хлором, водородом, не содержащим кислорода [1]). Это — газообразные соединения или быстро окисляющиеся — неустойчивые в биосфере. Кремневодородные соединения (нет кроме SiH_4) не могут считаться доказанными [2]), но SiF_4, $SiCl_4$ и AlF_3 в бедной кислородом среде — резкие кислотные ангидриды, дают соли и являются быстро исчезающими, но постоянно образующимися вулканическими минералами.

Их производные, содержащие Na, K, Ca, геологически более устойчивы и собираются в особых исключительных условиях в относительно значительных количествах. Криолит (Na_3AlF_6) (8—12% Al) встречен такими массами *только в одном месте*, — в Ивигтуте (западная Гренландия) и образовался при условиях, до сих пор точно не выясненных. Не выяснен и характер той магмы, с которой связан пегматит, в котором лежит линза *криолита* [3]). Здесь находятся немногие сотни тысяч тонн криолита, т. е. десятки тысяч тонн алюминия. Все другие минералы кремния и алюминия, не содержащие кислорода (их известно около 14—15) — тела чрезвычайно редкие, встреченные в небольших скоплениях. Едва ли все известные их нахождения, вместе взятые, дадут десяток-другой тонн вещества. В земной материи это ничтожные неустойчивые массы. И в них процент атомов кремния и алюминия не превышает немногих десятков. Очевидно, следовательно, что даже десятки тысяч — или сотни тысяч — тонн алюминия из криолита, учитывая и возможные не открытые еще его месторождения, исчезают и теряются среди тех огромных масс, которые образуют атомы алюминия с кислородом. Порядки 10^4 *т* (учитывая неизвестное, даже 10^9 *т*) алюминия и кремния, не связанных с кислородом, ничтожно малы по сравнению с тем количеством атомов этих элементов, которые связаны с кислородом. 33,45% по весу кремния и алюминия в земной коре отвечают $1{,}09 \times 10^{19}$ *т* ее вещества. В порядка нашей работы 10^5 *т* или даже 10^9 *т* атомов в массе 10^{19} *т* атомов исчезают. Это триллионные (или десятимиллиардные) доли процента по весу.

Можно, таким образом, с уверенностью принимать, что в пределах точности нашей научной работы в земной коре все атомы алюминия

---

[1]) Может быть, как редкий минерал, встречается три-карбид кремния — *...риньякит*, — но существование его не доказано.

[2]) Но, повидимому, есть в вулканических газах.

[3]) А. Е. Ферсман (1932) относит его к гранитной магме и считает образование криолита и аналогов фтороалюминиевых тел приуроченным к определенной стадии гранитных пегматитовых жил — к их концу.

и кремния соединены с кислородом. Кремний дает с несомненностью только один окисел — SiO_2 — *кремнезем,* алюминий дает тоже только один окисел — Al_2O_3 — *глинозем.* Оба элемента дают кремнеземистые и глиноземистые минералы, как господствующие — в подавляющей степени — формы земного нахождения этих простых тел химии. Атомы кремния и алюминия в форме кремнезема и глинозема составляют уже не 33,45% по весу и 20,90% по числу атомов земной коры, а 69,63% по весу и 60,30% по числу атомов всей земной коры, — много больше половины всех атомов земной коры.

§ 51. Но на этом не заканчиваются те массы вещества, которые неизбежно в земной коре связываются с кремнеземом и глиноземом — с силикатами и с алюмосиликатами. Чистые кремнезем и глинозем в свободном состоянии являются телами активными и чрезвычайно легко — в земных условиях — дают соединения с другими окислами.

Эта чрезвычайная химическая активность не учитывается в обычной химии кремния и алюминия и доказывается, прежде всего и главным образом, изучением их природных тел.

Минералог не может в этой области химии опираться с уверенностью на химию этих элементов, потому что их химия основана на более узком основании, чем химия их природных тел.

Этим вызывается и то, что мы вынуждены придавать и Si и Al один и тот же химический и кристаллохимический характер одинаковых химических функций в их кислородных соединениях на основании минералогического наблюдения. *Окислы обоих элементов отвечают в земной коре кислотным ангидридам, их гидраты должны рассматриваться, как кислоты, а их соединения с металлическими окислами как соли.*

В химии это допускается всегда для кремнезема, но кислотой и ангидридом он считается слабыми. Для глинозема же принимают амфотерный характер и допускают существование для него и солей, и вхождении его в виде основания при соединении с более сильным ангидридом. Мне кажется, что господство этих представлений в химии быстро отходит, и течение, более отвечающее фактам природных процессов, явно начинает овладевать вниманием ученых. Происходит сближение с взглядом, развиваемым в этой книге.

§ 52. Долгое господство этих смягченных воззрений Берцелиуса, мне кажется, связано с тем, что лежащие в основе неорганической химии представления о кислотах, солях, основаниях очень мало привлекали к себе теоретическую химическую мысль, с одной стороны, и, с другой, химия алюминия и кремния, по сравнению с такими элементами, как C, H, O, N, S и т. д., очень мало разработана, в ней мало фактов, и мы не знаем даже главнейших типов их соединений.

Теоретическая химическая мысль пошла по путям, которые мало отвечали тем соединениям, с которыми мы встречаемся в природной химии алюминия и кремния. Кислоты, кислые ангидриды, основания, соли, остались не тронутыми в основных о них представлениях со времени Берцелиуса — сто лет назад.

В органической химии (главным образом в химии углерода), которая главным образом питала все это время теоретическую химическую

мысль, связанные с этой функцией химические явления играют сравнительно малую роль. Правда, химики же обычно подчеркивают (в отличие от того, что дает изучение природной химии этих элементов — их геохимии), аналогию углерода с кремнием. Но эту аналогию проводят, большею частью, для выявления различий, но не сходства.

Считают, что среди всех других химических элементов углерод обладает особой, исключительной химической активностью. В сущности, это утверждение не может быть ничем подтверждено, — это простое изложение, думаю, вероятно, переходящего состояния наших химических знаний. Факт исключительного богатства органических соединений несомненен. Но он может быть связан с другой причиной, чем отличие *углерода* по существу от других элементов. От другой причины может зависеть и малая химическая активность в смысле разнообразия химических функций кремния, при явном большом сходстве в некоторых отношениях его некислородных соединений с углеродом.

Эта причина лежит в нашем незнании тех форм соединений кремния и алюминия, в которых проявляется их химическая активность, которая окажется, в конце концов, при достаточно глубоком изучении химических функций элементов, резко разной (как это ясно и из периодической системы элементов) для разных элементов, но возможно не меньшей, чем это известно для углерода или азота. Рост химии кобальта, железа и платиновых металлов после выявления существования комплексов является ярким примером такой возможности и его вероятности.

В значительной мере резкое различие в наших представлениях о химической активности, — о ярком и интенсивном ее проявлении в химии углерода и в относительно слабом — в химии кремния и алюминия, — связано, во-первых, с той средой, в которой идет обычная работа химических лабораторий, и во-вторых, с тем, из какого материала исходят химики для выявления химии отдельных химических элементов.

Работа органической химии, ее создавшая, шла в биосфере, в обычной среде нашей жизни, в обычных лабораториях — в воздухе, богатом кислородом и водой. Соединения углерода чрезвычайно разнообразны и устойчивы в биосфере — миллионы разных их форм создаются природными процессами в организмах, термодинамическая среда которых близка термодинамической среде биосферы. Мы находимся в поле биосферы в области необычайно разнообразного проявления химических функций соединений углерода. Исходными телами, исследования которых привели к созданию органической химии, явились, прежде всего, органические соединения, выработанные организмами, или продукты изменения этих соединений, отложившиеся в биосфере, иногда в ней не вполне устойчивые. Химики имели в руках огромную область готовых соединений, которые — в их жизненной функции — подвергались многообразным изменениям и вскрывали многообразные химические проявления, далеко заходившие за пределы тех солевого типа соединений, которые мы встречаем и изучаем в химии кремния и алюминия.

Эти два условия, — устойчивость разнообразных по химическим

функциям соединений углерода в условиях термодинамического поля биосферы и наличие беспримерного числа первичных их форм в окружающей человека среде в телах организмов — в биосфере, — позволили относительно легко и глубоко обнять химию углерода.

Этих условий нет в химии алюминия и кремния. В условиях биосферы могут легко быть устойчивыми только продукты изменения кислородных соединений алюминия и кремния. Таких соединений здесь относительно немного (особенно для кремния), и они все связаны с водой.

§ 53. Как видно из ранее сказанного, в кислородной среде все соединения кремния и алюминия являются неустойчивыми и дают так или иначе производные единственных известных окислов кремния и алюминия — SiO_2 и Al_2O_3. Из этого следует, что в обычных условиях наших лабораторий, в богатой кислородом атмосфере, очень ограничена область тех соединений, которые могут существовать для этих элементов. Их химию вне кислородных соединений можно изучить только в безвоздушном пространстве или в атмосфере инертного газа — аргона, неона, гелия. Такие установки требуют больших средств и большого труда; они дали уже для кремния (работы Штока и его школы) очень интересные соединения. Область отвечающих им соединений алюминия, и особенно соединений алюмокремниевых, которые могут быть очень своеобразны, благодаря значению в кристаллохимических структурах и в магматических природных массах комплекса атомов Al_2Si_2 или Al_2Si_{2+n}, совсем не затронута.

Вследствие такого положения дел, химия кремния только что начинает выясняться, химия же алюминия, можно сказать, находится в зачатке.

Достаточно просмотреть последние большие и подробные сводки наших знаний о химии алюминия — у Меллера, Гмелина Краута, Паскаля, чтобы убедиться в случайности, неполноте, теоретической необработанности и отсутствии живой творческой исследовательской работы в этой области химии.

§ 54. В то же самое время и природные соединения кремния и алюминия, из которых должна бы начаться химия этих элементов (подобно тому, как это было для природных соединений углерода, изучение которых и создало органическую химию), образуются не в термодинамических условиях биосферы — мы находим здесь только вторичные их тела.

Ибо это — соединения, выделявшиеся при температурах от нескольких сот градусов до 1 000—1 300°, при давлениях, достигавших 30 000 мегабар, в условиях, из которых только очень немногие могут быть синтетически получены. Они образуются в магмах и изучаются нами в установившихся, химически неподвижных остатках магм — массивных породах; они выделяются из пневматолитических масс — в условиях, для которых наш синтез совсем, можно сказать, не существует. Мы знаем только твердые продукты этих реакций. Во всех этих твердых продуктах — в силикатах и в алюмосиликатах — мы с трудом можем разобраться, так как здесь пока синтез отходит на дальний план. Особенно соединения кремния и еще больше алюмокремневые, заклю-

чающие летучие тела, как H_2O (а может быть H), представляют много неясностей, для объяснения которых пока химия не дает достаточно данных.

В составе горных пород (массивных и метаморфических), нам доступных, мы на большую глубину, например, в гранитах, можем ясно видеть проявление, прямое или косвенное, вещества биосферы. Они не дают нам понятия о глубинах Земли за пределами ее влияния.

Но даже и в этой области основным материалом для суждения являются продукты химических реакций, воспроизвести которые и химически объяснить мы большей частью не умеем.

Руководящими нитями пока являются их кристаллохимическая структура, парагенетические данные, изучение псевдоморфоз и, как второстепенная нить, данные химии кремния и алюминия.

Нет никакого сомнения, что это переходный период: синтетическая химия кремния и, еще важнее, алюминия должна быть создана, и она, вероятно, в значительной мере изменит представления, господствующие в этой области знаний.

§ 55. Исходя из такого состояния химии алюминия и кремния, можно совершенно свободно и безопасно делать тот вывод, который лежит в основе рассмотрения минералогии силикатов и алюмосиликатов. Как SiO_2 (окись кремния), так и Al_2O_3 (окись алюминия) являются кислотными ангидридами — и не слабыми — в области земной химии, что бы ни говорили современные химики.

Для кремнезема это теперь уже давным давно общепризнано, и никто не будет говорить об его амфотерном характере. Для глинозема его кислотный ангидридный характер отдельными химиками вообще отрицается, большинство признает его амфотерный характер. В эмпирическом материале химии нет, однако, данных, которые позволили бы считать его всегда за основание, изучение же природных (разнообразных) соединений заставляет признать его за кислотный ангидрид *во всех нам известных минералах. Этому не противоречит, поскольку она изучена, химия алюминия.* Повидимому, при высокой температуре (и обычном давлении?) в магмах глинозем вытесняет кремнезем из его соединений: шпинели более устойчивы, чем силикаты [1]). Этот вопрос подлежит исследованию, и, мне кажется, это исследование очень важно для выявления законов петрогенеза. Амфотерный характер глинозема в природных условиях, мне кажется, не проявляется. Изучение с этой стороны данных синтеза — химии алюминия — очередная задача дня.

§ 56. В истории силикатов и алюмосиликатов огромную роль играют природные воды. Надо всегда учитывать, что чистая окись водорода имеет в природных условиях не всегда амфотерный характер.

В тех условиях, в которых образуются первичные силикаты и алюмосиликаты, вода является может быть в большинстве случаев кислым ангидридом. Поэтому в кристаллохимических структурах, какими являются заключающие «воду» (или водород) первичные силикаты и

---

[1]) С этой точки зрения чрезвычайно характерно, что в каолиновых ядрах $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$ атомы металла (и кислотные гидроксильные остатки) связаны с атомами Al, а не с атомами Si.

алюмосиликаты (хлориты, серпентины и т. д.) не может быть и речи о *кислых солях или гидратах*. Мы имеем здесь или гидроксильные группы другой химической функции, или, возможно, образования комплексных кислых *воднокремневых ангидридов* [1]). Допустимо — это надо иметь в виду — и присутствие в этих минералах отдельных водородов.

Допущение вхождения воды в комплекс кислого характера требует экспериментальной проверки. Оно основано на ангидридном характере водяных паров выше критической точки воды. Этот химический характер газообразной фазы воды, впервые подчеркнутый Аррениусом и хорошо совпадающий с эмпирическим материалом минералогии, требует тщательного экспериментального исследования. Но нельзя не считаться с ним сейчас же, так как иначе мы явно придем к противоречащим наблюдению представлениям.

Как это выразится в реальном распределении этой группы — (ионов) НО и Н — мы не знаем. Но нельзя признать в силикатах и в алюмосиликатах первичного происхождения существования кислых солей и гидроксильных групп гидратного (солевого) характера.

Это подлежит, прежде всего, экспериментальному изучению [2]).

Надо отметить, что разный характер воды в силикатах и в алюмосиликатах связан с термодинамическими условиями генезиса этих минералов. В областях ниже критической точки воды, вода обладает амфотерным характером, с нерезко выраженными химическими свойствами. Совсем другим, как кислый ангидрид, является химически водяной пар, примерно, при температурах выше его критической точки.

В пространственных решетках метаморфических и магматических минералов это должно сказываться.

Эта область явлений совсем не разработана, но без ее тщательного изучения нельзя разобраться в сложной природной химии силикатов и алюмосиликатов [3]).

Соотношение $H_2O \rightleftarrows$ алюмосиликаты является основным в этой группе минералов, в земной коре по крайней мере.

§ 57. Главная масса вещества земной коры, — силикаты и алюмосиликаты, в частности, — в своей химической основе характеризуется преобладанием явлений, связанных с солевой химической функцией. Кислый и основной характер ангидридов является основой наших суждений о химизме литосферы.

---

[1]) Приходится, вследствие малой теоретической разработки проблемы химических функций, употреблять слова (как «кислый *ангидрид*» — для воды-кислоты), совершенно варварские логически. Мы встречаемся с тем же самым и для галоидных тел, когда говорим, например о SiF_4, как о «кислом ангидриде» кислоты H_2SiF_6.

[2]) Я считаю чрезвычайно важным новое открытие Ф. В. Сыромятникова и г-жи Кальве о втором эндотермическом комплексе, входящем в состав серпентина (комплекс, распадающийся выше 500° — $H_2Mg_{12}Si_8O_{29}$). Очень возможно, что мы имеем здесь кислотный «ангидрид» — $H_2Si_8O_{17}$. Однако, неясно, не является ли эндотермичным комплекс $Mg_3Si_2O_7$, а не $H_2Mg_{12}Si_8O_{29}$. Дальнейшее изучение структуры силикатов в связи с термохимическими их свойствами открывает новый путь.

[3]) Еще новая проблема возникла сейчас в этой области — проблема разных изотопов — проявлений *тяжелых молекул воды* $H^2{}_2O^{16}$, $H^2{}_2O^{17}$, $H^2{}_2O^{18}$ и т. д.

Мы пока должны рассматривать все эти явления, как эмпирическую основу наших представлений, которой пока мало касалась углубляющая и уточняющая их научная мысль.

В химии в настоящее время наблюдается тенденция не углубляться в представления о химической функции. Кристаллохимики и некоторые органики пытаются обойтись без анализа химической функции соединения и считают возможным заменить ее представлением о характере электрического заряда атомов соединения, не делая выводов о характере химического проявления данного тела в окружающей среде. Такое упрощенное представление едва ли может считаться решением вопроса. Оно явно недостаточно в области проблем химической минералогии. Нельзя при обсуждении парагенезиса минералов, их выветривания и их метаморфизма ограничиться только представлением электростатических систем атомов.

Действующие силы химических земных процессов ими не охватываются.

Мне кажется, что и биохимические функции органических соединений выходят далеко за пределы свойств, объясняемых только электрическими зарядами атомов.

Вопрос о химических функциях стоит сейчас на очереди в науке и требует новой творческой работы.

§ 57А. Для твердого вещества планеты чрезвычайно характерно (и связано с силикатами и алюмосиликатами) преобладание *кислой функции* над основной. Свободные кислотные ангидриды и свободные кислоты не насыщены основаниями; они часто находятся в свободном состоянии. Мы увидим, что для силикатов и алюмосиликатов это явление выражено очень резко. Основания в земной коре недостаточны для их насыщения.

Проявлением того же *кислого характера литосферы* является распространение в ней комплексных кислых ангидридов и свободных гидратов и оксигидратов (глины).

Ярко выраженное преобладание кислотных ангидридов и кислот в твердом веществе земной коры имеет полную аналогию в химическом характере ее газообразного вещества. Здесь также преобладают кислоты. Уже указано было на химический характер паров воды, которые, обычно, материально господствуют в газах (подземных атмосферах), выделяющихся из более глубоких частей земной коры. Они вытесняют кремний из его соединений (в магмах, например), т. е. являются кислотными ангидридами[1]). Кислыми являются пары, генетически связанные с магматическими очагами; вулканические пары содержат свободные ангидриды в преобладающем количестве (H_2, SO_3,

---

[1]) Надо иметь в виду, что вполне доказанной перемена химической функции паров воды при температуре порядка 500° не может считаться. Во всяком случае, это явление требует точного количественного изучения. Необходимо экспериментальное исследование, которое в нужном масштабе не сделано. Но допущение этого явления делает понятным огромную область явлений в химии планеты, по крайней мере ее водной части. Это, конечно, не заменяет эксперимента, но заставляет считать положительный ответ очень возможным — заставляет его предвидеть. Я уже много раз на это указывал.

SO_4, CO_2, HCl, HF и т. д.[1]) даже в тех случаях, когда пары воды не могут (при более низкой температуре) рассматриваться как кислоты[2]).

В этом процессе выделения свободных кислых ангидридов в газообразном состоянии силикаты и алюмосиликаты — в магматических очагах — играют первостепенную роль. Этот процесс является следствием обилия в них свободных кислотных ангидридов — простых и сложных. При достаточно высокой температуре эти ангидриды выделяют из их соединений в подземные атмосферы и в тропосферу летучие и газообразные кислотные ангидриды (CO_2, H_2S, SO_4 и т. д.) и становясь на их место, дают силикаты и алюмосиликаты и их солевые аналоги.

Этот процесс идет непрерывно в глубинах земной коры, в метаморфических геосферах (выделение H_2S, CO_2 и др.) и идет спазматически во время вулканических извержений в биосфере. Он непрерывно идет вблизи магматических очагов, вызывая внутренний фумарольный процесс — как ярко понял это в первой половине XIX столетия Эли де Бомон (Париж), — один из основных процессов минералообразования, в частности, процесс создания природных металлических соединений.

Эти планетного масштаба газогенные процессы являются, в конце концов, ярким выражением преобладания свободных кислот (как, например, каолин) и свободных кислотных ангидридов (как кварц, силлиманит, андалузит и т. п.) в группе алюмосиликатов и силикатов.

§ 58. Для газов Земли преобладание свободных кислотных ангидридов является общим явлением. Почти все подземные атмосферы (кроме богатых NH_3) по массе подавляющая часть земных газов, являются *химически кислыми*.

Такой же кислой, химически активной, является и земная атмосфера (тропосфера). Здесь свободным кислотным ангидридом является главным образом углекислота — CO_2 — продукт живого вещества и силикато-алюмосиликатовой группы минералов (§ 57).

Помимо CO_2 в тропосфере, два других в большей своей массе создания жизни — окислы азота и SO_4 — непрерывно насыщают тот NH_3, который образуется или приносится в тропосферу. SO_4 в своем генезисе связан с алюмосиликатами и силикатами в их магматических проявлениях.

§ 59. На нашей планете есть только две области — обе в биосфере, — где преобладание свободных кислот исчезает и получаются или проявления свободных щелочей, или выступают на первое место такие химические функции земного вещества, которые никакого явного отношения к солевым реакциям не имеют. В обоих роль силикатов и алюмосиликатов (химия кремния и алюминия) отходит на дальний план. Это — всемирный океан и живое вещество, теснейшим образом друг с другом связанные.

---

[1]) Повидимому, свободные галоидные и сернистые кислоты получаются в магме при разложении летучих их соединений (солей, как NaCl, или кислотных «ангидридов», как $SiCl_4$). Активным агентом является H_2O.

[2]) Совершенно особняком стоят соффионы — горячие водяные пары, содержащие NH_3, могущие дать щелочные воды. См. об этом В. Вернадский — История природных вод, I. 1933—36.

Щелочная реакция морской воды не связана с основным характером молекул воды. Она связана с разложением гидролизом «слабых» кислот (угольной кислоты, борной). *Щелочная среда — слабая щелочная среда — есть среда жизни.* Мы имеем здесь проявление организованности планетной, одно из бесчисленных ее проявлений [1]).

Мы имеем здесь новое резкое проявление коренного химико-физического отличия живого вещества планеты от вещества косного — дисимметрии в верхней части планеты [2]).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СИСТЕМАТИКИ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ, НЕ ЗАКЛЮЧАЮЩИЕ МЕТАЛЛОВ

§ 60. Опираясь на все изложенное, можно подвести итоги и свести основные положения, которыми мы будем руководиться при изложении минералогии силикатов и алюмосиликатов. Их немного. Эти положения, которые ниже следуют, сейчас не вытекают из данных химии, но основываются на очень прочном эмпирическом материале химической минералогии и на данных геохимии. Этот материал является сейчас более прочным, чем химия кремния и алюминия в современных представлениях химиков, так как совершенно ясны те области этих химических дисциплин, которые до сих пор в этих отделах химии не затронуты опытом. Конечно, окончательно решит опыт, — будущая химия кремния и алюминия. Опытный синтез алюмосиликатов и силикатов, опытная проверка выведенных ниже положений, является задачей дня. Но пока это не сделано, надо принимать их за исходные, так как в химической минералогии противоречия между химией кремния и алюминия многочисленны и важны, а поле минералогенеза — и химическое, и термодинамическое, во много раз — больше и глубже, чем тот фактический опытный материал, на котором строят свои представления современные химии кремния и алюминия.

§ 61. Следующие положения должны быть положены в основу химических представлений о группе природных силикатов и алюмосиликатов. Очевидно, небольшой, относительно, синтетический материал химии может быть легко охвачен этими же представлениями. В действительности это так и есть.

Итак, мы должны признать, что:

I. В земной коре — и в биосфере в данном случае:

1) Кремний и алюминий химически и кристаллохимически являются элементами чрезвычайно близкими;

2) Кремнезем и глинозем в условиях земной коры являются ясными и резкими кислотными ангидридами.

II. В земной коре — *за пределами биосферы,* повидимому, в области метаморфизма и глубже, химический характер воды, охватываю-

---

[1]) Об организованности см. В. Вернадский — Проблемы биогеохимии. 2-е изд., Л. 1935.

[2]) См. В. Вернадский — Биогеохимические очерки. М. 1936. — Очерки геохимии. М. 1934.

щей все химические процессы этих областей, резко отличен от того, какой она имеет в термодинамических полях биосферы и близкой к ней части земной коры. Перегретые ее пары и ее растворы в алюмосиликатовой магме являются резко выраженными кислыми ангидридами, повидимому, более сильными, чем кремнезем и глинозем.

Отсюда неизбежно следует, что:

III. Химическая связь атомов кремния и алюминия не может быть резко различной, как это обычно принимают в химии и даже допускают в кристаллохимии, несмотря на ясное в этом случае противоречие с фактами. Надо допустить для алюминия существование четвертой валентности или добавочной валентности Вернера. Для каолинового ядра такое допущение было сделано мною в 1929 г., исходя из химических соображений. Рентгенограммы для части каолиновых алюмосиликатов подтвердили это представление, но для других — нет. Как уже указывалось, требуются новые опытные исследования, прежде чем признать эти кристаллохимические построения правильными. Для алюминия допускаются координационные числа 4, 5 и 6, причем *химическое различие атомов алюминия разной координации не установлено*. Требуется широко поставленная химическая опытная работа для решения этой невязки. Но вес наблюдательного — минералогического — материала так велик (как можно, мне кажется, видеть из этой книги), что можно с большой долей уверенности утверждать, что если подтвердится правильность рентгенограмм (каолин, слюды), объяснение придется искать в каких-то новых, не принятых во внимание и минералогами и кристаллохимиками, химических явлениях.

IV. Характер воды в этой группе минералов определяется не только различным — основным и кислым — ее свойством в зависимости от температуры. Он определяется особым характером воды в биосфере, связанным с резким проявлением ее частичных сил. Это выражается, при проникновении водою всего вещества биосферы, в способности ее образовать коллоидальные структуры, химический характер которых очень своеобразен. Коллоидальные структуры являются характерным состоянием для кремневых и алюмокремневых минералов биосферы. Комплекс H_2O в них встречается в двух ликах — в виде оснований, входящих в состав мицелл коллоидальной структуры, и в виде сальвата, ее строящего. Гели и золи силикатные и алюмосиликатные встречаются в биосфере на каждом шагу. Воды этих коллоидов являются всегда солевыми растворами или «коллоидальными» растворами, в которых кремневые и алюмокремневые компоненты находятся в более или менее грубом дисперсном состоянии.

§ 62. Из тождественности химического характера глинозема и кремнезема и из легкой способности их давать соединения следует, что, соединяясь вместе, кремнезем и глинозем будут давать не соли, а комплексные, сложные кремнеалюминиевые кислотные ангидриды.

Легко убедиться, что эти кремнеалюминиевые ангидриды дают с металлами соли—алюмосиликаты, аналогичные, с одной стороны, *силикатам* — солям кремнезема, а с другой — солям глинозема — *алюминатам*.

С водой они могут давать соединения разного характера: *кислоты, кремнеглиноземистые, алюмосилициевые,* аналогично *кремневым кислотам и гидратам глинозема,* обычно в химии за кислоты не считаемым.

§ 63. Кислоты дают соли, т. е. водород гидроксильной группы — HO — заменяется металлом, но известны случаи, где этого явления нет. Надо думать, что есть гидроксильные группы различной химической функции. Одна из них может считаться констатированной — *функция галоидная (окси).* Есть случаи, когда гидроксильная группа HO (действие молекул воды) замещает галоиды (окси-соединения). Среди природных алюмосиликатов находятся очень мало изученные тела этого характера, синтетически настоящим образом не подвергнутые исследованию. Мы имеем здесь фтороалюмосиликаты, хлороалюмосиликаты и оксиалюмосиликаты, которые должны отвечать галоидо- и оксиангидридам, галоид- и оксикислотам и галоид- и оксиалюмокремневым солям. Вся эта область явлений затронута синтезом — и то недостаточно — только для силикатов.

Однако здесь известны оксисоединения, в которых гидроксильная группа (действие воды) замещает галоиды, например, *оксисилоксены* ($Si_6O_3H_3$, $Si_6O_3(HO)_6$ и т. д.). Это слабые основания. Есть указания на получение мало устойчивых соединений, аналогичных альдегидам или органическим кислотам, где (OH) комплексы должны обладать новыми химическими функциями, ближе невыясненными.

Тела этого рода для кремнезема (и глинозема?) мало изучены и неустойчивы. Для природных алюмосиликатов оксиалюмосиликаты резко отличны от гидратов. Даже среди алюмокремневых гидратов есть необходимость, по моему мнению, допускать существование оксисоединений (каолины). Сюда должна быть сейчас направлена систематическая интенсивная работа химического синтеза. Это одна из самых очередных задач дня.

§ 64. Оставляя пока в стороне металлы, дающие соли и более сложные по химической функции тела, и металлические элементы, химически аналогичные (изоморфные) кремнию и алюминию, можно различить по химической функции следующие подгруппы природных силикатов, алюминатов и алюмосиликатов, играющие огромную роль в земной коре и составляющие значительную часть ее по массе. В некоторых оболочках земной коры они преобладают по весу, например, в биосфере.

Это следующие продукты, расположенные по их химической функции:

I. Кислые ангидриды в свободном состоянии (кристаллохимические структуры)

1. Подгруппа кварца SiO_2
2. Подгруппа корунда Al_2O_3
3. Подгруппа силлиманита и аналогов — Al_2SiO_5 и т. д.

II. Кислые галоидные и оксиангидриды в свободном состоянии (кристаллохимические структуры)

4. Подгруппа топаза Al_2SiO_4 (F, OH)$_2$ и зуниита — тела, приблизительно близкие к $Al_6(OH, F, Cl_8Si_2O_{15}$

III. *Гидраты в свободном состоянии* (кристаллохимические и коллоидальные структуры)	5. Гидраты кремнезема — подгруппа опалов
	6. Коллоидальные гидраты кремнезема — подгруппа опалов
	7. Гидраты глинозема — подгруппа диаспора
	8. Коллоидальные гидраты глинозема — подгруппа бокситов
	9. Кремнеалюминиевые гидраты — подгруппа *пирофиллита*
	10. Коллоидальные гидраты, кремнеалюминиты — подгруппа аллофанов
IV. *Гидраты оксиалюмокремневые*	11. Подгруппа каолина $H_2Al_2Si_2O_7(HO)_2$

§ 65. Широкое распространение этих подгрупп силикатов и алюмосиликатов выявляет, как указано, очень важную черту химии нашей планеты — избыток в ней свободных кислот и кислотных ангидридов.

До известной степени можно выразить это преобладание количественно. Ф. Кларк в первом приближении подсчитал, что самая распространенная подгруппа — подгруппа кварца — составляет 12% по весу для земной коры мощностью в 16 *км*. Для исчисления кварца он не принял во внимание осадочные породы — песчаники и часть кварцитов. Согласно современным взглядам на строение земной коры, необходимо допустить (в связи с непрерывным увеличением основных массивных пород — за пределами гранитной геосферы под сушей и приконтинентальными морями и ее отсутствие под океанами) быстрое и резкое уменьшение минералов подгруппы кварца за пределами гранитной оболочки — под океанами и глубже 15 *км* в среднем под сушей.

Количество минералов группы кварца должно быстро уменьшаться по мере углубления в земную кору. До коры в 60 *км* едва ли составит оно 6%, вероятно даже меньше [1]).

Подгруппа *корунда* по весу не играет сколько-нибудь заметной роли. Подгруппа силлиманита, генетически связанная в главной своей части с минералами подгруппы каолина, скопляющаяся в определенных поясах метаморфизма (действием давления и относительно высокой температуры, но при дальнейшем их увеличении дающая частью — при изменении химической структуры — соединения с металлами), едва ли может отвечать многим десятым *долям процента* для земной коры в 25 *км* мощностью.

§ 66. Гидраты (и оксигидраты) — минералы, к которым принадлежат *глины*, все сосредоточены в верхней части земной коры, в области биосферы в широком *понимании* этой оболочки, сейчас перед нами открывающемся [2]). По Ф. Кларку, для всей массы осадочных пород,

---

[1]) По исчислениям Вашингтона (1925) процент по весу кварца для всей Земли, вероятно, *равен 0,05*.

[2]) См. В. Вернадский — Изв. Ак. наук, Геологическая часть, 1936.

куда входят глины, надо принять не более 5% всей земной коры в 16 *км* мощностью. Минералам глин Ф. Кларк не придавал при этом исчислении того значения, какое нам представляется неизбежным; внося необходимую поправку в это исчисление Кларка, в лучшем случае около 3% осадочных пород из 5% Кларка будут отвечать подгруппам кварца и глин.

§ 67. В конце концов можно думать, что не менее $^1/_6$ части вещества земной коры в пределах кларков Ф. Кларка (т. е. 16 *км* мощностью), т. е. 15—16% по весу (учитывая гидраты окисей алюминия и железа, в условиях нашей планеты проявляющиеся как свободные кислоты) состоит из свободных кислотных ангидридов и отвечающих им свободных кислот.

15% по весу земной коры отвечают $5{,}2 \times 10^{18}$ *т* — квинтиллионам тонн.

Для земной коры, мощностью в 20—25 *км*, процентная, но не реальная масса этих свободных кислых ангидридов и кислот уменьшится, но еще будет чувствоваться — в порядке нескольких процентов. Их количество должно быть сильно спадет, если мы примем во внимание кору в 60—100 *км* мощностью, для которой, может быть, и самое представление о химическом соединении необходимо должно быть изменено; во всяком случае, исчезает для него деление на столь нам обычное твердое, жидкое, газообразное состояние химических тел. Там этих состояний уже нет.

Значительный излишек свободных кислых ангидридов и свободных кислот в верхней части земной коры представляет сложное явление. Оно связано, с одной стороны, с преобладанием кремния и алюминия на нашей планете и их химическим характером. Но с другой, оно связано с преобладанием в верхней части планеты, в атмосфере, в частности, *свободного кислорода*. Только в присутствии свободного кислорода (и воды несут его в растворе) химия кремния и алюминия принимает ту форму, какую мы наблюдаем в земной коре. Необходимо учитывать и не забывать, что свободный кислород в нашей тропосфере есть создание жизни, живого вещества в своей подавляющей части, и если бы процесс биохимического его фотосинтеза не существовал, он давно бы исчез в верхней части нашей планеты.

В конце концов, преобладание на поверхности планеты свободных кислот и кислых ангидридов кремневых и кремнеалюминиевых создается организованностью биосферы.

Мы пока дальше в анализе этого явления итти не можем: необходима долгая точная количественная работа собирания новых научных данных.

ПОДГРУППЫ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ЗАКЛЮЧАЮЩИЕ МЕТАЛЛЫ

§ 68. Главная масса силикатов и алюмосиликатов — не меньше 90% по массе для всей земной коры до 60—100 *км*, а еще больше, если учесть более глубокие слои, состоит из металлических производных тех кислых ангидридов и кислот, о которых шла речь в предыдущих параграфах.

Оставляя в стороне расплавленные кремнеалюминиевые магмы, проникнутые сдавленными газами, главным образом, парами воды и углекислотой, вся остальная масса планеты состоит из сдавленной горячей сверху и холодной снизу (?) твердотекучей материи, химически отвечающей в главной части металлическим производным *силикатов и* алюмосиликатов, кристаллические разности которых мы наблюдаем ближе к уровню геоида в виде массивных горных пород. Как мы видели, таков состав планеты *до трех тысяч километров* вглубь от уровня геоида, по крайней мере.

Среди массивных пород, в верхних, по крайней мере, частях земной коры существуют иногда значительной величины магматические очаги, застывание которых дает массивные породы и проявлением которых на поверхности являются вулканические извержения.

Пояс этих очагов, нередко огромного с человеческой точки зрения объема и площади, но с точки зрения планетной занимающий, повидимому, ограниченную по мощности и количеству очагов полосу, лежит близко к поверхности геоида и кончается где-то на глубине не больше десятка, едва ли нескольких десятков километров. Неясно, есть ли очаги магм, не имеющие в течение своего существования выхода на поверхность планеты, или магматический очаг образуется только тогда, когда его составные компоненты, газообразные в условиях нашей планеты, ее поверхностных частей, могут найти выход в подземные атмосферы и в тропосферу [1]).

Причина образования расплавленных масс связана с концентрацией и с миграцией радиоактивных элементов. Учитывая точно известное их количество и их быстрое уменьшение с глубиной, можно доказать, что оно достаточно для объяснения всех (пока известных) явлений высокой температуры нашей планеты (ее верхней части).

Самыми характерными чертами миграции и концентрации распадающихся (по непонятной до сих пор причине) атомных систем являются: 1) их неоднородное распределение в веществе планеты и 2) быстрое уменьшение в нем их содержания в пределах верхней части земной коры не глубже 16 *км* от уровня геоида.

Нет (пока) никаких оснований привлекать к объяснению этого явления геологическое время и связывать его с геогеническими представлениями. Возможно, что установившееся, такими чертами характеризуемое явление, ныне наблюдаемое, не менялось в течение геологического времени.

Как бы то ни было, сейчас, стоя на строго эмпирической почве, приходится думать, что пояс магматических очагов быстро уменьшается с глубиной, и наиболее подвижной является область земной коры не глубже 10—16 *км* от поверхности суши и дна океана. В этой оболочке, близко к поверхности (?), лежит область наибольшей температуры. Твердопластические металлические производные силикатов и алюмосиликатов здесь господствуют, и температура их должна понижаться по мере углубления.

[1]) Возможно, что существуют такие застывающие в коре без выхода на поверхность очаги магмы, к которым принадлежат *лакколиты* и *батолиты* (?). Вопрос требует проверки и уточнения.

§ 69. Известные нам и доступные на поверхности их соединения образуются при температурах, большей частью не превышающих 1000°, и при давлении, едва ли превышающем 10 000 мегабар на 1 *см*². *Планета наша в космическом аспекте — холодная.*

Тепловая радиоактивная энергия планеты и химическая свободная энергия кислых ангидридов, частью остающаяся в потенциальном состоянии, всегда способная — при наличии нужных для этого химических соединений — к проявлению, создают солевую основную массу твердого вещества планеты.

Немногие ангидриды господствуют, проявляются в многочисленных солевых производных: SiO_2, Al_2O_3, $Al_2Si_2O_7$, $Al_2Si_4O_{11}$, $Al_2Si_6O_{15}$, главным образом [1]). Другие отходят на второй план (см. хлориты). Из перечисленных алюмосиликатовые ангидриды в свободном виде (кроме $Al_2Si_2O_7$, и то связанного с легко удаляемой водой — гр. леверрьерита) не встречаются, но встречаются иногда массами (глины) в виде свободных кислот и оксикислот.

В металлических производных этих ангидридов мы имеем дело частью с ярко выраженными *солями,* где металлы целиком или частью заменяют свободные водороды кислот и дают тела химически нейтральной функции, или в виде кислых (и окси) солей (ослабленное проявление кислотных свойств). Это явление, особенно ясное среди силикатов, иногда собирающихся в больших количествах, еще усиливает преобладающий кислый характер создающихся в земной коре тел.

Среди солей кремневых и алюмокремневых наблюдаются все случаи — двойные соли (например, подгруппа диопсида и т. д.), средние соли, кислые соли.

Надо, впрочем, отметить, что неясно до сих пор существование этих последних, так как возможен (мне кажется, вероятен) здесь случай оксисоли, так как замещение металлом лишнего водорода не доказано опытом. Существование кислых кремневых и алюмокремневых солей требует опытной проверки.

§ 70. Среди металлических силикатов и алюмосиликатов должны быть отделены от средних, двойных (и кислых?) *солей* тела более сложных функций, среди которых мы можем сейчас выделить два их типа, каждый из которых, вероятно, очень сложен и находится еще в стадии выяснения. Это:

1) продукты присоединения к металлическим солям и

2) оксисоединения.

И тот и другой тип металлических соединений играет большую роль в истории минералов этой группы и составляет заметную массу земной коры.

Возможно, что существует структурное различие между ними и что оно связано с тем, что в продуктах присоединения солевое метал-

[1]) Возможно, что есть и другие формы ангидридов кремневых, отличающиеся от SiO_2. Интересные опыты г-жи Кальер и Ф. В. Сыромятникова (1934) указывают на существование ангидрида Si_2O_7 (может быть $Si_8H_2O_{19}$?), неизвестного в виде солей.

лическое ядро не изменено, а в оксисоединениях изменено само ядро минералов.

Формально в обоих случаях большая часть их массы отвечает составу металлических силикатов и алюмосиликатов — *солям*, и может быть выражена для продукта присоединения формулой:

$$pM \cdot qA,$$

где M — металлическая соль силиката («ядро») или алюмосиликата, а A — посторонний комплекс атомов.

Два явления, связанные с продуктами присоединения к солям, должны быть сейчас же отмечены.

Во-первых, существует эмпирическое правило, которое позволяет разбираться, повидимому, во всех случаях. Общая формула этих тел может быть написана следующим образом:

$$pM - qA,$$

где p — целое число 1, 2, 3 . . ., а q равно 1 или 2.

Мы имеем как бы конденсацию *солей* — *ядерное строение* продукта. Например:

$$3Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaCl \text{ — содалит.}$$

В этом комплексе свойства алюмокремневой соли *преобладают* — ясны, а свойства A — даже если она имеет, как в этом примере, формулу NaCl — *не проявляются*. Хлористого натрия, как NaCl, здесь нет; есть группировка Na — Cl, разложенная на атомы.

Чрезвычайно характерно, что в этом комплексе A могут (как и в данном примере) находиться любые химические элементы не металлического характера, как Cl, H, C, S, Se, Te и т. д., и тела такого строения играют большую роль в геохимии некоторых из этих элементов, являясь для них характерными *первичными* минералами, связанными с магматическими и метаморфическими процессами. Это, например, характерно для C, Cl, S.

§ 71. Все кислые ангидриды и отвечающие им кислоты легко дают в природе и в лаборатории металлические соли. Эти металлические соли могут получаться и для кислых оксиангидридов и оксигидратов (гр. зуниита и каолина в свободном состоянии).

Я относил раньше к продуктам присоединения и те, заключающие галоиды и группы (HO) соединения, какие я теперь предлагаю называть *оксисоединениями*. Характерно для этих соединений то, что водород их гидроксильной по формуле группы — HO — не способен замещаться металлом. Приходится допустить, что он соединен, однако так же, как и гидроксильная солевая группа, с атомом Al через связанный с ним кислород.

Оксисоединения металлических солей этой группы минералов могут давать продукты присоединения, что одно заставляет отделять эти группы от других продуктов присоединения.

Хотя тела этой группы (например, мусковиты, хлориты и т. д.) чрезвычайно распространены, химически они очень мало изучены.

Мне кажется, *они не будут изучены*, пока не будет построена рабочая схема, гипотеза об их строении, которая вызовет возражения

и проверку и позволит или принять ее, если она выдержит испытание, или заменить ее более верным представлением.

Система металлических производных силикатов, ниже приводимая, и имеет эту задачу.

Повидимому, металлические оксисоли очень обычны в виде небольших изоморфных подмесей, главным образом, в металлических алюмосиликатах. Оксигруппы (OH) и F_2 играют в них господствующую роль.

§ 72. Принимая во внимание, что металлические силикаты и алюмосиликаты и по массе охваченного ими вещества планеты, и по количеству известных для них минеральных видов, по количеству отвечающих им кислых ангидридов и кислот и по разнообразию образуемых ими изоморфных смесей, являются резко господствующими в этой группе минералов, — я в приводимой ниже системе подгрупп несколько уточню, выделю и главнейшие минеральные подгруппы.

Подгруппы металлических силикатов и алюмосиликатов

1. Средние и двойные соли кремнезема и глинозема:
   1) ортосиликаты — подгруппа оливина
   2) метасиликаты — подгруппа авгитов и роговых обманок
   3) алюминаты — подгруппа шпинелей
   4) силикаты других кремневых кислот (редкие минералы, несколько небольших подгрупп)
2. Кислые соли силикатов, возможно, частью сложные оксисоединения:
   1) кислые соли ортокремневые (?) — подгруппа диоптаза
   2) подгруппа талька и серпентина [1])
3. Средние и двойные алюмокремневые соли:
   1) подгруппа алюмосиликатов каолинового строения: соли кислот: $H_2Al_2Si_2O_8$; $H_2Al_2Si_4O_{12}$; $H_2Al_2Si_6O_{16}$ и более богатые SiO_2 (до $12SiO_2$?) — более редкие подгруппы
   2) подгруппа алюмосиликатов каолинового строения с цеолитной водой — погруппа цеолитов
   3) подгруппа хлоритоидов (есть оксисоединения)
   4) подгруппа богатых алюминием алюмосиликатов (редкие тела)
4. Соли оксиалюмокремневых ангидридов:
   1) подгруппа оксиалюмокремневых кислот каолинового строения (подгруппа мусковита)
   2) подгруппа хлоритов
5. Продукты присоединения:
   1) к силикатам
   2) к алюмосиликатам каолинового строения (ряд важных подгрупп: нефелина, скаполита и т. д.; эпидотов, гранатов и т. д.)
   3) к оксиалюмокремневым солям — подгруппа черных слюд.

В ряде случаев место минерала в систематике может вызывать сомнение.

---

[1]) Оксисоединения по всему нам о них известному.

Можно спорить о существовании кислых солей, двойных солей алюмосиликатов с силикатами и т. д.

Но по задачам, которые я ставлю этому обзору, важно дать известное о главнейших минералах для выяснения природной химии этих элементов в земной коре, хотя бы ясного и окончательного ответа о структуре этих минералов мы еще не имели.

Минерал провизорно должен быть помещен в подгруппу, хотя, может быть, и ошибочно, если дальнейшая проверка это укажет. Без этого нельзя разобраться в его месте в системе.

§ 73. Обратимся теперь к тем металлам, которые входят в состав металлических силикатов и алюмосиликатов.

По распространенности металлов в земной коре, следующие пять металлов занимают первое место: Fe, Ca, Na, Mg, K.

Их общее содержание по весу в земной коре (до 20 *км*) равняется 14,55%. Все остальные металлы, дающие основания в земной коре, не дают и 0,4% по весу ее вещества. Самый распространенный из них — марганец (10^{-1}% земной коры).

Особняком среди этих пяти тел стоит железо, так как для него значительная часть его атомов наблюдается вне связи с кислородом, а другая, являясь аналогом глинозема, занимает особое положение в кремнеземно-глиноземных кристаллохимических структурах (в ядре).

Так же, как для Al_2O_3, и для Fe_2O_3 наблюдается резкое различие представлений о его химической функции. Химики — и следом за ними очень многие минералоги — обычно рассматривают окись железа за *основание*. Однако, этому, мне кажется, резко противоречит весь комплекс наших знаний о химии природных тел. Я не могу здесь это доказывать, но это станет ясным (для данной группы минералов) из всего дальнейшего изложения. Вполне возможно и чрезвычайно удобно для понимания всех земных процессов принимать и для Fe_2O_3, как и для Al_2O_3, функции кислотных ангидридов во всех случаях в минералогии. Химия железа этому не противоречит. И хотя химия железа несравнимо более изучена, чем химия алюминия, критический пересмотр имеющихся данных позволяет — без противоречия фактам — допустить в природных реакциях характер кислых ангидридов для бинарных соединений железа — Fe_2O_3 и т. д. во всех случаях.

В таком случае такие минералы, как *квасцы*, заключающие трехвалентное железо, будут феррасульфатами и отвечают солям комплексных железносерных кислот; мы наблюдаем феррифосфаты и т. п.

Подобно Al_2O_3, и Fe_2O_3 дает соли — ферриты (шпинели), и комплексные соли, аналогичные алюмосиликатам, — феррисиликаты. Эти соединения захватывают главную по весу массу атомов железа в области, где силикаты и алюмосиликаты господствуют.

Эти формы нахождения железа можно пока оставить в стороне — я вернусь к ним позже, но для учета всего железа, связанного с рассматриваемой группой минералов — силикатов и алюмосиликатов, удобно сейчас же учесть все железо, связанное с силикатами и алюмосиликатами, и атомы Fe, дающие шпинели и феррисиликаты, и атомы Fe, дающие основание FeO, поскольку оно входит в состав солей кремнезема, глинозема, окиси железа, алюмокремневых, феррикремневых.

В общем, пять больших отделов данной группы минералов захватывают, примерно, одинаковые массы атомов железа (мы можем гипотетически это предположить, не опасаясь большой ошибки в расчетах): силикаты закиси железа, алюмосиликаты закиси железа, феррисиликаты, магнетиты и шпинели. Эти минералы всецело входят в группу силикатов, алюмосиликатов и их аналогов.

Меньшую долю атомов железа, но все же значительную, берут минералы железа, не заключающие кислорода: сернистые, мышьяковистые, самородное железо и его сплавы, хлористые, азотистые тела и т. п. Можно думать, что они и кислородные соединения железа без кремния и алюминия, т. е. природные карбонаты, сульфаты, фосфаты железа и т. п., вместе взятые заключают не больше $^1/_3$ атомов железа.

Мы можем, не боясь преувеличения, принять, что $^2/_3$ атомов железа находятся в минералах группы силикатов и алюмосиликатов и их аналогах — в силикатах, титанатах, шпинелях, феррисиликатах, алюмосиликатах.

Для Ca, Na, Mg, K доля соединений, не заключающих Si и Al, наибольшая для Ca и Mg, вероятно лежит где-нибудь между половиной и третью. Беря, следовательно, для подсчета 0,666 железа и 0,417 остальных распространенных металлов, мы скорее немного преуменьшим, а не преувеличим количество металлических атомов Ca, Na, K, Mg, Fe, связанных химически в виде окислов в кристаллических структурах — в алюмосиликатах и силикатах.

Этим путем не менее 11,59% веса земной коры в виде металлических окислов войдет в состав алюмосиликатов и силикатов.

Надо прибавить сюда и элементы воды, входящие в значительном количестве в состав алюмосиликатов и силикатов в химической связи в кристаллических решетках и коллоидах. Среднее содержание H_2O в горных массивных породах равняется приблизительно одному проценту; эта вода почти нацело связана с алюмосиликатами и силикатами (и их аналогами); вода в той или иной форме находится в значительной части алюмосиликатов и силикатов, нередко превышая десятки процентов их веса. Не будет при этих условиях далеким от истины, если считать, что около 1% веса земной коры захвачено в силикаты и алюмосиликаты в виде элементов воды.

Мы получим, таким образом, что к 69,63% веса земной коры, отвечающего глинозему и кремнезему, надо добавить еще 11,59—12,59% окислов металлов и водорода. Не менее 86% веса земной коры, т. е. почти $^4/_5$ массы земной коры до глубины 20—25 *км* состоит из минералов этой группы; по мере углубления весовое значение их увеличивается, пока не начинает чувствоваться влияние ядра. Уменьшение значения рассматриваемой подгруппы минералов в строении планеты может становиться заметным после 2 900—3 000 *км*, там, где помещают начало металлического ядра.

Хотя все эти подсчеты сейчас не точны, но путь подсчетов при увеличении их точности — единственный путь проникновения в земные глубины.

Учитывая наши представления об этих глубинах, мы можем ожи-

дать преобладания — за исключением силикатов и алюмосиликатов (и их аналогов) — только минералов группы *самородного железа*. Для нее остается всего 14%. Вашингтон (1925 г.) считал, что треть (33,3%) по весу Земли состоит из металлического железа.

ИЗОМОРФНЫЕ РЯДЫ ЭЛЕМЕНТОВ, СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ИЗОМОРФНЫЕ СМЕСИ И ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

§ 74. 86% массы планеты в пространстве до 3 000 *км* от уровня геоида вниз не дает все еще полного впечатления о материальном реальном значении этой группы минералов в ее химическо-физической структуре. Значение это еще больше и захватывает еще не учтенные нами химические элементы, новые массы вещества.

Учтенные до сих пор элементы — девять (O, Si, Al, Fe, Mg, K, Na, Ca, H) — составляют для веса земной *коры* 98,13%, а все те, которые до сих пор оставлялись без внимания, отвечают 1,87%. Следовательно, количественно относительно мало изменится результат, если некоторые из последних окажутся тесно связанными с данной группой минералов. Конечно, исходить из исчислений химического количественного состава тонкого верхнего слоя планеты на ее глубину в 3 000 *км* — рискованно. Но, основываясь на геофизических данных и на изучении метеоритов (в том числе и тектитов), можно ждать сейчас увеличения с глубиной количества железа, магния и никеля, но не остальных элементов.

Как бы то ни было, ясно, что не с количественной, а с качественной точки зрения для углубления нашего понимания значение этих минералов в химии земных элементов, выяснение связи с ними не девяти, а гораздо бо̀льшего числа химических элементов — бо̀льшей их части — имеет большое значение.

Эта связь открывается тремя большими химическими и земными явлениями:

1) существованием в этой группе минералов резко выраженных неопределенных соединений, твердых растворов — *изоморфных смесей*. Как уже указано, в действительности определенные соединения, о которых до сих пор шла речь, являются почти всегда растворителями, в которых растворены многочисленные другие соединения, связанные с историей других химических элементов, чем указанные.

2) Существованием для элементов, принадлежащих к изоморфным рядам кремния и алюминия, соединений, химически очень близких к силикатам и алюмосиликатам — аналогичных по химической формуле и структуре, способных в закономерных условиях растворяться в них (в изоморфных смесях — твердых растворах) и в чистом виде давать близкие по строению пространственные решетки.

3) Существованием химических элементов, входящих в продуктах присоединения к кремневым, к алюминиевым и к алюмокремневым металлическим минералам в приставку А. Комплексы входящих в нее химических элементов, сколько можно судить сейчас, не связаны с изоморфными рядами. Важно, не откладывая, выяснить, насколько это наблюдение точно

§ 75. Несмотря на то, что явления изоморфизма, в область которых входят все эти явления, уже более ста лет занимают научную мысль, вызвали огромную научную работу и сейчас стоят в центре внимания новой кристаллохимии, а раньше и в химической минералогии, и в химической кристаллографии[1]) занимали виднейшее место и вызвали создание многочисленных теорий, — наши знания в этой области кажутся мне так мало прочными, что я не решусь сейчас на них основываться в этом общем обзоре[2]).

Эта область явлений так называемого изоморфизма и предполагаемых, *но, может быть, несуществующих явлений* изоморфного замещения, уже привела к началу XX века к ряду гипотетических, сложных — и противоречивых — представлений, которые были более сложны, чем явления, для объяснения которых они создавались.

Мне кажется, два обстоятельства вызывают осторожное к ним сейчас отношение.

Во-первых, то, что изоморфизм — *сходство кристаллического* строения для аналогичных по химическому строению и формуле соединений определенных рядов элементов (изоморфные ряды элементов охватывают только часть их) — не поддавался и не поддается точному количественному определению. «Сходство» колеблется в довольно широких пределах, зависящих от внешних условий и химического характера среды.

И, во-вторых, широкое использование в современной кристаллохимии изоморфного замещения атомов друг другом или даже групп атомов друг другом — не есть новый прием. Это один из путей, существовавших в химической кристаллографии, который в долголетней своей истории не привел ни к чему существенному — привел к произвольным, фантастическим представлениям.

Можно смотреть на изоморфизм и охваченные им явления с двух точек зрения: или это проявление, прежде всего, *химических соединений атомов,* будут ли эти соединения являться нам в виде молекул или кристаллов, или же это *проявление атомов,* независимо располагающихся в пространственных решетках.

Я считаю возможным придерживаться, используя эмпирический материал, первой точки зрения — буду сводить толкование и изоморфных смесей и изоморфных замещений, исходя из производящих их *химических соединений атомов.*

Минералы не являются определенными химическими соединениями, *но являются нестехиометрическою смесью определенных химических соединений.* Эти определенные соединения должны быть точно из анализов установлены, как реально существующие однородные химические соединения. Сейчас в целом ряде случаев допускаются явления замещения, не позволяющие получить простую химическую формулу. Вследствие этого, наряду с недостаточно критическим отношением к принимаемым для толкования рентгенограмм химическим формулам

[1]) См. старые сводки — важную книгу A. Arzruni — Phys. Chemie d. Krystalle. 13. 1893. Tutton — Treatise an crystallography. L. 1922

[2]) См. А. Ферсман — Геохимия. I. 2-е изд. 1934.

минералов, принимаются во внимание такие формулы, которые по своей сложности указывают, вероятно, на неоднородность вещества, взятого для анализа, иногда явно неверные.

Это надо иметь в виду при оценке невязок между химическим и кристаллохимическим представлением о минералах данной группы.

§ 76. Я буду стоять на эмпирической почве и сведу эмпирические обобщения к необходимому для охвата явлений минимальному их числу.

Основным характерным явлением должно считаться образование *изоморфных смесей,* неопределенных *химических соединений,* векториальные однородные системы которых могут быть выражены законностями, аналогичными жидким растворам.

Можно выразить изоморфную смесь (подобно раствору) химической формулой из растворителя (A) и компонентов раствора (B, B^1, B^2 и т. д.), причем и растворитель A и компоненты выражаются *определенными химическими соединениями.*

В сложной среде химических природных реакций выделяются в их результате однородные в предельных случаях кристаллы — *изоморфные смеси.* Они выпадают из водных растворов, из расплавленных масс, из магматических расплавов, в метаморфических процессах.

Между растворителем A и компонентами изоморфной смеси есть определенные соотношения. Из них наиболее важным является тот факт, что химические элементы, принадлежащие к одним и тем же изоморфным рядам, когда они дают аналогичные по химической формуле соединения, способны растворяться в силикатах или алюмосиликатах (растворителях A), т. е. в $MgSiO_3$ (например, энстатит), способны растворяться $MnSiO_3$, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$ и т. д.

Однако, такая простота твердого раствора, очень часто встречаемая, не является даже господствующей.

Могут входить в состав изоморфной смеси тела резко по формуле различные, так например, для плагиоклазов при растворителе, например $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ (альбит) могут растворяться $CaAl_2Si_2O_8$, $K_2Al_2Si_6O_{16}$ и т. д.

Зная физические свойства химически чистых компонентов, мы можем вычислить *физические свойства их изоморфной смеси. Здесь мы* вновь сталкиваемся с необходимостью широкой постановки химического синтеза этих тел, знания физических свойств химически чистых тел, их точного количественного учета.

§ 77. Исходя из этих соображений, можно поставить, как основное положение систематики минералов, что: 1) *группа алюмосиликатов и силикатов будет охватывать аналогичные по химической формуле соединения всех изоморфных рядов кремния и алюминия,* и 2) *во всех изоморфных смесях этой группы минералов можно ждать компонентов всех элементов, принадлежащих к этим изоморфным рядам* [1]).

Изоморфные ряды кремния и алюминия, очевидно, могут охватывать только элементы, могущие давать соединения одной с ними валентности, и степень сходства химической структуры соединений и

[1]) Очевидно, это является простой перефразировкой понятия изоморфных рядов кремния и алюминия.

обычность их изомофных смесей для разных химических элементов одного и того же изоморфного ряда очень различна. Весьма вероятно, что степень близости химической структуры этих минералов может быть учтена из близости ионных радиусов пространственных решеток и что пропорционально этой близости является обычность компонентов их соединений в природных силикатах и алюмосиликатах.

Характерно, что в разных термодинамических полях земной коры близость химического строения и характер химических свойств, аналогичных силикатам и алюмосиликатам минералов, может сильно меняться.

Удобно, поэтому, различать несколько изоморфных рядов (одной валентности) и для кремния, и для алюминия.

§ 78. Мы имеем в природе следующие изоморфные ряды:

Для кремния

Si Ti Mn Zr Sn
Si Ti Th[1] U[1] Pb[1]

Для алюминия

Al Fe Cr Mn Ti V
Al B
Al [Ce] [Y] Sc

Важно отметить, что для некоторых элементов значительная часть их атомов находится в соединениях, отвечающих этим изоморфным рядам, а для некоторых даже почти все атомы (аналогично Si и Al) принадлежат к этой группе минералов.

Это будут Ti, Mn, Zr, Cr.

Увеличит это массу данных минералов едва на 0,7% по весу.

§ 79. Исходя из этих данных, мы имеем для этих элементов подгруппы минералов:

1. Ангидриды: а) простые — подгр. рутила TiO_2
   » касситерита SnO_2
   » брадделеита ZrO_2
   » гематита и корунда Al_2O_3 — Fe_2O_3
   » полианита MnO_2
   б) сложные » циркона и торита $ZrSiO_4$
   » эйхвальдита
2. Гидраты: а) простые подгр. лейкоксена TiO_2qH_2O
   » гаусманита
   » сассолина

   б) сложные подгр. ксантитана (титаноалюминиевые)

3. Соли простых кислот: подгр. титановокислых солей
   » марганцовокислых солей

---

[1]) Я оставлю в стороне соединения U, Th и Pb (четырехвалентные), так как считаю их химическую близость к SiO_2 недоказанной. Необходим синтез.

4. Соли комплексных кислот: подгр. сфена (кремнетитановокислые)
» кремнецирконовых солей
» кремнебораты
» кремнебороалюмосиликаты
» кремнеалюмоцеро- и иттросиликаты

Уже из этого списка ясно, что небольшая, относительно, по сравнению с производными глинозема и кремнезема масса вещества, вводимая аналогами кремния и алюминия, вызывает несоответственно большое качественное изменение: количество новых минералов увеличивается в десятки раз больше, чем увеличивается масса вещества.

ПРОСТЫЕ АНГИДРИДЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

ПРИРОДНЫЙ ГЛИНОЗЕМ Al_2O_3

§ 80. Al_2O_3 полиморфна и известна в трех, а может быть, даже в четырех или пяти различных полиморфных модификациях. Известны следующие модификации:

α-Al_2O_3 представляет наиболее обычную и устойчивую модификацию, встречается в природе (корунд и его разновидности) и образуется в очень широком температурном интервале, а именно между 500 и 1500°; кристаллизуется в тригональной системе.

β-Al_2O_3 представляет собою модификацию, устойчивую при очень высоких температурах. Она образуется обычно в форме треугольных кристаллических пластинок при медленном охлаждении расплавленного α-Al_2O_3, причем для ее образования необходимо присутствие небольших количеств (до 5%) других металлических окислов, например, MgO и Na_2O. Превращение α-Al_2O_3 в β-Al_2O_3 происходит при температуре от 1500 до 1800°. Кристаллизуется β-Al_2O_3 в гексагональной системе.

γ-Al_2O_3 получается при прокаливании гидрата окиси алюминия при $t°$ ниже 950°. При более высоких температурах γ-Al_2O_3 неустойчива и переходит в α-Al_2O_3. Кристаллизуется в кубической системе.

Некоторыми авторами указываются еще две модификации — δ-Al_2O_3 и ε-Al_2O_3, которые были ими искусственно получены; первая кристаллизуется в гексагональной или тригональной системе, вторая — в кубической системе. Обе эти модификации неустойчивы и мало изучены.

Все эти модификации Al_2O_3 отличаются по своим физическим свойствам и имеют различную кристаллическую структуру, что подтверждено рентгенометрическим анализом. В таблице 1 дается сводка некоторых их свойств.

§ 81. Корунд по своему химическому составу очень однороден и большею частью представляет почти чистую окись алюминия Al_2O_3. Однако, корунд отличается резко выраженной способностью растворять целый ряд веществ, причем получаются слабо окрашенные растворы. Корунд, не содержащий в растворе никаких веществ, бесцветен; однако такие случаи в природе очень редки и корунд обычно окрашен в различные цвета. Наиболее обычной для корунда является си-

няя окраска, реже красная; очень редко встречаются корунды желтого, зеленого и фиолетового цветов. Синий, желтый и зеленый цвет

Таблица 1

Полиморфная модификация	Кристаллическая система	Уд. вес	Тв.	Показатель преломления	Сила двупреломления
α-Al_2O_3	Тригональная . .	4	9	*No* — 1,768 *Ne* — 1,760	0,008
β-Al_2O_3	Гексагональная .	3,31	не большая	*No* — 1,678 *Ne* — 1,635	0,043
γ-Al_2O_3	Кубическая . .	3,47	—	1,69	—

корундов зависит главным образом от наличия в них Fe и Ti; красный цвет — от наличия примеси Cr_2O_3.

Корунд встречается иногда прозрачным; такие прозрачные окрашенные разности являются драгоценными камнями и получили, в зависимости от своей окраски, особые названия: рубин — красный, сапфир — синий, восточный топаз — желтый, восточный аметист — фиолетовый, восточный изумруд — зеленый.

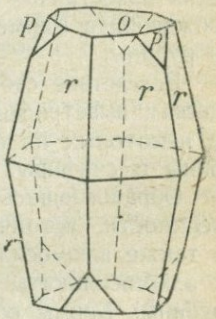


Рис. 1.

Корунд кристаллизуется в классе дитригонального скаленоэдра и довольно часто встречается в виде хорошо образованных кристаллов. Обычно на них преобладающе развиты гексагональные бипирамиды 2-го рода, почему кристаллы получают типичный боченкообразный облик (рис. 1); часто значительным развитием пользуется базопинакоид, иногда встречается основной ромбоэдр.

Спайность у корунда отсутствует, и он имеет раковистый, как у кварца, излом. Характерно наличие отдельности по базопинакоиду, которая вызывается полисинтетическим двойниковым сложением по (0001). Кроме того обычно двойниковое сложение, чаще всего полисинтетическое, по $(10\bar{1}1)$, дающее на плоскости (0001) три системы штрихов, параллельных ребрам (0001) : $(10\bar{1}1)$.

Необходимо подчеркнуть очень большую твердость корунда — в шкале твердости Мооса он занимает девятое место. Это обстоятельство придает и непрозрачным разностям большое промышленное значение — они являются ценным абразивным материалом.

§ 82. Нахождение в природе. Изменение. Корунд представляет собою минерал, всегда образующийся при условиях, отличных от тех, которые господствуют на земной поверхности. Он встречается в:

1) особых магматических породах,
2) пегматитовых жилах,
3) контактовых месторождениях,
4) кристаллически-слоистых горных породах.

В магматических породах корунд выделяется из магматического расплава, обогащенного Al_2O_3 и бедного SiO_2 (например в кыштымитах — в Кыштымском округе на Урале).

В пегматитовых жилах корунд редок и в пегматитовых жилах чистой линии (по Ферсману) не встречается; образование его связано *со специфическими условиями десилификации и обогащения глиноземом* пегматитового расплава (Ильменские горы на Урале).

В контактовых месторождениях образование корундов связано, повидимому, с гидротермальными процессами, под влиянием которых происходит разрушение алюмосиликатов, вынос из них Al_2O_3 и отложение его в форме корунда (Семиз-бугу в Казахстане).

Весьма обычно нахождение корунда в *кристаллически-слоистых горных породах*. Скопление мелкозернистого корунда в смеси с другими минералами (магнетит, гематит, кварц, хлоритоид и др.) называется наждаком (о-в Наксос).

Лучшие кристаллы корунда встречаются в некоторых кристаллических известняках и доломитах, таковы, например, контактовые месторождения в Бирме и на Цейлоне, откуда добываются лучшие сапфиры и рубины.

Вследствие своей твердости и малой способности подвергаться процессам выветривания, корунд довольно часто собирается в россыпях; в некоторых из них, например в Сиаме, добываются прекрасные рубины и сапфиры.

Образовавшись при тех или иных условиях, корунд на земной поверхности устойчив, но все же изменяется и переходит в гидраты, а также алюмосиликаты — преимущественно в хрупкие слюды и реже в алюмосиликаты каолинового ряда. Кристаллы корунда (сапфиры и рубины) Бирмы обыкновенно бывают покрыты тонкой корой новообразований. Наждак на земной поверхности переходит в гидраты окиси Fe и Al. *Все эти процессы изменения корунда идут очень медленно.*

Существует целый ряд способов получения искусственного корунда. В настоящее время во многих странах существует значительная промышленность для получения искусственного корунда, причем изготовляются как прозрачные разности (рубин и сапфир), так и непрозрачные, в значительном количестве употребляемые в абразивной промышленности.

ПРИРОДНАЯ Fe_2O_3

§ 83. В природных условиях свободная окись железа встречается очень часто в виде минерала, носящего название гематита (синонимы — железный блеск, красный железняк).

Химический состав. Химический состав железного блеска далеко не всегда отвечает формуле Fe_2O_3. При анализах в нем очень часто обнаруживается наличие TiO_2 (до 9,18%), FeO (до 8,60%) и иногда MgO. В большинстве случаев это объясняется тем, что в железном блеске находится в твердом растворе $FeTiO_3$ (иногда часть $FeTiO_3$ замещена $MgTiO_3$). Кроме этих подмесей в состав железного блеска входят еще иногда небольшие примеси гидратов окиси железа (при его происхождении из лимонитов), Fe_3O_4 (при его образовании из магнетита) и т. п., которые, повидимому, находятся в форме механической подмеси.

Физические свойства. Гематит кристаллизуется в тригональной системе, в классе дитригонального скаленоэдра. Других полиморфных

Рис. 2.

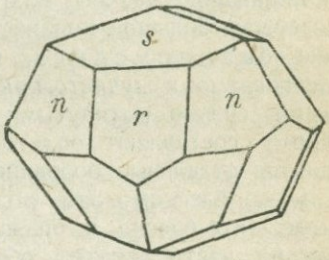


Рис. 3.

разностей для природной Fe_2O_3 неизвестно. Однако встречаются кристаллы окиси железа, которые по внешнему виду относятся к кубической системе и имеют главным образом форму октаэдра (111). Такие образования носят название м а р т и т а и некоторыми авторами принимались за полиморфную разность Fe_2O_3; но большинство считает их не за полиморфную разность Fe_2O_3, а за псевдоморфозу красного железняка по магнитному железняку. При нагревании гематита до 678° он быстро переходит в другую полиморфную модификацию, но модификация эта достаточно не изучена.

Гематит довольно часто встречается в хорошо образованных кристаллах, богатых формами (для него известно 59 простых форм). Облик кристаллов гематита разнообразен и резко меняется в зависимости от условий их образования и состава. Иногда, вследствие преобладающего развития (0001), кристаллы имеют вид пластинок (рис. 2); такого типа кристаллы образуются при вулканических извержениях путем взаимодействия паров $FeCl_3$ с парами воды, а также при значительной подмеси $FeTiO_3$. Ромбоэдрического типа кристаллы (рис. 3) получаются при выделении гематита из растворов в жильных и тому подобных месторождениях, — в этом случае преобладают тупые ромбоэдры. Наконец, при медленных процессах разложения, в частности, при образовании гематита из лимонита, он выделяется в виде длинных вытянутых призматических кристаллов, обыкновенно сростков массы неделимых.

Для кристаллов гематита довольно обычно полисинтетическое двойникование по ромбоэдру $(10\bar{1}1)$, почему на больших пластинчатых

кристаллах на плоскости (0001) появляется тончайшая двойниковая штриховка по трем направлениям под углом в 60°.

Не менее часто гематит встречается в *сплошных массах*. Строение этих скоплений (нередко огромных) железного блеска весьма своеобразно. Мы имеем здесь в некоторых случаях *пластинчатые массы*, состоящие из сростков отдельных неделимых, у которых сильно развиты грани (0001) или в которых отдельные зерна сплющены по оси симметрии 3-го порядка. Таково строение железного блеска в жилах и кристаллических сланцах, и из таких неделимых состоят массы, называемые железною слюдкою. Железными розами называют скопления таблицеобразных кристаллов железного блеска, сросшихся почти параллельно пинакоиду и в совокупности напоминающих венчик махрового цветка; иногда такие образования содержат большое количество (до 15%) $FeTiO_3$ и тогда носят название базаномелана. Совершенно иной характер представляют *шестоватые* и *лучисто-конкреционные скопления* гематита с неделимыми, сильно вытянутыми по оси симметрии 3-го порядка. Особую форму составляют *оолитовые разности* гематита, в которых намечаются отдельные бобовины, горошины, сцементированные также железным блеском; эти оолиты представляют нередко тесную смесь железного блеска и опала (красная стеклянная голова). Весьма часто гематит образует псевдоморфозы по другим соединениям, принимая форму последних. Нередко он дает *порошковатые землистые массы*, в которых кристаллическое строение неразличимо даже вооруженным глазом. Наконец, гематит *бывает рассеян* в виде тончайшей примеси в разных породах.

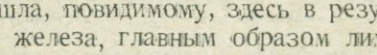
Физические свойства железного блеска очень характерны. Он имеет: блеск металлический, цвет железно-черный, в землистых разностях красный; черта вишнево-красная до красновато-бурой (в разностях, богатых Ti, очень темная); обычно не прозрачен, но в шлифах и в очень тонких пластинках (< 0,1 *мм*) просвечивает красным цветом; иногда слабо магнитен; тв. 5—6; уд. в. 4,9—5,3.

§ 84. Нахождение в природе. Изменение. Условия образования железного блеска весьма разнообразны. Можно различать следующие способы его образования:

1) выделение в магмах и при вулканических процессах;
2) выделение в кристаллически-слоистых горных породах;
3) выделение из водных растворов;
4) образование под влиянием процессов выветривания.

1. Гематит при *магматических процессах* выделяется довольно часто, однако крупных месторождений его при этом не образуется. Он является нередко составной частью горных пород, производных кислой магмы, причем генезис его здесь неясен, ибо при обычных условиях гематит в магмах не должен был бы образовываться, а должен был бы выделяться магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Повидимому, он заменяет в магмах магнетит. Обыкновенно он выпадает здесь в виде микроскопических пластинок, давая включения в алюмосиликатах массивных пород. В некоторых жильных породах количество его довольно значительно.

Иногда железный блеск встречается в *миаролитических порах*, где он образуется, повидимому, пневматолитическим путем. Гораздо резче эти явления выражены при вулканических извержениях. Здесь нередко стенки вулканов, например Везувия и др., сплошь покрыты кристаллами железного блеска, образовавшимися в результате взаимодействия летучего Fe_2Cl_6 и паров воды:



$$Fe_2Cl_6 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl$$

На поверхности застывших лав такие выделения гематита обычны.

2. Наиболее распространенный тип месторождений железного блеска представляют его выделения в *метаморфических породах*. Большею частью он встречается в этих месторождениях в форме железной слюдки и сплошных масс. Среди этих пород иногда встречаются сплошные пласты, состоящие из гематита и кварца *(железно-слюдковый сланец)*, иногда с магнетитом (такая порода носит название *итабирита)* и пр. Такого типа месторождения очень развиты в некоторых местностях Норвегии, Канады, Бразилии; в СССР они известны в районе Кривого Рога.

Генезис гематита в метаморфических породах различен, но огромная его часть произошла, повидимому, здесь в результате метаморфизации гидратов окиси железа, главным образом лимонита. Возможно, что этим путем образуются самые значительные его скопления. Лимонит представляет собою очень распространенную и устойчивую на земной поверхности форму соединений Fe, в которую на земной поверхности переходят все другие его соединения. Но, как только он начинает подвергаться давлению (например при образовании из осадочных пород кристаллических сланцев и т. п.), происходит его разложение, и из него выделяется вода. Такой процесс происходит всюду, где давление вышележащих слоев над лимонитом достигает известного предела. Известно большое число месторождений красного железняка, образовавшихся в результате такого процесса. Так, в клинтонгском ярусе силурийской системы С. Америки на огромном пространстве (от штатов Огио и Висконсина до южных штатов Тенесси и Алабама) развиты красные железняки, большею частью в форме оолитовой красной железной руды, достигающие местами до 9 *м* мощности. Повидимому, они образовались из бурого железняка, нередко, в свою очередь, заместившего первоначальный известняк (хотя возможно, что Fe_2O_3 здесь непосредственно заместила метасоматическим путем $CaCO_3$, аналогично нижеуказанным случаям выделения гематита из водных растворов). Аналогичные образования гематита известны в Англии (например в Ланкашире), где они находятся в гнездах и произошли из сидерита ($FeCO_3$), а также на Урале среди пластов девонской системы.

3. Образование гематита из *водных растворов*, как горячих, так и холодных, весьма обычно, и известен ряд месторождений, где выделение гематита таким путем является несомненным. Гидротермальные процессы вызывают накопление гематита в жилах и в месторождениях контактового типа, причем в последних железный блеск скопляется иногда в настолько значительных количествах, что они приобретают

промышленное значение. Примером этого может служить месторождение железного блеска на о-ве Эльба; необходимо отметить, что месторождение это известно нахождением в нем прекрасных образцов кристаллического гематита. Известны случаи отложения гематита из горячих источников.

Из железосодержащих растворов при обыкновенных температуре и давлении выпадает не Fe_2O_3, а гидрат окиси железа. Однако опыты показывают, что из крепких растворов хлористых солей и сульфатов может выпадать Fe_2O_3. В природе выделение гематита из холодных растворов несомненно имеет место — он выделяется иногда непосредственно среди морских осадков; некоторые оолитовые и конкреционные руды Германии имеют, повидимому, такое происхождение. Кроме того, как указывалось выше, в некоторых случаях весьма вероятно образование красного железняка из холодных растворов путем метасоматического замещения им известняков.

4. При некоторых, ближе не выясненных условиях гематит является *продуктом выветривания* — окисления солей закиси железа. Главным образом он получается при этом из магнетита:

$$\underset{\text{магнетит}}{2(FeO \cdot Fe_2O_3)} + O = \underset{\text{гематит}}{3Fe_2O_3}.$$

Этот процесс наблюдается, например, в поверхностных частях скоплений магнетита в Кируне в Шведской Лапландии, где совсем не образуется лимонита. На горе Высокой на Урале и в целом ряде других месторождений тот же процесс идет на поверхности под влиянием атмосферы, причем образуется главным образом *мартит*. К сожалению, ближе динамика процесса нам не ясна, так как недостаточно выяснены природные процессы окисления.

На земной поверхности в коре выветривания при обычных условиях гематит неустойчив и переходит в гидраты окиси железа — *гетит* и *лимонит*.

Гематит представляет собою одну из важнейших железных руд (содержит 70% Fe); мировые запасы его определяются многими тысячами миллионов тонн.

ПРИРОДНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ—SiO_2

§ 85. Свободный кремневый ангидрид — SiO_2 — представляет соединение чрезвычайно распространенное в земной коре. SiO_2 составляет по весу больше 25% всей массы верхней части земной коры. В массивных и кристаллически-слоистых горных породах, по исчислению Кларка, содержится около 12% свободного SiO_2. Едва ли будет ошибочным считать, что в земной коре его не менее 15—20%. Таким образом значение его огромно.

Для SiO_2 весьма характерна резко выраженная способность его давать многочисленные полиморфные разности. В настоящее время известно 8 полиморфных модификаций, являющихся в виде отдельных минералов, которые можно расположить в несколько подгрупп.

Мы имеем здесь (таблица 2):

Таблица 2

Подгруппа	Минералогическая разность	Кристаллическая система	Уд. вес	Тв.	Показатель преломления	Сила двупреломлен.
1. Кварца	β-кварц α-кварц	Тригональная Гексагональная	2,65 2,518	7	*Ne* 1,553 *No* 1,544	0,009
2. Тридимита	γ-тридимит	Ромбическая	2,28	6,5—7	*Ng* 1,473 *Np* 1,469	0,004
	β-тридимит α-тридимит	Гексагональная „	2,30 2,26			
3. Кристобалита	β-кристобалит	Квадратная	2,27	6—7	*No* 1,487 *Ne* 1,484	0,003
	α-кристобалит	Кубическая	2,215			
4. Стекла	Лешателье-рит	Аморфная	2,19	5,5—7	1,458	

Кроме того необходимо указать на существование жидкой и, возможно, газообразной фазы SiO_2.

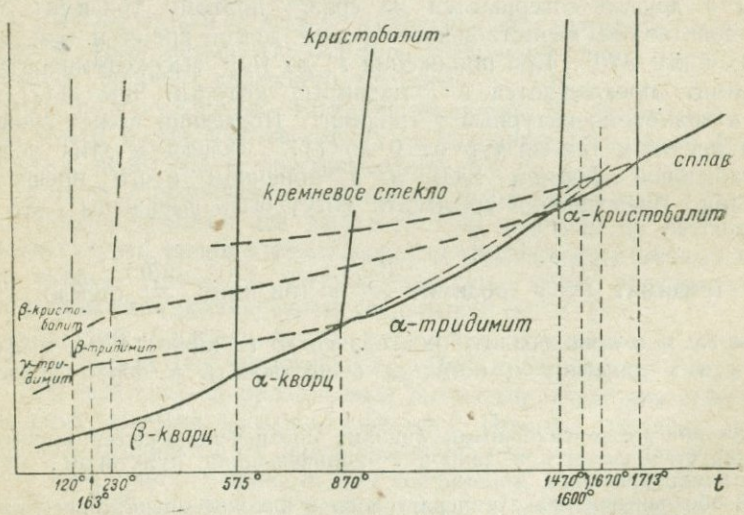


Рис. 4. Идеальная $p—t$ диаграмма для системы SiO_2, по Феннеру.

Каждая полиморфная разность устойчива в соответствующих условиях давления и температуры. Условия устойчивости и взаимных переходов полиморфных разностей кристаллического кремнезема при атмосферном давлении изображены на диаграмме (рис. 4) (по Феннеру

1914 г.), где по оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — давление пара SiO_2 [1]).

Группа кварца устойчива при давлении в биосфере в пределах температур от 0 до 870°. Низкотемпературный β-кварц устойчив до 575°, при каковой $t°$ он быстро переходит в высокотемпературный α-кварц [2]), причем превращение это сопровождается небольшим поглощением тепла (0,4—0,8 кал/г) и все свойства β-кварца изменяются скачком. При повышении $t°$ до 870° α-кварц переходит в α-тридимит, который устойчив до $t°$ в 1 470°. Однако, в то время как превращения SiO_2 в пределах одной группы совершаются весьма быстро, переход SiO_2 из одной группы в другую требует для своего полного завершения значительного времени. Таким образом α-кварц может некоторое время находиться в перегретом метастабильном состоянии. При превращении α-кварца в α-тридимит происходит значительное увеличение его объема и соответственно падает его удельный вес. При повышении $t°$ до 1 470° α-тридимит превращается в α-кристобалит, который плавится при 1 713°. Все эти превращения могут быть выражены следующей схемой:

$$\beta\text{-кварц} \overset{575^\circ}{\rightleftarrows} \alpha\text{-кварц} \overset{870^\circ}{\rightleftarrows} \alpha\text{-тридимит} \overset{1470^\circ}{\rightleftarrows} \alpha\text{-кристобалит} \overset{1713^\circ}{\rightleftarrows} \text{стекло } SiO_2.$$

Тридимит является устойчивой разностью SiO_2 в пределах температур от 870 до 1470° и при понижении $t°$ ниже 870° переходит в α-кварц. Однако, как указано было выше, переход SiO_2 из одной группы в другую совершается не сразу; поэтому тридимит может существовать как метастабильная форма долгое время и при температурах ниже 870°. При понижении $t°$ до 163° высокотемпературный α-тридимит превращается в β-тридимит, который при 117° переходит в низкотемпературный γ-тридимит. Последний может существовать в пределах температур от 0 до 117°, являясь в этих условиях метастабильной формой SiO_2 и в конечном итоге превращаясь в β-кварц. Превращения тридимита могут быть выражены следующей схемой:

$$\gamma\text{-тридимит} \overset{117^\circ}{\rightleftarrows} \beta\text{-тридимит} \overset{163^\circ}{\rightleftarrows} \alpha\text{-тридимит} \overset{1670^\circ}{\rightleftarrows} \text{стекло.}$$

Так же и α-кристобалит, охлаждаясь до $t°$ ниже 1470°, может не перейти в α-тридимит и остаться существовать в переохлажденном

---

[1]) На диаграмме сплошными линиями обозначены участки кривых, отвечающие стабильным при данной $t°$ модификациям, пунктиром — метастабильным модификациям.

[2]) В обозначении низкотемпературного и высокотемпературного кварцев с помощью букв греческого алфавита не существует единообразия. Некоторые авторы низкотемпературный кварц называют β-кварцем, высокотемпературный кварц α-кварцем; другие авторы дают этим разностям обратные наименования. Поэтому, во избежание путаницы, быть может, было бы лучше, не употребляя букв греческого алфавита, просто называть эти модификации SiO_2 низкотемпературным кварцем и высокотемпературным кварцем, что и делает в своем труде Сосман (1927); такая же путаница существует и в группах тридимита и кристобалита.

состоянии в виде метастабильной формы SiO_2; при 200—270° α-кристобалит переходит в β-кристобалит, который может существовать в пределах температуры от 0 до 180—270°, являясь, однако, и в этом интервале метастабильной формой SiO_2 и постепенно превращаясь в кварц. Превращения кристобалита могут быть выражены следующей схемой:

$$\beta\text{-кристобалит} \xrightleftharpoons{180-270^\circ} \alpha\text{-кристобалит} \xrightleftharpoons{1713^\circ} \text{стекло.}$$

Таким образом низкотемпературные модификации тридимита и кристобалита являются неустойчивыми и постепенно переходят в кварц. Поэтому в земной коре главная масса свободного SiO_2 встречается в виде кварца.

§ 86. Кварц. Химический состав кварца обыкновенно выражается формулой SiO_2; однако он почти всегда в небольшом количестве заключает растворенные посторонние вещества, иногда сообщающие ему ту или иную окраску. Весьма обычны механические смеси кварца с другими минералами; мы встречаемся здесь с многочисленными «включениями» посторонних веществ в кварце, иногда рассеянных в нем в таком огромном количестве, что вещество кварца отходит на второй план. Нередко кристаллы кварца содержат включения жидкостей (H_2O, жидкой CO_2 и пр.) и газов (CO_2, воздуха и др.), вследствие чего становятся мутными и непрозрачными.

В зависимости от окраски и характера включений различают многочисленные разновидности кварца:

Обыкновенный кварц. Непрозрачен или просвечивает, часто мутный. Цвет белый или окрашен в разнообразные цвета, в зависимости от природы красящего вещества.

Горный хрусталь. Водянопрозрачный и бесцветный; при действии лучей радия, рентгеновских и катодных принимает буроватую окраску, исчезающую при нагревании.

Аметист. Прозрачен и окрашен в фиолетовый цвет. При нагревании обесцвечивается или желтеет. При действии на обесцвеченный аметист лучей радия и рентгеновских окраска восстанавливается. Причина окраски точно не установлена; существуют предположения, что она вызывается растворением соединений Mn и Ti.

Дымчатый кварц (раухтопаз). Прозрачен и окрашен в серый или бурый (до черного) цвет. При прокаливании обесцвечивается. При действии на прокаленный дымчатый кварц лучей радия и рентгеновских окраска восстанавливается. Причина окраски точно не установлена; существуют предположения, что она вызывается растворением органических веществ или соединений Ti.

Морион. Почти черный непрозрачный дымчатый кварц.

Железистый кварц. Красный и желтый (до бурого). Окрашен Fe_2O_3 и водными окислами Fe.

Розовый кварц. Окрашен в розовый цвет. При нагревании и при действии света обесцвечивается. Причина окраски точно не установлена; существуют предположения, что она вызывается растворением соединений Mn.

Молочный кварц. Непрозрачный, молочно-белый. Нередко содержит большое количество микроскопических включений, жидкостей и газов.

Авантюрин. Кварц с включением чешуек слюды, гетита или гематита.

Празем. Кварц с включениями иголочек зеленого актинолита или чешуек хлорита, которые придают ему зеленую окраску.

Кошачий глаз. Кварц с включением волокон асбеста.

Кроме перечисленных, существует еще целый ряд названий, которыми обозначают особые разновидности кварца.

§ 87. Физические свойства. Низкотемпературный β-кварц кристаллизуется в тригональной системе, в классе тригонального трапецоэдра ($L^3 3L^2$). Он очень часто встречается в виде хорошо образован-

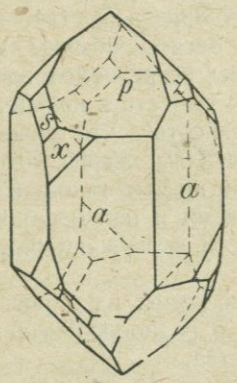


Рис. 5.

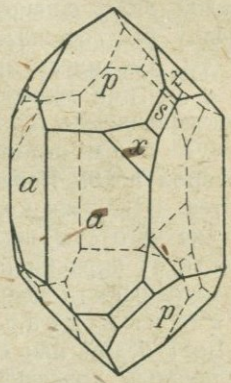


Рис. 6.

ных отдельных кристаллов, достигающих иногда весьма значительных размеров (в отдельных случаях вес их выражается в сотнях килограммов).

Обычно кристаллы кварца образуют неправильные сростки, щетки и друзы.

Для кристаллов кварца известно очень большое число форм (до 123). Однако в большинстве случаев число форм, образующих кристаллы кварца, невелико и среди них преобладают $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ и $(01\bar{1}1)$. Обычно господствует призма $(10\bar{1}0)$, плоскости которой исштрихованы параллельно ребру между нею и ромбоэдром. Грани ромбоэдров $(10\bar{1}1)$ и $(01\bar{1}1)$ чаще развиты неодинаково, но нередко они выявляют одинаковое развитие и в совокупности образуют как бы гексагональную бипирамиду; однако и в последнем случае грани двух ромбоэдров несколько отличаются друг от друга — грани положительного ромбоэдра более блестящи, чем грани отрицательного ромбоэдра, фигуры травления на них неодинаковы.

Реже появляются на кристаллах кварца грани тригональной бипирамиды $(11\bar{2}1)$ и грани тригонального трапецоэдра. В этом случае

обнаруживается присущий классу тригонального трапецоэдра энантиоморфизм, и уже по внешнему виду можно различать два типа кристаллов, *две структурные разности кварца — правый и левый кварц* (на рис. 5 приведен типичный левый кварц, на рис. 6 — типичный правый кварц). Все числовые величины для обеих разностей одинаковы, но некоторые их свойства, в которых можно *различить направление,* — различны. Так, эти разности *вращают в разные стороны* (на один и тот же угол) плоскость поляризации света, дают при вытравлении *фигуры разного знака и энантиоморфные;* в комбинациях при кристаллизации также выделяют формы одинакового индекса, но энантиоморфные, и т. п. [1]).

Значительно чаще, чем простые кристаллы, в кварце наблюдаются двойники, причем двойникование происходит по нескольким законам.

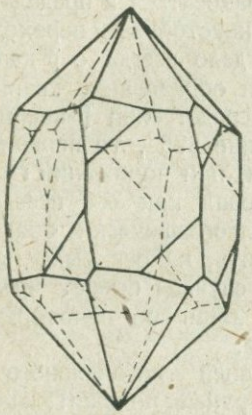


Рис. 7.

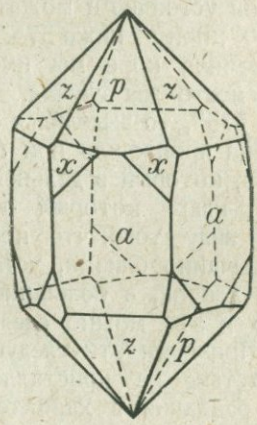


Рис. 8.

Наиболее обычны так называемые «дофинейские двойники» и «бразильские двойники» кварца. В дофинейских двойниках (рис. 7) срастаются два правых или два левых кристалла, причем один кристалл повернут относительно другого на угол в 60° около вертикальной оси; оба индивидуума прорастают друг друга так, что установить между ними границу, поверхность которой может быть очень сложной, невозможно без специального исследования. В бразильских двойниках (рис. 8), представляющих собою так называемые «дополнительные двойники», срастаются правый и левый кристаллы, причем двойниковой плоскостью симметрии является плоскость, параллельная вертикальной оси и перпендикулярная к грани призмы. В случае отсутствия на двойниках кварца граней тригонального трапецоэдра или двойникового шва, отличить их от одиночных кристаллов по внешним при-

[1]) Очень характерно, что число правых и левых кристаллов почти одинаково в одном и том же месторождении (отношение равно 1). Это же явление выявляется и в существовании двойниковых сростков правых и левых кристаллов кварца.

знакам невозможно, и это удается лишь с помощью специального исследования.

Однако наибольшее количество кварца встречается в сплошных массах (кварцит, жильный кварц), имеющих ясную зернистую структуру (аналогично структуре мрамора); отдельные зерна представляют независимые центры роста. Под микроскопом в сплошной однородной на вид массе кварца можно различить отдельные зерна, различным образом ориентированные.

Кварц иногда принимает строение радиально-лучистых шаровых конкреций, обычно микроскопически мелких, хотя попадаются и довольно большие. Такие конкреции особенно часты в кварцах осадочного происхождения, образовавшихся из кварцина, халцедона и т. п.

Высокотемпературный α-кварц кристаллизуется в гексагональной системе в классе гексагонального трапецоэдра ($L^6 6 L^2$). Как указано было выше, он устойчив и может образоваться в пределах температур от 575 до 870°; при $t°$ ниже 575° он неустойчив и переходит в β-кварц. Поэтому в земной коре мы имеем дело всегда с β-кварцем, причем могут иметь место два случая. Если образование кварца произошло при $t°$ ниже 575°, то выделился непосредственно β-кварц. Если образование кварца произошло при $t°$ выше 575°, то первоначально выделился α-кварц, который в дальнейшем, при понижении $t°$ до 575°, превратился в β-кварц, который образовал как бы псевдоморфозу по α-кварцу. В виду того, что кристаллографически обе модификации кварца чрезвычайно близки, установить, какова была первоначальная модификация кварца, в большинстве случаев бывает чрезвычайно затруднительно и это можно сделать лишь по некоторым косвенным признакам. Признаки эти следующие:

1. Присутствие на кристалле граней тригонального трапецоэдра и заметное различие в характере граней положительного и отрицательного ромбоэдров — указывают на низкотемпературную модификацию кварца. Бипирамидальный габитус и отсутствие или слабое развитие призмы могут служить некоторым указанием на высокотемпературную первоначально модификацию.

2. Характер двойникования, распознаваемого с помощью фигур травления на плоскости, соответствующей базопинакоиду. Простые и правильные двойники характеризуют β-кварц; у превращенного кварца двойникование неправильное, в виде мелких пятен, не обнаруживающих связи с формой кристалла.

3. Образование бразильских двойников, где срастаются правый и левый кварц, более обычно и более правильно у низкотемпературной модификации.

4. При переходе α-кварца в β-кварц происходит уменьшение объема, что может оказаться причиной раздробления.

Возможность установить, при какой температуре, ниже или выше 575°, образовался кварц, дает основание называть кварц *геологическим термометром*. Это обстоятельство имеет очень важное значение, так как возможность устанавливать температуру образования кварца позволяет решать вопрос о генезисе как самого кварца, так и других минералов, парагенетически с ним связанных.

§ 88. Нахождение в природе. Изменение. В природе кварц — один из самых распространенных минералов. Как на земной поверхности, так и в глубине мы наблюдаем гораздо больше процессов, ведущих к его образованию, чем к его исчезновению, переходу в другие типы соединений. Среди условий его генезиса можно различить следующие:

1) выпадение в массивных горных породах;

2) выделение в кристаллически-слоистых горных породах;

3) процессы выветривания горных пород, содержащих в той или иной форме SiO_2;

4) из горячих и холодных водных растворов;

5) из кремнеземистых соединений организмов;

6) переход на земной поверхности тридимитов, кристобалитов, опалов и халцедонов в кварц.

1. Кварц является *важною составною частью многих плутонических и вулканических горных пород* (главным образом *кислых*). Так, граниты содержат в своем составе кварц в количестве не менее 15—20%. Количество кварца, сконцентрированного в гранитах, очень велико, так как граниты чрезвычайно распространены в земной коре. Кроме гранита, кварц встречается в целом ряде других пород — в кварцевых сиенитах, кварцевых диоритах, кварцевых порфирах, липаритах, кварцевых кератофирах, кварцевых порфиритах и др. Во всех этих породах кварц выделился из силикатного расплава, вероятно, при t° ниже 1000°.

Обычно кварц выкристаллизовывается здесь в виде зерен, не имеющих правильных контуров, иногда же в виде хорошо образованных кристаллов, причем вкрапленники кварца имеют вид гексагональных бипирамид (т. е. α-кварц). Значительное количество кварца выделяется также из остаточного расплава в *гранитных пегматитах*, где он образует иногда крупные скопления.

2. Кварц входит также в состав *кристаллически-слоистых горных пород* (гнейсов, кристаллических сланцев), причем, по исчислению Кларка, он составляет около 22,3% по весу этих пород. Как известно, эти породы образовались из осадочных и массивных горных пород под влиянием высоких температур и давлений. В свите этих пород встречаются слои, почти сплошь состоящие из кварца, так называемые *кварциты*.

3. *При выветривании массивных и кристаллически-слоистых горных пород* в их разрушенных частях кварц все более и более увеличивается в процентном составе, так как на земной поверхности он химически почти не изменяется. Породы эти мало-по-малу обогащаются кварцем, тогда как другие их составные части уносятся, — частью в виде растворимых соединений, частью в виде тонкой механической примеси, — текучими водами. В результате этих процессов образуются *пески* и *различные песчаные отложения*, занимающие часто огромные пространства. При цементировании этих песчаных пород каким-нибудь веществом (кварцем же, $CaCO_3$ и т. д.) образуются *песчаники*. Эти песчаники составляют 11% по весу осадочных пород (по Миду) и в среднем состоят на 66,8% из кварца (по Кларку).

4. В большом количестве кварц выделяется *из водных растворов*, как горячих, так и холодных. Нет источника, нет воды, протекающей по земной поверхности, которая не заключала бы в растворе небольших количеств SiO_2. Эта кремнекислота водных растворов осаждается в огромных количествах частью в виде разных силикатов, частью в виде свободного SiO_2. Здесь мы можем различить несколько типов выделения кварца.

a) Кварц выделяется из *горячих водных растворов*, связанных главным образом *с интрузиями кислой магмы*. Такой кварц встречается, прежде всего, в жильных месторождениях, где он нередко является преобладающим минералом, главным образом заполняя трещину и слагая тело жилы. Здесь кварц обычно белого цвета, зернистый или плотный; иногда в пустотах выделяются сростки или щетки кристаллов кварца. Нередко этот кварц сопровождается рядом разнообразных жильных минералов, среди которых должны быть указаны рудные минералы, представляющие собой сернистые и мышьяковистые соединения тяжелых металлов, а также самородное Au (так называемые *рудные жилы*). Из горячих водных растворов кварц выделяется также в *пегматитовых жилах*, где он иногда образует в пустотах кристаллы горного хрусталя, аметиста и дымчатого кварца, причем кристаллы последнего достигают нередко весьма значительных размеров.

Наконец, из горячих водных растворов кварц выделяется в последние стадии гидротермального процесса *в контактовых месторождениях и в штокверках*.

Помимо этих, в земной коре можно наблюдать целый ряд случаев образования кварца в гидротермальную фазу и в других типах месторождений.

b) Кварц является нередко *цементом*, связывающим продукты разрушения массивных и кристаллически-слоистых горных пород. При разрушении пород, содержащих кварц, нередко наблюдается, что оставшиеся зерна кварца сразу на месте цементируются кварцем же, и таким путем получаются как бы псевдоморфозы кварца по данной породе. Так, очень часто окремняются изверженные породы (например андезиты) и туффы, вследствие большого количества SiO_2 в проникающих их водах. Тот же процесс идет и для пород осадочных; нередко он совершается гораздо позже отложения породы, причем образуются *кремнистые песчаники*. Сюда же относятся плотные породы, так называемые *яшмы*, заключающие 93—98% SiO_2. Кварц выделяется в них в виде цемента, иногда состоит из необычайно тонких зерен, слабо действующих на поляризованный свет, вследствие малой своей величины.

c) Наблюдаются и другие типы выделения кварца из водных растворов. Так, обычно образование его путем *метасоматических процессов*. Известны многочисленные случаи, когда на протяжении многих километров известняки и доломиты перешли в кварц с сохранением своей структуры, т. е. образовались псевдоморфозы кварца по этим породам. При этом, очевидно, процесс шел так, что из раствора выделялся SiO_2, а в раствор переходили $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Нередки псевдоморфозы кварца по самым разнообразным соединениям, обра-

зованные этим путем (по дереву, остаткам организмов, кальциту, гипсу, флюориту и т. д.). С другой стороны, в песчаниках нередко кварц выделяется из водных растворов вокруг песчинок кварца, которые дорастают до целых кристаллов.

5. В больших количествах кварц образуется в природе *из кремнеземистых соединений организмов.* Так, из кремнеземистых остатков радиолярий, губок, диатомовых водорослей с течением времени образуются огромные толщи кварца, проходящего сначала стадии халцедона или опала [1]). В пластах каменного угля скопляются этим путем значительные количества кварца из Si, входившего в состав организмов.

6. Несколько отдельно должны быть поставлены случаи *выделения кварца из опалов* и других полиморфных разностей кремнезема. Для них кварц является устойчивой конечной формой SiO_2 на земной поверхности, и они всегда в него переходят. Процесс этот продолжается веками. Очень любопытен с этой стороны состав песчаников: в геологически молодых еще встречается опал и халцедон — в цементе или в зернах; в более древних они всецело уже перешли в кварц.

Есть и другие способы образования кварца. Так, в некоторых случаях он выделяется *возгонкой* (пневматолитовые жилы). Иногда он происходит в результате разложения летучих соединений кремния — SiF_4 или $SiCl_4$ под влиянием H_2O (например в штокверках).

В почвах стран с умеренным климатом идут сложные процессы распадения силикатов и алюмосиликатов, под влиянием организмов, с образованием кварца.

Этих данных достаточно, чтобы видеть распространенность тех процессов, при которых происходит образование кварца и в земной коре и на поверхности. Следует отметить, что на дне океанов в осадках его почти нет.

Низкотемпературный β-кварц при обычных условиях t° и p является наиболее устойчивым, и в эту форму с течением геологического времени переходят все разности SiO_2.

Кварц является весьма устойчивым минералом, поэтому процессы его изменения очень слабо выражены. Растворимость SiO_2 в чистой воде весьма незначительна (1 : 10 000); наличие в воде углекислых щелочей несколько повышает ее. Кварц почти нерастворим в воде, но все же в очень малой степени поддается действию циркулирующей в земной коре воды. В особо исключительных условиях он переходит в некоторые силикаты магния, алюмосиликаты калия (слюды) и ферросиликаты. Известны случаи псевдоморфоз по кварцу некоторых минералов (талька, гематита, оловянного камня и др.).

§ 89. Халцедон. Существовало мнение, что халцедон представляет собою особую полиморфную модификацию свободного SiO_2. Однако в настоящее время большинство сходится на том, что халцедон не представляет собою особой полиморфной модификации,

---

[1]) Пласты яшм, кремнистых известняков и т. п., происшедших из радиоляриевых остатков (девонской системы), достигают в Новом Южном Уэльсе до 300—600 *м* мощности и развиты на пространстве до 400 *км*^{2}.

а является микроволокнистой кристаллической разновидностью кварца. Такой взгляд на халцедон подтверждается рентгенометрическим его изучением — рентгенограммы, полученные для халцедона, обнаружили полную идентичность с рентгенограммами, полученными для кварца.

По внешнему виду халцедон представляет собою обычно *плотные* и *натечные массы* с неровным занозистым изломом; поверхность его обычно является ровной и гладкой или гроздевидной, почковидной и сталактитовой и имеет характер натеков *(стеклянной головы)*. При микроскопическом изучении устанавливается, что обычно он имеет радиально-волокнистую, волокнисто-скорлуповатую или параллельно-волокнистую структуру; изредка наблюдается чешуйчатая структура.

При изучении халцедонов под микроскопом нередко обнаруживается непостоянство их оптических свойств: иногда они оказываются двуосными; волокна их имеют то положительное, то отрицательное удлинение; иногда обнаруживается косое погасание; непостоянен их оптический характер; колеблются также показатели преломления и сила двойного лучепреломления. Это обстоятельство дает основание предполагать, что в некоторых случаях волокна халцедона сложены не кварцем, а тридимитом. На основании оптических свойств выделяют несколько разностей халцедона: халцедон — оптический характер +, удлинение —; кварцин — оптический характер и удлинение —; псевдохалцедон — оптический характер и удлинение —, несколько меньше двойное лучепреломление; лютецит обнаруживает косое погасание (оптическая ось — под углом к длине волокна); люссетит имеет более низкий показатель преломления и удельный вес.

Химический состав халцедона соответствует формуле SiO_2. Однако халцедон всегда содержит посторонние примеси, и содержание SiO_2 в нем колеблется в пределах 94—99%. В нем всегда содержится H_2O, количество которой иногда доходит до 4%. Вода эта, повидимому, не связана химически с SiO_2, а находится в пустотах между волокнами халцедона или связана с другими механическими примесями (опал, гидраты окислов Fe и др.).

В связи с наличием в халцедоне различных примесей, сообщающих ему ту или иную окраску, и его текстурой различают несколько разновидностей, которым дают особые названия; собственно халцедон — молочно-серый, восково-желтый; хризопраз — зеленый (окрашен солями Ni); карнеол или сердолик — красный или оранжевый; агат — слоистые или ленточные формы халцедона; кремень — серый до черного, часто содержит много посторонних включений, и некоторые другие.

Образование халцедона происходит исключительно вблизи земной поверхности при относительно невысокой t° из опалов, кремнеземистых соединений организмов и из водных растворов (горячих и холодных). Характерен для верхних частей жил; встречается в миндалинах основных эффузивных пород (по преимуществу агат); иногда является цементом песчаников.

На земной поверхности является телом неустойчивым и медленно, но неуклонно, переходит в кварц.

§ 90. Тридимит. Как указано было выше, при температуре ниже 117° может существовать γ-тридимит как метастабильная форма SiO_2. Он кристаллизуется в ромбической системе; кристаллы его имеют вид тонких шестигранных пластинок, представляющих собой псевдогексагональные тройники ромбических табличек. Повидимому, мы имеем здесь псевдоморфозу по гексагональной более высокотемпературной модификации тридимита. Такие шестигранные пластинки часто дают сложные двойниковые сростки. Тридимит образуется в некоторых, богатых SiO_2, эффузивных породах (липаритах, трахитах, андезитах) и в лавах современных вулканов, а также в местах контактов изверженных пород с породами, богатыми SiO_2. Обыкновенно встречается в микроскопически мелких кристаллах (иногда в огромном количестве); в порах пород выкристаллизовывается в видных простым глазом неделимых. В породах Этны частью выпадает из расплавленной магмы, частью выделяется в порах и пустотах пневматолитическим путем. Наблюдался в составе некоторых метеоритов, где описан под именем асмонита.

Искусственно тридимит получается в шамотных и динасовых кирпичах, где он образуется из кварца при длительном действии высокой температуры.

§ 91. Кристобалит в природе встречается очень редко в вулканических породах, застывших на земной поверхности в результате быстрого охлаждения, иногда совместно с тридимитом. Обнаружен также в метеоритах.

§ 92. Лешательерит представляет собою природное стекло состава SiO_2. Образуется при сплавлении кварцевого песка от удара молнии, причем получаются тонкие трубки (фульгуриты). Известны случаи образования при вулканических извержениях.

ПРИРОДНАЯ TiO_2

§ 93. Аналог SiO_2 — двуокись титана TiO_2 — является чрезвычайно важным соединением для истории титана в земной коре. В природе, как известно, Ti среди химических элементов по распространенности занимает десятое место (0,4% по весу). Главная его масса находится при этом в виде изоморфной подмеси к алюмо-феррисиликатам и простым силикатам [1]). Заметное его количество находится также в виде солей метатитановой кислоты.

Подобно природному кремнезему, природная TiO_2 известна также в виде нескольких полиморфных разностей, из которых в природе встречаются разности, указанные в таблице 3 на стр. 90.

§ 94. Рутил является устойчивой разностью, как при низких, так и при высоких температурах, и в него в биосфере, в конечном счете, переходят другие разности TiO_2.

Анализы рутилов показывают, что они никогда по своему химическому составу не отвечают точно формуле TiO_2 и что в них всегда

---

[1]) TiO_2 является аналогом SiO_2 и изоморфно замещает его в соединениях. В чистом виде они резко различны.

Таблица 3

Минеральный вид	Кристаллическая система	Отношение осей	Уд. вес	Тв.	Показатели преломления	Сила двупреломления
Рутил	Квадратная	1 : 0,6441	4,2—4,3	6—6,5	*Ne* 2,889—2,903 *No* 2,603—2,616	0,286—0,287
Анатаз	Квадратная	1 : 1,7771	3,82—3,95	5,5—6	*No* 2,534—2,564 *Ne* 2,489—2,497	0,038—0,043
Брукит	Ромбическая	0,8416 : 1 : 0,9444	3,87—4,08	5,5—6	*Ng* 2,705—2,741 *Nm* 2,585—2,588 *Np* 2,583—2,584	0,121—0,158

присутствуют примеси других элементов. Наиболее постоянной примесью является Fe, как в окисной, так и в закисной форме, причем последняя всегда значительно преобладает и в отдельных случаях содержание ее доходит до 35%; содержание FeO объясняется тем, что рутилы представляют собой твердый раствор $FeTiO_3$ и TiO_2. Иногда присутствуют в малых количествах SiO_2 и SnO_2, которые, быть может, изоморфно замещают TiO_2. Наконец, в некоторых случаях в рутилах обнаруживается наличие Nb_2O_5 и Ta_2O_5. Содержание Nb_2O_5 доходит в отдельных случаях до 20%; такие богатые Nb_2O_5 разности носят название ильменорутила (их уд. вес близок к 5).

Рутил весьма обычен в кристаллах, имеющих вид коротких или длинных столбиков; нередки игольчатые формы; часто коленчатые

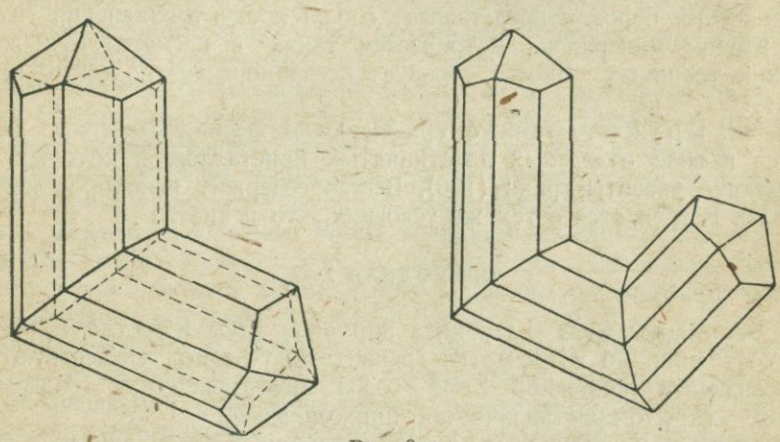


Рис. 9.

двойники по (101) (рис. 9). Блеск — алмазный до металловидного; спайность — совершенная по (110). Цвет большею частью от красного до черного; на окраску влияет наличие Fe — чем больше Fe, тем темнее окраска; черные разности называются нигрином (их уд. вес доходит до 5).

Рутил образуется в природе в весьма разнообразных условиях и является очень распространенным минералом. Известны случаи образования его путем *кристаллизации из магмы* — он встречается в некоторых изверженных породах (диоритах, сиенитах, диабазах); однако таким путем рутил образуется сравнительно редко, так как кристаллизация его из расплава, повидимому, возможна только при быстром охлаждении, и обычно TiO_2 входит в состав силикатов и алюмосиликатов. Наиболее часто образование рутила *в зоне метаморфизма*, где TiO_2 под влиянием высокого давления выделяется из силикатов и кристаллизуется самостоятельно; рутил встречается в гнейсах, слюдяных сланцах, амфиболитах и т. п. Известны также случаи выделения рутила *при процессах пневматолитических и гидротермальных* — он

встречается в жилах, контактах и пегматитовых жилах. Наконец, рутил образуется *в зоне выветривания* за счет титаносиликатов, титанатов и других модификаций TiO_2; по последним иногда наблюдаются его параморфозы.

Подобно SiO_2, количество TiO_2 на земной поверхности увеличивается; рассеянный в форме изоморфной подмеси к силикатам, при разрушении их на земной поверхности, титан концентрируется в наиболее устойчивой для него форме соединений, главным образом в форме рутила.

§ 95. Анатаз — сравнительно редкий минерал; встречается в виде отдельных кристаллов, имеющих бипирамидальный габитус, реже таблицеобразный. Как и рутил, он всегда содержит некоторое количество Fe.

Анатаз находится иногда в пустотах изверженных и чаще метаморфических пород и представляет собою продукт изменения титаносодержащих минералов. Встречается также в пегматитовых жилах и сухих трещинах. Иногда образует псевдоморфозы по сфену и ильмениту.

§ 96. Брукит — также сравнительно редкий минерал; встречается в виде отдельных пластинчатых кристаллов, в которых преобладающе развиты грани (100). Всегда содержит некоторое количество Fe. Встречается в тех же условиях, что и анатаз.

ПРИРОДНАЯ ZrO_2

§ 97. Аналог SiO_2 — двуокись циркония ZrO_2 известна в природном состоянии, но встречается сравнительно редко. Существуют две разновидности природной ZrO_2 — одна кристаллическая (бадделеит), другая — скрыто-кристаллическая (циркон-фавас).

Бадделеит (бразилит) по своему составу довольно точно отвечает формуле ZrO_2, однако всегда содержит некоторое количество (около 1%) примесей, в состав которых входят SiO_2, Fe_2O_3, CaO и др.

Кристаллизуется в моноклинной системе и иногда дает хорошо образованные тонкотаблитчатые кристаллы. Уд. вес 5,5—6; тв. 6—7; блеск жирный, стеклянный до металлического; цвет желтый, бурый, черный; черта белая, иногда буроватая. Лучепреломление очень сильное (Ng — 2,20; Nm — 2,19; Np — 2,13; $Ng - Np = 0{,}07$); отчетливый плеохроизм — зеленовато-желтый до бурого.

Циркон-фавас (цирконовая стеклянная голова) не вполне отвечает формуле ZrO_2, и химические анализы показывают значительные колебания в составе — количество ZrO_2 варьирует от 80,5 до 96,8%; в числе примесей обнаружены: SiO_2 (до 15%), TiO_2 (до 0,96%), Al_2O_3 (до 4%), Fe_2O_3 (до 9%) и др.

Циркон-фавас встречается в плотных массах, в желваках и волокнистых агрегатах. Уд. вес 4,8—5,5; тв. 7.

Бадделеит встречен в Бразилии среди нефелиновых сиенитов и представляет собой (по Гуссаку) продукт разрушения циркона ($ZrSiO_4$). Циркон-фавас находится в россыпях в Бразилии, откуда добывается для нужд промышленности (заменяя собою циркон).

ПРИРОДНАЯ MnO_2

§ 98. Марганец составляет несколько больше 0,1% по весу земной коры и, входя в состав определенных соединений, образует минералы, находится в состоянии рассеяния, а также входит во все живые организмы и природные воды.

В глубоких земных оболочках минералы, богатые Mn, редки. Большая часть марганца массивных пород связана с кремнием и встречается в мета- и ортосиликатах, изоморфно замещая в них другие двухвалентные металлы; трехвалентный марганец (Mn_2O_3), повидимому, редок, но иногда, вероятно, встречается (например в некоторых гранатах); двуокись марганца (MnO_2) в них никогда не встречается. Таким образом самая стойкая и характерная форма нахождения Mn в ювенильных минералах — это изоморфная примесь его соединений в двухвалентном состоянии.

Вадозные минералы марганца представляют совершенно иную картину. Соединения, богатые Mn, не только существуют, но они представляют самые стойкие формы его нахождения в биосфере. Нам известно много таких минералов, но особенно распространенным и самым стойким является двуокись марганца MnO_2. Она выделяется в двух формах — полианит MnO_2 и пиролюзит $MnO_2 \cdot aq$.

§ 99. Полианит — согласно химическим анализам, чрезвычайно близко отвечает формуле MnO_2; обычно он содержит небольшое количество (до 0,35%) Al_2O_3 и Fe_2O_3.

Кристаллизуется в квадратной системе и дает мелкие столбчатые кристаллы; нередко, в результате параллельного срастания очень мелких индивидуумов, дает образования ромбического облика. Обычно встречается в зернистых, шестоватых, волокнистых и плотных агрегатах. Уд. вес 4,8—5; тв. 6—7; сп. по (110) совершенная; блеск металлический; цвет стально-серый до черного; черта черная.

Чаще природная двуокись марганца встречается в виде пиролюзита.

§ 100. Пиролюзит по своему составу близко отвечает формуле MnO_2, однако он всегда содержит некоторое количество H_2O (до 5%), а также разнообразные примеси, содержащие CaO, BaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 и др. Пиролюзит не дает ясных кристаллических образований и встречается в землистых, сплошных и натечных массах, причем последние имеют иногда лучисто-шестоватое или волокнистое сложение; иногда образует псевдоморфозы по манганиту. Уд. вес 4,7—4,9; тв. для рыхлого 1—3 (мягок и марает руки), для плотных разностей до 5,5; блеск полуметаллический или матовый; цвет стально-серый до черного; черта черная.

§ 101. Нахождение и образование в природе. Изменение. Как указано было выше, в первичной форме Mn выделяется в виде изоморфной подмеси к силикатам и алюмосиликатам (соединения MnO и Mn_2O_3), а также в виде подмеси к некоторым сернистым соединениям, блеклым рудам и пр. При разрушении этих соединений Mn, в них заключающийся, выделяется в форме солей MnO_2 и, в конце концов, в форме MnO_2 (полная аналогия с SiO_2), так как MnO_2

является тем соединением марганца, в которое переходят в биосфере (вне гидросферы) все другие марганцевистые соединения.

Первичными продуктами скопления Mn на земной поверхности в среде, богатой H_2O и живыми организмами, являются образования, состоящие из гидратных соединений Mn и солей марганцеватистой кислоты, носящие название вадов и псиломеланов (см. ниже). Последние в условиях суши (вне водной среды) постепенно переходят в пиролюзит, который является наиболее устойчивым при умеренной влажности. В силу этого во всех залежах марганцевых руд, которые состоят из разнообразных марганцевых минералов, пиролюзит занимает верхние горизонты, нередко встречаясь в огромных количествах (Илефельд на Гарце, Чиатуры на Кавказе и др.).

Пиролюзит устойчив в биосфере вне водной среды, но, попадая в более глубокие части литосферы, он изменяется и дает ряд солей MnO; попадая в условия водной среды, он переходит обратно в вады.

ПРОСТЫЕ ГИДРАТЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ Al_2O_3

§ 102. Свободные гидраты глинозема образуются главным образом в биосфере и скопляются здесь иногда в довольно значительных количествах. Среди них устойчивы и известны: моногидрат $Al_2O_3 \cdot H_2O$ и тригидрат $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; двугидрат мало устойчив — при некоторых условиях его можно получить искусственно, но он быстро теряет одну частицу воды и переходит в моногидрат. Природные гидраты Al_2O_3 известны в кристаллическом состоянии и дают индивидуализированные тела, характеризующиеся определенным химическим составом и кристаллической структурой (диаспор, бёмит, кайзерит и гидраргиллит).

Однако чаще в природе встречаются коллоидные гидраты Al_2O_3, которые обычно входят в состав своеобразных тонкообломочных пород, носящих общее название бокситов.

§ 103. В таблице 4 приводятся химический состав и физические свойства кристаллических разностей гидратов Al_2O_3.

Таблица 4

Название	Химический состав	Кристаллическая система	Уд. вес	Тв.	Показатель преломления	Сила двупреломлен.
Диаспор	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ромбическая	3,3—3,5	6—7	*Ng* 1,750 *Nm* 1,722 *Np* 1,702	0,048
Бёмит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ромбическая	—	—	*Ng* 1,560 *Np* 1,535	0,025
Кайзерит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Моноклинная	3—3,85	5—6	*Ng* 1,74 *Np* 1,68	0,060
Гидраргиллит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Моноклинная	2,3—2,4	2,5—3	*Ng* 1,589 *Np* 1,567	0,022

Диаспор является наиболее обычным природным моногидратом глинозема. Химический состав диаспора иногда почти точно отвечает его теоретической формуле $Al_2O_2(OH)_2$, однако в большинстве случаев в нем обнаруживается наличие Fe_2O_3 (до 6,6%), которая изоморфно замещает Al_2O_3; известен случай нахождения в диаспоре значительного количества Mn_2O_3 (4,32% — мангандиаспор). При изучении условий дегидратации диаспора установлено, что он теряет воду при 510°; на кривой нагревания при этой температуре получается остановка, характеризующая эндотермическую реакцию.

Диаспор нередко является в форме ясно образованных кристаллов, имеющих вид широких столбиков или таблиц, что зависит от преобладающего развития граней второго пинакоида (010); чаще он образует сплошные массы пластинчатого или тонкоскорлуповатого сложения. Спайность совершенная по (010); цвет разнообразен, чаще от белого до желтовато-бурого (от Fe_2O_3); блеск стеклянный, на спайных плоскостях перламутровый; окрашенные разности обнаруживают ясный плеохроизм.

Диаспор образуется в результате распадения других соединений, содержащих Al, причем процесс этот протекает при низких, сравнительно, температурах. Он входит в состав бокситов (см. ниже). Корунд в последние фазы гидротермального процесса (и, может быть, под влиянием процессов выветривания) довольно медленно переходит в диаспор; с течением времени этим путем образуются иногда довольно значительные количества диаспора (например окр. Мраморского завода на Урале, дер. Косой Брод).

Бёмит. В 1925 г. Бэм обнаружил в бокситах минерал, аналогичный по химическому составу диаспору, но отличный от последнего по кристаллической структуре. Бёмит кристаллизуется также в ромбической системе, но имеет иные кристаллические формы и оптические свойства. Рентгенограмма бёмита отличается от рентгенограммы диаспора [аналогична разновидности гетита — лепидокрокиту — $Fe_2O_2(OH)_2$].

Кайзерит кристаллизуется в моноклинной системе и представляет собою полиморфную разность $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Вальтер, 1922 г.). Он является продуктом изменения корунда (Уругвай). Повидимому, идентичное образование описано Петрушкевичем (1926 г.) под именем танатарита; встречен в жилках среди хромистого железняка в Казахстане.

Гидраргиллит (гиббсит) представляет собою тригидрат глинозема и отвечает формуле $Al_2(OH)_6$. Химические анализы гидраргиллита очень часто обнаруживают почти полное совпадение с его теоретической формулой, однако иногда в нем находится некоторое количество Fe_2O_3 (до 2%). При прокаливании гидраргиллит теряет воду в два этапа — первые две частицы выделяются при 202—296° и третья частица, как и в диаспоре, при 510°; поэтому на кривой нагревания гидраргиллита получаются две остановки — первая, так называемая *«гидраргиллитовая»*, при 202—296°, и вторая, так называемая *«диаспоровая»*, при 510°.

Гидраргиллит кристаллизуется в моноклинной системе и дает мел-

кие шестигранные таблички, на которых развиты формы (001), (110) и (010). Гидраргиллит встречается также в шаровидных формах, имеющих лучисто-листоватое сложение, в зернисто-чешуйчатых агрегатах, а также в сталактитовых и натечных образованиях. Спайность по (001) весьма совершенная; часто бесцветен, но иногда слабо окрашен в зеленоватый, голубоватый, красноватый цвет; блеск стеклянный, на гранях (001) — перламутровый; оптические свойства неустойчивы — и ориентировка эллипсоида и оптические константы резко меняются с изменением температуры.

Гидраргиллит образуется в природе в условиях, близких к тем, при каких образуется диаспор, и вместе с последним находится в бокситах. Месторождения, в которых гидраргиллит встречается в более или менее крупных кристаллических выделениях, немногочисленны; он известен в контактовых месторождениях Назямских и Шишинских гор на Урале и в Ильменских горах; его образование приурочено, видимо, к последним, более холодным фазам гидротермального процесса.

§ 104. Как было указано выше, гидраты Al_2O_3 встречаются в природе чаще не в виде индивидуализированных окристаллизованных минералов, описанных выше, а *в виде коллоидных образований («алюмогели»)*, входящих в состав своеобразных пород, по внешнему виду похожих часто на обыкновенную глину. Можно наметить несколько типов таких пород, различных как по своему характеру, так, отчасти, и по способу образования.

Боксит. Долгое время существовало мнение, что боксит представляет собою определенный минерал, отвечающий составу двугидрата глинозема ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Однако в настоящее время, после тщательного изучения бокситов из разных месторождений, является установленным и общепринятым, что боксит представляет собою горную породу своеобразную по структуре и непостоянную по составу. Химические анализы бокситов показывают, что они состоят главным образом из Al_2O_3, Fe_2O_3 и H_2O, к которым всегда присоединяются TiO_2 и SiO_2 (содержание последнего колеблется в широких пределах); в меньшем количестве присутствуют CaO, MnO, MgO, а также в ничтожном количестве K_2O и Na_2O. Ниже приводятся колебания главных составных частей бокситов из известных месторождений.

Al_2O_3	67,3 —41,1%
SiO_2	26,7 — 0,9
Fe_2O_3	27,13— 0,3
TiO_2	8,5 — 0,5
H_2O	30,5 — 8,3

Структура бокситов весьма своеобразна — они представляют собою очень тонкодисперсные породы, отдельные частицы главной массы которых *не превышают размеров физических коллоидов*. Такая структура бокситов весьма затрудняла их минералогическое исследование, и только применение методов термического анализа, коллоидной химии и рентгенометрии позволило понять их природу. Типичные бокситы представляют собою физическую смесь коллоидных Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2

и TiO_2 с абсорбированной в различных количествах водой; алюминий и железо находятся здесь в виде коллоидальных гидроокисей, причем Al_2O_3 встречается в виде как моногидрата, так и тригидрата; кремний, вероятно, находится как в форме кварца и свободного силикогеля, так и в форме комплексного алюмокремневого гидрата общей формулы $pAl_2O_3 \cdot qSiO_2 \cdot nH_2O$. Среди основной массы такого состава и характера в бокситах находятся в бо́льшем или меньшем количестве более крупные окристаллизованные выделения различных минералов, среди которых обычно наблюдаются кварц, каолин, гидраргиллит, бёмит, диаспор, гетит, рутил и анатаз; эти минералы являются или остаточными от материнской породы, из которой образовался боксит, или более поздними включениями, или новообразованиями в самом боксите. Количество этих минералов варьирует в очень широких пределах, и некоторые «бокситы» представляют собою, по существу, типичные каолиновые глины, лишь несколько обогащенные коллоидным гидратом глинозема.

Боксит представляет собою плотные или пористые глиноподобные массы красного, фиолетового или, редко, белого цвета.

Латерит. Этим именем называют поверхностные образования, имеющие широкое распространение в тропических странах всех частей света и по своему химическому составу и характеру близкие к бокситам. Латериты, как и бокситы, в главной своей массе представляют физическую смесь коллоидных гидратов Al_2O_3 и Fe_2O_3, причем соотношение между этими *«латеритными составляющими»* (Фермор) колеблется в весьма широких пределах; необходимо отметить, что в латеритах обычно преобладает тригидратная форма Al_2O_3. Кроме того в латеритах находится в различных количествах Mn, Si, Ti и ряд других, более редких элементов. Переотложенные и уплотненные латериты представляют собою типичные бокситы.

Terra rossa (красная земля) представляет собою образование, приуроченное к карстовым областям. На поверхности или в карстовых полостях скопляется иногда тонкодисперсная масса, по своему составу и характеру близкая к бокситам и латеритам. Terra rossa также содержит свободные гидраты Al_2O_3 и Fe_2O_3, но в ней обычно весьма значительно содержание SiO_2.

§ 105. Образование и нахождение в природе. Способы образования и накопления свободных гидратов глинозема в бокситах, латеритах и terra rossa могут быть весьма разнообразны, и имеется целый ряд теорий по этому поводу. Единообразия в мнениях по этому вопросу не существует, и во многих случаях для объяснения происхождения одного и того же месторождения различными исследователями предлагаются различные, часто взаимноисключающие теории. Во всяком случае, огромное большинство процессов, в результате которых происходит образование свободных гидратов глинозема, приурочено к верхней зоне земной коры и, быть может, главным образом к земной поверхности.

Можно наметить следующие типы образования свободных гидратов Al_2O_3 в земной коре:

1) выделение из термальных растворов;

2) разложение алюмосиликатов растворами, содержащими H_2SO_4 и HNO_3;

3) поверхностное выветривание пород, содержащих алюмосиликаты;

4) разложение алюмосиликатов под влиянием жизнедеятельности организмов.

1. *Термальные воды* могут содержать в растворе соли алюминия (хлористые, сернокислые), из которых при взаимодействии с известняками выделяются гидраты Al_2O_3. Этим путем, несомненно, может происходить образование гидратов Al_2O_3 (например гидраргиллита в контактовых месторождениях), но вряд ли вероятны крупные скопления их в виде боксита (хотя некоторые авторы прежде именно так и объясняли образование бокситов некоторых месторождений Франции).

2. *Серная кислота,* действуя на некоторые алюмосиликаты, а также на каолин (минерал состава $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$), почти всегда находящийся в глинах, частично разлагает их с образованием сернокислого алюминия. Наличие серной кислоты в растворах, циркулирующих в верхних слоях земной коры, весьма обычно, так как она постоянно образуется при разрушении пирита в зоне выветривания. Такие сернокислые растворы, протекая через глинистые слои, частично разлагают находящийся в них каолин и выносят сернокислый алюминий, который при встрече со щелочными растворами или известняками выделяет свободный гидрат Al_2O_3, причем образующийся при этом гипс выносится водами. Этим путем может происходить накопление свободных гидратов Al_2O_3 и образование пород типа боксита. Примером такого образования боксита может служить Журавлинское месторождение на Урале, где обнаружено совместное нахождение каолина, боксита и алунита $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2(OH)_6]$. Совершенно аналогично может действовать азотная кислота, находящаяся при некоторых условиях в растворах, циркулирующих вблизи земной поверхности.

Некоторые исследователи пытаются объяснить образование таким сернокислым способом многих крупных месторождений боксита (например в Тихвинском районе Ленинградской обл.), но большинство отрицает это и полагает, что крупные скопления боксита образуются главным образом в результате поверхностного выветривания пород, содержащих алюмосиликаты.

3. *Поверхностное выветривание* пород, содержащих алюмосиликаты, в влажном теплом климате тропических и субтропических стран ведет к образованию латерита — почвы, богатой Al и Fe и бедной Si. Выветривание алюмосиликатов в умеренных климатических зонах ведет к образованию комплексных алюмокремневых гидратов (каолина, аллофана и пр.); при распаде их в кислой среде происходит вынос полуторных окислов и накопление SiO_2, что мы и видим при образовании подзолистых почв более холодных климатических зон. В жарких странах *при латеритном выветривании,* которое протекает в *щелочной среде,* идет обратный процесс — накопляются гидраты полуторных окислов и выносится SiO_2. Процесс латеритизации имеет широкое региональное распространение, и этим путем на земной поверхности ско-

пляется огромное количество свободных гидратов глинозема. Подобные скопления могут быть встречены на месте их образования — так называемые *первичные месторождения* боксита (Арканзас США, Индия, Африка, Британская Гвиана). В результате воздействия различных геологических агентов (ветер, вода, ледники) эти скопления могут быть разрушены, перенесены и переотложены, причем образуются так называемые *вторичные месторождения* бокситов (в Тихвинском районе Ленинградской обл., в южной Франции).

4. *Роль микроорганизмов* в процессах разрушения алюмосиликатов и образования свободных гидратов Al_2O_3 мало изучена, но является совершенно несомненной. Распад каолинового ядра на его составные части — SiO_2 (или его гидраты) и гидраты Al_2O_3 — вряд ли является простым химическим процессом, протекающим под влиянием агентов атмосферы, и является скорее процессом биохимическим, идущим под влиянием жизнедеятельности организмов. Кроме того, в связи с жизнедеятельностью организмов, в некоторых озерах в жарком климате может происходить отложение гидратов Al_2O_3 в форме «бобовой руды», аналогично отложению гидратов Fe_2O_3.

Гидраты Al_2O_3 *устойчивы только на земной поверхности.* Попадая в более глубокие слои литосферы, они приобретают сильно выраженные кислотные функции и дают ряд солей или, соединяясь с SiO_2, переходят в алюмосиликаты.

Боксит является в настоящее время весьма важной рудой на алюминий. В СССР, кроме Тихвинского района, боксит обнаружен в ряде районов восточного склона Урала, в Казахстане, Туркестанском хребете, в Салаирском и Ангарском районах.

ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ Fe_2O_3

§ 106. Гидраты окиси железа широко распространены в поверхностных оболочках земной коры и местами скопляются в значительных количествах. Общее содержание воды в природных гидратах Fe_2O_3 оказывается очень непостоянным и колеблется в широких пределах — от 4% до 26%. Поэтому, прежде считали, что в природных условиях существует целый ряд гидратов Fe_2O_3, отличающихся друг от друга по содержанию конституционной воды, которые принимали за самостоятельные минеральные виды и которым присваивали особые названия. Принимая, что гидраты эти являются производными не Fe_2O_3, а $(Fe_2O_3)^2$ или даже $(Fe_2O_3)^3$, т. е., что окись железа является телом полимерным, считали существующими следующие самостоятельные минералы:

Турьит	—$Fe_4O_5(OH)_2$	5,33%	H_2O
Гётит	—$Fe_4O_4(OH)_4$	10,13%	»
Гидрогётит	—$Fe_6O_5(OH)_8$	13,04%	»
Лимонит	—$Fe_4O_3(OH)_6$	14,4%	»
Ксантосидерит	—$Fe_4O_2(OH)_8$	18,4%	»
Лимнит	—$Fe_4(OH)_{12}$	25,2%	»

Однако детальное изучение природных гидратов Fe_2O_3, произведенное с помощью термического (кривые нагревания и кривые обезвоживания) и рентгенометрического анализа, не подтвердило этого и показало, что в природе устойчив и существует лишь один гидрат Fe_2O_3, содержащий *одну частицу конституционной воды*, т. е. моногидрат состава $Fe_2O_2(OH)_2$, дающий на кривых обезвоживания и нагревания резкую остановку около 250°. Такой гидрат имеет довольно постоянный химический состав, обладает определенной кристаллической структурой и встречается иногда в ясно выраженных кристаллах (гётит, лепидокрокит).

Все остальные вышеперечисленные гидраты Fe_2O_3 *не являются соединениями определенного состава*, и характер воды, находящейся в них, не одинаков. Кроме воды конституционной, они содержат воду растворенную и гигроскопическую; являясь во многих случаях коллоидами, они способны абсорбировать как значительное количество воды, так и целый ряд других веществ. Поэтому вся группа этих тел, являющихся веществами переменного состава, не может быть подразделена на отдельные минералы и описывается под общим названием *бурого железняка*.

§ 107. Гётит (игольчатая железная руда). Как указано выше, гётит представляет собою моногидрат Fe_2O_3 и отвечает формуле $Fe_2O_2(OH)_2$. Химические анализы его иногда довольно близко совпадают с теоретическим составом; однако нередко в нем обнаруживается наличие Mn_2O_3 (до 4%), которая, видимо, изоморфно замещает Fe_2O_3, а также некоторых примесей, содержащих SiO_2 (до 3%).

Гётит кристаллизуется в ромбической системе и нередко дает мелкие кристаллы, имеющие вид столбиков, тонких игл или волосков, а также таблиц или пластинок [при преобладающем развитии (010)]; встречается также в шестоватых, волокнистых и чешуйчатых агрегатах, иногда образует натечные формы, реже зернистые и плотные массы. Рентгенометрически в нем установлена структура, аналогичная структуре диаспора. Уд. вес 3,8—4,2; тв. 5—5,5; спайность по (010) совершенная; блеск алмазный до металлического; цвет желтовато-красновато-черновато-бурый; черта желто-бурая.

Гётит образуется главным образом из горячих и холодных водных растворов. Встречается в пустотах эффузивных пород, в аметистовых жеодах, в кварцевых и баритовых жилах; нередок в виде включений в других минералах (карналлит, кварц и др.). Входит в состав бурых железняков.

Лепидокрокит (рубиновая слюдка) представляет собою полиморфную разность моногидрата Fe_2O_3. Кристаллизуется, как и гётит, в ромбической системе, но отличается от последнего по формам и оптическим свойствам; дает рентгенограмму, отличную от гётита, но аналогичную бёмиту.

§ 108. Бурый железняк (лимонит). Бурые железняки никогда не являются окристаллизованными и *под этим именем объединяются все скрытокристаллические и коллоидальные природные гидраты* Fe_2O_3. Состав их чрезвычайно изменчив как по содержанию в них воды, так и по содержанию других соединений.

Количество воды в бурых железняках варьирует в широких пределах, и термическое исследование показало, что в них может содержаться вода двух типов. Часть воды выделяется при определенной температуре, и на кривых нагревания и обезвоживания около 250° получается остановка; эта вода несомненно *является водой конституционной* — она входит в состав соединения в определенных кратных отношениях с Fe_2O_3, образуя моногидрат $Fe_2O_2(OH)_2$, и, при распаде его, выделяется с эндотермическим эффектом. Другая часть воды выделяется, не давая остановок на кривых нагревания и обезвоживания, и количество ее варьирует от образца к образцу; такая вода должна считаться, поэтому, водой не конституционной, а растворенной. В зависимости от содержания воды в бурых железняках, их иногда разделяют следующим образом: в случае малого содержания воды (менее 10%) считают, что имеется твердый раствор вода-гематит, и такое образование называют гидрогематитом; в случае значительного содержания воды (более 10%) считают, что имеется твердый раствор водагетит, и такое образование называют гидрогётитом. Рентгенометрические исследования бурых железняков подтверждают такое представление — гидрогематиты дают рентгенограмму гематита, а гидрогетиты — рентгенограмму гётита. Обычно бурые железняки представляют собою смесь всех этих продуктов и содержат гидрогематит, гётит и гидрогётит; *находясь иногда в коллоидном состоянии,* они содержат также абсорбированную воду.

Бурые железняки обычно содержат значительное количество разнообразных подмесей, среди которых можно указать:

1. Подмеси гидратов SiO_2, Al_2O_3, Mn_2O_3. Повидимому, мы имеем здесь тонкие механические смеси, хотя весьма вероятно предположение, что часть Al_2O_3 и Mn_2O_3 изоморфно замещают Fe_2O_3.

2. Подмеси некоторых феррисиликатов (повидимому, нонтронита, шамозита и др.), органических соединений Fe (гуминовокислые соединения), фосфорнокислых соединений Fe и др.

3. Кроме того в бурых железняках мы постоянно встречаемся с тонкими механическими подмесями самых разнообразных веществ, в среде которых выделяются гидраты Fe_2O_3, — с глинами, песками, углекислыми солями и пр. Количество последних иногда может быть весьма значительно, и мы имеем все переходы от бурых железняков к образованиям этого типа.

Бурые железняки, никогда не встречаются в кристаллах, а образуют сплошные и землистые массы, желваки и конкреции, натечные гроздевидные и сталактитовые формы, стеклянные головы. Уд. вес колеблется от 3,3 до 4; тв. весьма различна (от 1 до 5,5); цвет коричнево-черно-красновато- и желто-бурый до охряно-желтого; черта желто-бурая или красно-бурая (у гидрогематитов). В зависимости от формы выделения и отчасти от химического состава и способа образования, среди бурых железняков выделяют многочисленные разновидности, которым дают особые наименования.

§ 109. Нахождение и образование в природе. Изменение. Гидраты Fe_2O_3 свойственны исключительно поверхностным оболочкам земной коры, где они встречаются нередко в огромных количе-

ствах в виде бурого железняка (лимонита). Лимонит, хотя и кажется очень распространенным, в действительности, в общей массе земной коры не составляет и 0,002%. Его совсем нет в массивных горных породах, он не част в метаморфических породах и встречается лишь в верхних частях сланцев и песчаников.

Бурые железняки образуются в верхних частях земной коры разными способами, среди которых можно наметить следующие типы:

1) распадение на земной поверхности всех соединений, содержащих железо;

2) образование на земной поверхности гидратов Fe_2O_3 в связи с жизнедеятельностью организмов;

3) непосредственное выделение гидратов Fe_2O_3 из водных растворов горячих и холодных.

1. Гидраты Fe_2O_3 представляют собою ту форму, в которую на земной поверхности *под влиянием выветривания* переходит железо, содержащееся во всех других соединениях. Среди соединений Fe, продуктом распада которых на земной поверхности является лимонит, можно отметить следующие:

a) Силикаты Fe. К этому типу месторождений лимонита относятся некоторые залежи его в Германии (Фогельсберг и др.), образовавшиеся вследствие разрушения базальтов и базальтических туфов. Сюда же должно быть отнесено отложение так называемых латеритов, поверхностных образований (частью почв), происшедших путем разрушения гнейсов, гранитов и т. п. пород в областях тропической и субтропической. Обыкновенно в латеритах мы имеем тесную связь гидратов Al_2O_3 и гидратов Fe_2O_3. При этом поверхностном разрушении гидраты Fe_2O_3 собираются нередко в форме конкреций, иногда слоями в нижних горизонтах латеритов. Часть их постоянно отлагается в озерах и у морских берегов — озера Суматры, берега Гвинейского залива и пр. Особенно распространены лимониты, генезис которых связан с продуктами разрушения феррисиликатов, образующихся в осадочных породах. Таковы лимониты, происшедшие путем разложения шамозита (Эльзас) или главконита (восточный Техас, средняя полоса Европейской части СССР, Урал и др.).

b) Сернистые соединения железа, главным образом FeS_2. При окислении железосодержащих сульфидов и особенно серного колчедана образуются гидраты Fe_2O_3; нередко при этом получаются псевдоморфозы бурого железняка по пириту. В небольших количествах эти образования встречаются всюду, но иногда, например в поверхностных зонах сульфидных месторождений, образуются довольно значительные скопления бурого железняка (так называемая *железная шляпа*).

c) Известняки, содержащие $FeCO_3$. Процесс, происходящий при этом, заключается в том, что $FeCO_3$, окисляясь в присутствии воды, разлагается и выделяет гидраты Fe_2O_3, а известняк, в котором сосредоточены были отложения $FeCO_3$, растворяется и уносится водами. Из огромных толщ известняков этим путем образуются остаточные гнезда нерастворимых соединений, главным образом лимонита. Подобное происхождение приписывают многим рудам Европейской

части СССР (Горьковский край, Воронежская обл., Донецкий бассейн и т. д.).

d) Магнитный железняк ($FeO \cdot Fe_2O_3$) и гематит в верхних частях своих месторождений дают местами значительные скопления лимонита. Подобное изменение магнитного железняка, повидимому, тесно связано с климатическими условиями, так как, например, переход магнитного железняка в лимонит в странах полярных не наблюдается.

2. Образование природных гидратов Fe_2O_3 *в связи с жизнедеятельностью микроорганизмов* в настоящее время является совершенно несомненным. Экспериментально установлено, что существует группа бактерий (так называемых *железобактерий*), которые могут жить только в среде, содержащей растворы солей железа; разлагая эти соли в связи со своими жизненными процессами, они выделяют свободные гидраты Fe_2O_3 в формах, весьма сходных с природными образованиями. Наличие таких бактерий установлено почти во всех водах, содержащих в растворе соли Fe.

В природе эти процессы идут всюду, где в растворах скопляются продукты разрушения железных соединений (в результате выветривания окружающих пород) и веществ органического происхождения. В результате местами при этом скопляются значительные количества гидратов Fe_2O_3; так, на дне озер и болот, питающихся водами, богатыми солями железа, постоянно идет отложение значительных масс такой железной руды. Среди них различают: *дерновые руды* (вся болотная область средней Европы, средние и северные районы Европейской части СССР), *озерные руды* (Карелия, Финляндия, Швеция), *бобовые руды* (состоят из отдельных конкреций, похожих на бобы). Эти бобовые руды часто выпадают при особых условиях в мелководных морских бассейнах и представляют тип *морских бурых железняков*. В некоторые геологические эпохи, например в миоцене и олигоцене, происходило мощное образование таких морских руд (Керченский полуостров, некоторые другие районы юга СССР).

3. В природе имеет место также *непосредственное выделение гидратов Fe_2O_3 из водных растворов* горячих и холодных. Растворы различных растворимых солей железа (кислого карбоната, сульфата, солей органических и других кислот) образуются при разрушении пиритов и других соединений, содержащих Fe, и из них при некоторых условиях выделяются гидраты Fe_2O_3. Есть источники, выделяющие гидраты окиси железа (например, около Анаконды в Ментоне); здесь на месте выхода горячих ключей выделяются конусы лимонита, и метасоматически травертин переходит в лимонит (по Унду); Л. Л. Иванов наблюдал аналогичные конусы на Челекене и т. д. Этим путем гидраты Fe_2O_3 очень часто выделяются в жилах (месторождения в древних песчаниках Вестфалии, Пруссии, Шварцвальда и пр.), в прожилках (очень распространены прожилки лимонита в известняках и т. п.) и пр.

Кроме того, есть основания думать, что часть бурого железняка, скопившегося на дне крупных водных бассейнов, могла образоваться без участия микроорганизмов, а путем непосредственного выпадения из раствора.

Многочисленные и разнообразные проявления растворения и вторичного выделения гидратов Fe_2O_3 (конкреции, сталактиты и пр.) мы наблюдаем в каждом месторождении бурых железняков.

В биосфере гидраты Fe_2O_3 отличаются устойчивостью. Выведенные из непосредственного соприкосновения с атмосферой и гидросферой, они теряют воду и переходят в безводные окислы Fe (красный железняк и др.). Вследствие этого мы их никогда не находим в глубоких зонах метаморфических горных пород. Под влиянием давления и при более высоких температурах гидраты Fe_2O_3 распадаются с выделением воды или переходят в иные какие-нибудь более сложные тела, например феррисиликаты.

Бурые железняки представляют собою довольно обычную хорошую железную руду; мировые запасы их определяются тысячами миллионов тонн.

ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ SiO_2

§ 110. Кремнезем при соединении с водою образует ряд гидратов, которые являются его кислотами. Нормальный гидрат кремнезема $SiO_2 \cdot 2H_2O$ (ортокремневая кислота с содержанием 37,37% H_2O) не является устойчивым — он быстро теряет частицу воды и переходит в гидрат $SiO_2 \cdot H_2O$ (метакремневая кислота с содержанием 22,98% H_2O). Нормальные кремневые кислоты могут быть получены искусственно несколькими способами; наиболее простым является действие кислот на соответствующие силикаты, причем происходит следующая реакция: $Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$. Образующаяся кремневая кислота при некоторых условиях может остаться в растворе в коллоидальной форме в виде гидрозоля или выпадает из раствора в виде гидрогеля. Коллоидальный раствор кремневой кислоты мало устойчив и легко распадается на воду и гель кремневой кислоты. Последний легко теряет воду и в конечном итоге переходит в безводный кремнезем.

В природных условиях нормальные гидраты SiO_2 неустойчивы и неизвестны. Однако SiO_2 способен давать на земной поверхности целый ряд бедных (OH) гидратов, которые объединяются под общим именем о п а л о в.

§ 111. Химический состав. Химический состав группы опалов довольно разнообразен и до сего времени не поддается точному определению. Количество всей воды, определяемой при анализах, в опалах колеблется в широких пределах, а именно от 0,4 до 21% и даже более; кроме того в них почти всегда обнаруживается наличие примесей, в состав которых входят: MgO, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, реже FeO, Na_2O и K_2O.

Характерной особенностью природных гидратов SiO_2 (*гр. опалов*) является:

1. Бедность их конституционной водою — они являются гидратами общей формулы:

$$Si_nO_{2n-1}(OH)_2 \quad (\text{где } n > 1).$$

2. Двухосновность всех без исключения природных опалов, так как все они *содержат два гидроксильных остатка* (или одну частицу воды).

Таким образом опалы можно рассматривать как производные метакремневой кислоты, присоединившей несколько частиц SiO_2.

§ 112. В дальнейшем мы будем часто пользоваться *структурными формулами* различных соединений Si, т. е. схемами, показывающими предполагаемое расположение атомов в молекуле — структуру ее. При этом необходимо сделать оговорку. Дело в том, что все эти структурные формулы (это одинаково относится и к структурным формулам органических соединений) *представляют собою только схемы, символы* для более удобного, образного и более краткого выражения различных химических функций того или иного соединения. Пользование структурными формулами является очень удобным *методом работы,* так как они позволяют сжато и кратко фиксировать при помощи графического изображения многие химические свойства данного соединения, представляя их, таким образом, нашему взору сразу во всех подробностях. Благодаря этому мы можем легче *предвидеть некоторые свойства* данного соединения. Но этим исчерпывается все их значение, и говорить о структурных формулах, как о схемах, передающих *реальное расположение атомов* в частице того или иного соединения, конечно, *не представляется возможным.*

Если взять формулу SiO_2, то мы можем выразить ее следующим образом:

$$O = Si = O,$$

т. е. Si связан с каждым O двумя единицами сродства («двойная связь»), так как Si является четырехвалентным элементом.

Если взять метакремневую кислоту $SiO(OH)_2$, то строение ее мы можем проще всего выразить так:

$$O = Si \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

т. е. один атом кислорода SiO_2 замещен двумя гидроксильными группами.

Для ортокремневой кислоты $Si(OH)_4$ будем иметь:

$$\begin{matrix} HO & & OH \\ & Si & \\ HO & & OH \end{matrix}$$

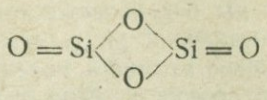
Необходимо заметить, что многое заставляет приписывать кремнезему полимерность его частицы, т. е. приписывать ему формулу $(SiO_2)^n$, где n очень велико [1]).

Очевидно, число соответственных производных $(SiO_2)^n$ — полимерных кремневых кислот — будет чрезвычайно велико, что и подтвер-

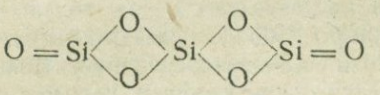
---

[1]) Мысль эта была развита Д. И. Менделеевым. На полимерность частицы SiO_2 указывают многие явления — реакция органических соединений Si, состав природных гидратов кремнезема [производные $(SiO_2)^n$], большой удельный вес кремневого ангидрида по сравнению с аналогом CO_2 и пр.

ждается разнообразием химического состава опалов (различное процентное содержание H_2O). Если в формуле $(SiO_2)^n$ $n = 1$, то мы имеем частицу SiO_2 с ее производными орто- и метакремневой кислотами. Если $n = 2$, то мы имеем частицу $(SiO_2)^2$, строение которой можно выразить так:



При $n = 3$ имеем частицу $(SiO_2)^3$ и структурную формулу:



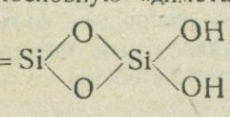
и т. д.

Следовательно производными таких полимеров будут *полимерные кремневые кислоты:*

для $(SiO_2)^2$ — $Si_2O_3(OH)_2$; $Si_2O_2(OH)_4$ и т. д.;

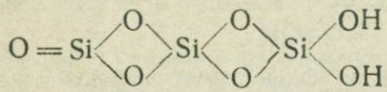
для $(SiO_2)^3$ — $Si_3O_5(OH)_2$; $Si_3O_4(OH)_4$ и т. д.

Природные гидраты $(SiO_2)^n$ — опалы, являясь очень бедными водой, представляют собою, как было уже сказано, двухосновные кислоты. Структурные формулы таких двухосновных кислот легко получить из структурных формул соответственных ангидридов, стоит только атом кислорода заменить двумя гидроксильными группами. Так например $(SiO_2)^2$, структурная формула которого была приведена выше, дает следующую двухосновную «диметакремневую» кислоту:



или $Si_2O_{4-1}(OH)_2$ [1])

Для $(SiO_2)^3$ будем иметь соответственно «триметакремневую» кислоту:



или $Si_3O_{6-1}(OH)_2$ [2])

Следовательно для $(SiO_2)^n$ будем иметь: $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$. Эта формула и будет выражать собою состав главной части опалов, как природных двухосновных поликремневых кислот [3]).

§ 113. Все эти соединения способны очень легко переходить одно в другое, т. е. как бы уплотнять частицу, выделяя воду [4]), причем в природе главным образом идет реакция медленного перехода их в халцедон и, наконец, в кварц. Благодаря легкому переходу опалов

---

[1]) Искусственно получен Машке. Находится в скелете некоторых губок, в некоторых гейзеритах.

[2]) Получен Довери и Фреми. Соответствует некоторым анализам природных продуктов.

[3]) Соли их называются «косиликатами» (Грем).

[4]) Нормальный гидрат $Si(OH)_4$, содержащий 37,37% H_2O, при высушивании теряет воду и постепенно переходит в целый ряд гидратов, все более и более бедных водой.

одного в другой, очень мало опалов с точно установленной формулой; вероятно, наиболее резко обособленным является гиалит $Si_{10}O_{19}(OH)_2$, с уд. весом 2,15—2,18.

Изучение дегидратации опалов, производившееся многими исследователями, показало, что характер воды, находящейся в опалах, далеко не одинаков, и опалы отдают воду при весьма различных условиях — часть воды выделяется при обыкновенной температуре в эксикаторе над H_2SO_4, остальная — только при нагревании. Вода, выделяющаяся при нагревании, также обладает различным характером и выделяется при различных температурах — часть воды выделяется при температуре до 100°, часть — от 100 до 250° и часть — от 250 до 800°. Обратно, в присутствии воды многие опалы переходят в разности, более богатые водой. Так например гидрофаны — непрозрачные опалы, будучи положены в воду, становятся прозрачными вследствие впитывания воды, причем это не просто механическое поглощение воды, так как после поглощения показатель преломления гидрофана увеличивается (показатель преломления воды ниже показателя преломления гидрофана); то же самое наблюдается для трепелов, впитывающих воду во влажном воздухе, и т. д. Все это показывает, что опалы содержат не только конституционную воду, но и воду иного характера, и что для опалов необходимо принять более сложную формулу:

$$Si_nO_{2n-1}(OH)_2 \cdot mH_2O \cdot pAq,$$

т. е. в опалах мы должны различать три, а вернее, четыре различных воды. Водородные атомы каждой из этих составных частей резко отличны.

Водородные атомы первой составной части $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$ — главная составная часть опалов — способны замещаться металлом (Ca, Mg, Fe, Na, K), причем образуются очень богатые кремнеземом кислые соли, так называемые «косиликаты», вещества чрезвычайно схожие по внешнему виду с опалами; в природе мы встречаем эти соединения (обыкновенно не стойкие) главным образом в смеси с опалами (так называемые полуопалы). Вода эта выделяется при наиболее высокой температуре и *представляет собою воду конституционную.*

Характер воды второй составной части опалов совершенно иной.

Температура	Приблизительно отвечает формуле	Содержание H_2O (в %)
Высушенный на воздухе	$SiO_2 \cdot H_2O$	22
30°	$3SiO_2 \cdot 2H_2O$	16,65
100°	$2SiO_2 \cdot H_2O$	13,60
200°	$5SiO_2 \cdot H_2O$	9,49
250°	$8SiO_2 \cdot H_2O$	5,66
300°	$9SiO_2 \cdot H_2O$	3,40

При слабокрасном калении (около 525°) гидрат кремнезема теряет всю воду и переходит в ангидрид $(SiO_2)^n$.

Часть этой воды выделяется при нагревании скачками, водород ее не способен замещаться металлом, коэфициент *m* для определенных опалов является *вполне определенным* (целым) числом. Следовательно все указывает на то, что мы здесь имеем дело с *водою кристаллизационною.*

Наконец, вода третьей составной части опалов имеет особый, совершенно своеобразный характер воды растворенной, так называемой *цеолитной.* Связь этой воды с опалом очень непрочна, она выделяется при более низких температурах и количество ее зависит от упругости паров окружающего пространства. Вместо этой воды опалы могут впитывать различные другие посторонние вещества. Многие опалы (например гидрофаны и т. п.) способны поглощать органические вещества (например фуксин) и окрашиваться подобно тканям и пористым телам. Этим путем они поглощают, повидимому, и в природе много посторонних веществ, вследствие чего являются непрозрачными и нередко окрашенными.

Необходимо отметить, что для опалов нельзя с точностью отличить воду цеолитного характера от воды гигроскопической, так как опалы нередко являются скрытокристаллическими телами, многие разности их аморфны. Эти аморфные разности являются довольно *типичными коллоидами*, твердыми гелями и дают в природе переходы к своеобразным полужидким массам — *студням*, а от последних есть все переходы к *водным коллоидальным растворам* — гидрозолям. Все эти коллоидальные тела мало устойчивы, дают переходы один в другой, но, несомненно, характер их воды отличается от характера воды рассмотренных кристаллических разностей этих тел.

§ 114. Физические свойства. Обыкновенно все опалы считаются веществами аморфными, свойства которых по всем направлениям одинаковы. Однако такой взгляд не отвечает действительности и может относиться только к части природных опалов. Очевидно, трудно наблюдать кристаллическое строение этих тел, представляющих собою, как мы видели, сложную подвижную систему химических равновесий. Но все же иногда можно встретить опалы довольно постоянного состава, как бы более устойчивые их разности. Такие опалы обладают ясным кристаллическим строением. Мы имеем здесь тела двух кристаллических систем: с одной стороны, тела, обнаруживающие оптическую двуосность — например *гиалит*[1]) $Si_{10}O_{19}(OH)_2$, с другой стороны, тела, принадлежащие к кубической системе. Эти последние известны в форме ясно выраженных кристаллов-скелетов (100), (111) и (110); они выделяются, например в телах губок, главным образом *Hexactinellidae,* образуя скелеты этих организмов[2]). По анализам они иногда точно отвечают гидратам двух типов: $Si_2O_3(OH)_2$ и $Si_4O_7(OH)_2$.

---

[1]) Сюда же относится кристаллический опал $Si_3O_5(OH)_2$, полученный Довери.

[2]) Эти иглы не считаются иногда кристаллами, но признаются конкреционными образованиями. Изучение аналогичных так называемых «конкреционных» образований известковых губок (кальцита) не может оставить никакого сомнения в кристаллическом характере этих образований.

Кристаллический опал — гиалит дает обыкновенно сферолитовые и сталактитовые образования, аналогичные халцедону, иногда прекрасно выраженные шарики радиально-лучистого строения (Япония).

Но все-таки большинство опалов не дает и следов кристаллического строения, а обыкновенно образует плотные, похожие на стекло массы. Строение некоторых из этих опалов очень сложно; они не представляют собою вполне однородного тела и при тщательных микроскопических исследованиях оказываются пористыми телами тонко-губчатого строения (Бючли).

Чрезвычайно своеобразны световые явления в опалах. Вследствие их губчатой структуры, в них находится много чрезвычайно тонких пустых пространств, иногда заполненных не воздухом, а включениями различных твердых прозрачных тел, вследствие чего опалы имеют характерные свойства мутных сред в проходящем свете — *опалесцируют*. Иногда при этом получается очень красивая игра цветов, точная причина которой недостаточно выяснена (благородный опал).

Твердость опалов 5,5—6,5; уд. вес 1,9—2,3; цвет весьма разнообразен; блеск стеклянный, переходящий в восковой, жирный, перламутровый.

§ 115. Нахождение в природе. Изменение. Опал встречается в природе как новообразование в поверхностном слое земной коры (в биосфере). Он встречается как в твердом виде, так и в растворе, а также и в форме полужидких студнеобразных осадков. Главная масса природных гидратов кремнезема встречается в природе в водных растворах; они находятся в воде рек (до 0,005%), морей и т. п. Почти всякая вода, протекающая на земной поверхности, содержит в растворе небольшое количество SiO_2, большею частью в форме гидратов кремнезема (их гидрозолей). В некоторых местах земной коры попадаются горячие источники, богатые кремнекислотой, которые отлагают ее главным образом в виде опала (последний переходит затем в халцедон). В воде некоторых таких источников заключается значительное количество SiO_2, например в воде Большого гейзера в Исландии до 0,05%; в воде одного из новозеландских гейзеров около озера Ротомахана (1863 г.) до 0,06% и т. д.

Из всех таких слабых растворов получаются осадки, которые иногда выделяют чистый гидрат кремнезема. Этот гидрат в начале выпадает в форме полужидкой студнеобразной массы, например, в осадках исландских гейзеров, Sulphur Bank в Сев. Америке и т. п. В небольших массах такие выделения студнеобразной кремневой кислоты очень распространены в природе; весьма часто они встречаются в осадочных слоях, почвах, жилах. На воздухе такой студнеобразный гидрат быстро твердеет.

Твердый опал образуется на земной поверхности при весьма разнообразных процессах.

1. Наиболее часто он отлагается *из горячих водных растворов*, образуя осадки горячих источников — гейзеров, так называемый *гейзерит* (Иеллоустонский парк в Сев. Америке, Исландия и т. п.). Процесс этого отложения далеко не всегда является простым химическим

осаждением, *нередко он идет под влиянием жизнедеятельности низших организмов,* выделяющих опал из таких слабых растворов.

В некоторых горячих источниках такой опал (гиалит) дает сферолиты. В Саннио в Японии такие сферолиты образуют слой в 0,5 *м* мощностью на протяжении 9 $м^2$.

Иногда опал прямо выпадает при медленном испарении растворов, циркулирующих частью в верхних, сильно разрушенных частях вулканических пород (например гиалит в Трансильвании, благородный опал в пустотах трахитов Венгрии, Мексики и т. д.), частью среди кремнеземистых пород — кварцитов, песчаников и т. п. Он выделяется здесь иногда в форме жил, жеод, сталактитов, выполняет всякого рода пустоты и т. п. Местами он является цементом различных глинистых, кремнеземистых пород, образуя так называемые *опоки, менилитовые сланцы* и т. п. в каменноугольных и третичных слоях СССР, в Карпатах (эоцен) и т. д. В некоторых случаях выпадает в форме чрезвычайно тонкого порошковатого осадка, образуя так называемый *вьерзонит*, иногда смешиваемый с трепелом (например в СССР в Орловском районе, в Берри во Франции и т. д.).

2. Другим способом образования твердого опала служит выделение его *при разрушении различных кремнеземистых соединений.* Так, опал является конечным продуктом изменения природных мета- и ортосиликатов — минералов группы авгита и роговой обманки и группы оливина. Иногда выделяются и при распадении алюмосиликатов, богатых SiO_2, например при распадении полевых шпатов (таковы опалы пегматитовых жил около Пизека в Чехии и др.).

К этому же типу образования опалов относится образование его в почвах. Прямые опыты показали, что гуминовые вещества разрушительным образом действуют на силикаты и разрушают даже алюмосиликаты, аналогично сильным минеральным кислотам.

3. Совершенно иной способ представляет собою образование опала *из остатков организмов или в результате жизнедеятельности организмов.* Кремнезем входит в состав многих растительных и животных организмов, как высших, так и низших. Он входит в состав кремнистых скелетов радиолярий, губок, диатомовых водорослей и т. д., находится в соломе злаков, в твердых узловатостях хвощей, узлах бамбука и т. д. После смерти диатомовых водорослей и радиолярий иногда образуются целые слои их остатков, дающие более или менее рыхлые скопления опала *(трепел, полировальный сланец, кизельгур).* Такие остатки очень распространены, например, в третичных слоях. Эти отложения образуются в морях (например остатки морских диатомовых в Симбирском р-не около села Беклемишева), иногда в пресноводных бассейнах (например, в Куглине около Билина, в Чехии). [1]) Подобные осадки отлагаются и в настоящее время в некоторых торфяниках, на дне озер и морей. Такого рода озера распространены во многих местах (например в Нов. Шотландии, Нов. Брауншвейге); на дне этих озер слои трепела достигают нескольких метров мощ-

---

[1]) Иногда образуют слои в десятки метров мощности.

ности[1]). Эти отложения трепела мало-по-малу уплотняются, цементируются опалом же и затвердевают. На суше опал отлагают некоторые виды мхов, например, *Нурпит* в гипновых торфяниках.

В тесной связи с организмами является образование различных «окаменелостей», превращенных в опал; опаловые окаменелости с течением времени переходят в халцедоновые. Повидимому, процесс образования опала начинается (в деревьях) еще при жизни организмов.

Каким бы путем ни образовался опал, он *неизбежно переходит на земной поверхности в халцедон и, наконец, в кварц.*

ПРИРОДНЫЕ ГИДРАТЫ ОКИСЛОВ Mn

§ 116. Гидроокислы Mn образуются в поверхностных оболочках земной коры (в биосфере), где они скопляются иногда в весьма значительных количествах. Обычно они весьма колеблются в своем составе, и скопления их содержат ряд марганцевых минералов, различных по своей химической природе; поэтому разделение их на отдельные минеральные виды и установление для каждого из последних определенной химической формулы встречает большие затруднения. Из всех природных гидроокислов Mn можно выделить лишь один, который характеризуется определенным химическим составом и ясно выраженной кристаллической структурой, представляя определенный минеральный вид (*манганит*). Все остальные природные гидроокислы Mn встречаются в землистых, натечных массах, весьма колеблются в своем составе и представляют, аналогично бурым железнякам и бокситам, смеси различных соединений, в которых преобладают гидроокислы Mn; все такие образования носят название *вада* и *псиломелана*.

§ 117. Манганит по своему химическому составу отвечает формуле $Mn_2O_2(OH)_2$, т. е. является моногидратом Mn_2O_3 и в этом аналогичен диаспору и гетиту. Обычно содержит небольшое количество примесей (около 1%), в состав которых входят SiO_2, Al_2O_3, CaO и иногда BaO.

Кристаллизуется манганит в ромбической системе и нередко дает хорошо образованные, иногда с большим числом граней, призматические кристаллы, вытянутые по оси Z. Грани призматической зоны, обыкновенно бывают покрыты грубой вертикальной штриховкой. Весьма часто встречаются двойники срастания и прорастания по (101). Встречается также в шестоватых, лучистых, волокнистых, реже плотных агрегатах. Уд. вес 4,2 — 4,4; тв. 3—4; спайность по (010) совершенная и по (110) менее совершенная; блеск сильный, почти металлический; цвет темный стально-серый до черного, часто с буровато-черною побежалостью; черта бурая.

---

[1]) Диатомеи, как показали прямые опыты, способны выделять кремнезем, нужный для постройки своего скелета, из глин. Последние представляют собою мелкообломочные породы, содержащие обычно соединения типа $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$. Разрыв связи между *Al* и *Si* в этих соединениях чрезвычайно труден. Несмотря на это, диатомеи разлагают указанные соединения, аналогично действию сильных кислот. Поэтому они способны жить в среде, где взмучены тонкие частицы глины; разлагая их, они извлекают необходимую для себя SiO_2.

По указанию А. К. Болдырева, рентгенограмма манганита резко отлична от рентгенограммы диаспора и гётита.

Встречается в баритовых, кальцитовых и сидеритовых жилах, в глинах, в бурых железняках, а также среди других марганцевых минералов в крупных марганцевых скоплениях (например Чиатуры и др.).

§ 118. Вады и псиломеланы. Этим именем обозначают землистые и натечные массы, содержащие, главным образом, различные соединения Mn. Химический состав их чрезвычайно сильно колеблется, и они, кроме различных окислов марганца (MnO, Mn_2O_3, MnO_2) и воды, содержат ряд других окислов — Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, BaO, K_2O, CaO, MgO, Na_2O, CuO, CoO и др. Марганец, имея различные степени окисления, способен давать весьма разнообразные и многочисленные соединения. Так, MnO_2 может давать две кислоты—метамарганцеватистую $MnO(OH)_2$ и ортомарганцеватистую $\overset{IV}{Mn}(OH)_4$ — и соли, производные этих кислот, — например $Ba\overset{IV}{Mn}O_3$, $\overset{II}{Mn}\overset{IV}{Mn}O_3$ (браунит), $\overset{II}{Mn_2}\overset{IV}{Mn}O_4$ (гаусманит) и т. д. Кроме того, он может давать комплексные ангидриды, например, $Fe_2O_3 \cdot MnO_2$. В браунитах мы нередко имеем изоморфные смеси $\overset{II}{Mn}\overset{IV}{Mn}O_3$ — $\overset{II}{Mn}SiO_3$, а также $FeSiO_3$. Поэтому вады, в состав которых входят все этого типа соединения, представляют собою очень сложные смеси различных гидроокислов Mn и их солей. Являясь часто коллоидальными, они поглощают, сверх того, воду и целый ряд различных посторонних тел, содержащих P, Si, Cu, Ba, Co, K, Li и т. д. В связи с этим, их состав очень изменчив и зависит от физико-географических и биологических условий среды их образования и нахождения.

Вад встречается в землистых или тонкочешуйчатых массах, или образует желваки, конкреции, а также дендритовидные налеты и корочки. Уд. вес колеблется в широких пределах от 2,3 до 3,7 (пористый вад плавает на воде); твердость также весьма непостоянна — землистые разности мягки (1—2) и марают руки, плотные разности имеют бо́льшую твердость (до 3—4); блеск слабый, полуметаллический, иногда матовый (как у бурого железняка); цвет печенково-бурый до черного; черта буровато-черная.

Псиломелан образует плотные массы, имеющие иногда почковидный или гроздевидный характер и концентрически-скорлуповатое сложение (черная стеклянная голова). Уд. вес 4—4,3: тв. 5,5—6; блеск слабый, иногда матовый; цвет синевато-черный; черта буровато-черная, блестящая.

§ 119. Нахождение и образование в природе. Изменение. Вады и псиломеланы образуются в поверхностных оболочках земной коры в водной среде, богатой живыми организмами и продуктами их разрушения.

Вады образуются в настоящую эпоху на дне всемирного океана и морей в виде крупных конкреций, мелких желваков, натеков и пр., отлагаются на дне Индийского, Атлантического, Тихого и Антарктического океанов, а также приконтинентальных морей. Кроме того вады отлагаются на дне озер, рек, болот; в почвах областей, богатых

водой, также идет накопление Mn. Таким образом *конкреции вада образуются повсюду в биосфере,* и этим путем скопляются местами огромные количества его. Аналогично этому образовались месторождения вада более древних геологических эпох.

Причина такой концентрации Mn и образования вадов не вполне выяснена, и в этом вопросе существуют разные точки зрения, однако совершенно несомненно, что в этом явлении *природная вода* и *живое вещество имеют наибольшее значение.*

Во многих случаях можно считать установленным, что образование вадов в виде конкреций на дне водных бассейнов и в сырых местностях земной поверхности *является результатом биохимических процессов.* В настоящее время выяснено значение и необходимость Mn для живого вещества. Марганец всегда находится в растениях и в живом животном веществе в пределах нескольких сотых и до десятитысячных долей процента ($n10^{-2}$ — $n10^{-4}$% Mn). Однако существуют живые вещества, еще более богатые Mn — *марганцевые организмы* (аналогичные ферробактериям), которые, повидимому, ищут и находят необходимую для их жизни энергию в окислении соединений двухвалентного марганца в трехвалентный.

Марганцевые соли с ионом Mn^{++} растворимы в воде, между тем как марганцевые соединения, более богатые кислородом, почти нерастворимы. Вадозная, фреатическая и ювенильные воды содержат атомы марганца. Они их извлекают из продуктов разложения минералов и разрушения живого вещества и несут из глубоких областей земной коры. Поэтому марганец в ионах Mn^{++} находится в растворе во всех природных водах — в океанах и морях, в реках, озерах, болотах и т. д. Часть этих ионов захватывается живым веществом, в их жизненном процессе окисляется и в результате выделяется из раствора, концентрируясь на дне в виде образований типа вадов.

Помимо этого способа, не исключается возможность образования вада путем выпадения из коллоидальных растворов сложных органических соединений Mn, нерастворимых гелей, или из растворов бикарбонатов марганца.

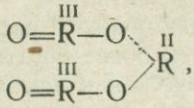
Вады *устойчивы в водной и влажной среде.* Попадая в условия суши (в биосфере и, главным образом, в стратисфере), вады *переходят в пиролюзиты.* Еще глубже, в областях более высоких давлений и температуры, в верхней термодинамической геосфере, они образуют новые тела, все менее богатые кислородом и водой — псиломеланы, карбонаты, манганаты, силикаты, содержащие двухвалентный Mn. Во всех больших скоплениях вадозных минералов марганца видно, что нижние их части находятся в состоянии подобного метаморфизма.

Псиломелан, вад и пиролюзит являются рудами марганца и имеют большое техническое значение. Скопления их находятся в морских (реже озерных) осадочных породах различного геологического возраста. Таковы месторождения марганцевых руд Чиатур в Грузии, где пластообразные залежи пиролюзита, вада, псиломелана и манганита залегают среди песчаников олигоценового возраста, Никополя на Украине и др.

СОЛИ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

§ 120. Полуторные окислы Al_2O_3, Fe_2O_3 и Cr_2O_3 являются кислотными ангидридами и способны, соединяясь с основными окислами, давать устойчивые соли. Эти окислы при высокой температуре являются очень энергичными кислотами. Так, в расплавленных силикатовых магмах, при достаточном количестве Al_2O_3 и Fe_2O_3, последние образуют соли раньше большинства других кислот и не вытесняются из своих соединений. Искусственно они чрезвычайно легко образуют соли при высоких температурах, причем соединения эти очень прочны.

Среди возможных солей, производных ангидридов R_2O_3, в природе имеется только один ряд, соответствующий моногидратам $R_2O_2(OH)_2$ и известный под общим именем *шпинелидов*. Искусственно получены нестойкие соли других гидратов (например, кальциевая соль тригидрата глинозема $Al_2(OH)_6$). Общая эмпирическая формула этих соединений может быть представлена в виде $\overset{II}{R}O \cdot \overset{III}{R_2}O_3$; структурная формула их может быть представлена в виде:



где $\overset{III}{R} = Al, \overset{III}{Fe}, \overset{III}{Cr}$, а $\overset{II}{R} = Mg, \overset{II}{Fe}, \overset{II}{Zn}, \overset{II}{Mn}$.

Все эти элементы способны изоморфно взаимно замещать друг друга и образовывать, повидимому, смеси во всех пропорциях. Этим обусловливается чрезвычайное разнообразие химического состава этого ряда минералов, среди которых выделяют большое число разновидностей. В химическом составе этой группы не вполне ясна роль марганца; вероятно, в большинстве случаев весь марганец находится здесь в форме $\overset{II}{Mn}O$, однако не исключается возможность вхождения его в некоторых случаях в форме $\overset{III}{Mn_2}O_3$, которая тогда изоморфно замещает Al_2O_3, Fe_2O_3 и Cr_2O_3. В химический состав шпинелидов, повидимому, могут входить еще некоторые силикаты, так как химические анализы довольно часто показывают в них содержание (до нескольких %) SiO_2. Кроме того иногда в них обнаруживается наличие титана. Роль его здесь не вполне ясна, повидимому, он входит как примесь в виде солей метатитановой кислоты (например $FeTiO_3$), но не исключается возможность вхождения его в виде Ti_2O_3, изоморфно замещающей тогда другие полуторные окислы.

Всю эту группу, в зависимости от преобладания в соединении того или другого ангидрида, можно подразделить на три подгруппы:

1) *алюмошпинелиды* — производные, главным образом, Al_2O_3;
2) *железошпинелиды* — производные, главным образом, Fe_2O_3;
3) *хромошпинелиды* — производные, главным образом, Cr_2O_3.

Несмотря на изменчивость химического состава, кристаллическая структура этих соединений необыкновенно выдержана. Полученные

искусственно химически-чистые соединения или природные сложные смеси всегда кристаллизуются не только в одном строении, но и в одинаковых простых формах — они принадлежат к кубической системе и, чаще всего, дают хорошо образованные октаэдры.

Рентгенометрическое исследование шпинелидов показало, что все они имеют одинаковую кристаллическую структуру и тождественное расположение атомов в кристалле.

Выделяется по своему характеру соединение $BeOAl_2O_3$ (*хризоберилл*), которое по химическому составу вполне аналогично группе шпинелидов, но кристаллизуется в ромбической системе.

АЛЮМОШПИНЕЛИДЫ (гр. ШПИНЕЛИ)

§ 121. Алюмошпинелиды представляют собою производные, главным образом, Al_2O_3; однако последний часто изоморфно замещается Fe_2O_3 и Cr_2O_3; при этом образуются разности, являющиеся переходными к железошпинелидам и хромошпинелидам. В состав шпинелей входят MgO, FeO, MnO и ZnO. В зависимости от состава шпинели обнаруживают некоторые колебания в своих физических свойствах и получают различные наименования. Однако, независимо от состава, все шпинели, как указано было выше, кристаллизуются в кубической системе, обычно в форме октаэдров, к которым иногда присоединяются грани других простых форм; весьма обычны двойники по октаэдру (рис. 10, так называемый «шпинелевый закон»).

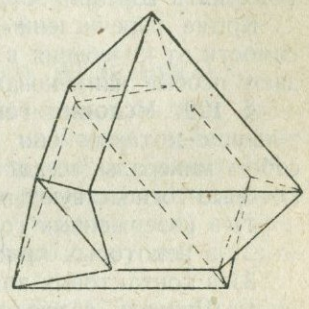


Рис. 10.

Различают следующие разновидности шпинелей.

Шпинель (магнезиальная шпинель). По составу приближается к формуле $MgO \cdot Al_2O_3$, однако содержит изоморфные примеси Fe_2O_3, Cr_2O_3, FeO, MnO и ZnO, что обусловливает колебания в окраске, твердости и удельном весе. Цвет от розового до кроваво-красного, реже желтый, синий, зеленый; бесцветная шпинель встречается очень редко. Иногда прозрачна и тогда носит название благородной шпинели. Тв. 8, однако примеси Fe_2O_3 и Cr_2O_3 понижают твердость до 7,5; уд. вес 3,5—3,7; блеск стеклянный; показатель преломления 1,723 (Сиам, Бирма, Цейлон).

Герцинит (железистая шпинель). По составу приближается к формуле $FeO \cdot Al_2O_3$, однако содержит изоморфные примеси Fe_2O_3 и MgO. Цвет черный, черно-зеленый. Непрозрачен и даже в тонких шлифах иногда едва просвечивает. Тв. 7,5—8; уд. вес 3,91—3,95; показатель преломления 1,80.

Плеонаст (магнезиально-железистая шпинель). По составу приближается к формуле $(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3$, однако содержит изоморфные примеси Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO, ZnO, а также иногда K_2O, Na_2O и SiO_2. Цвет черный, реже черно-зеленый, черно-синий и темнобурый; тв. 7,5—8; уд. вес 3,7—4,1; показатель преломления

1,75—1,79. Под именем цейлонита выделяют разности плеоната, близкие к формуле $(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3$.

Пикотит (хромовая шпинель) представляет собою разновидность плеоната, богатую содержанием Cr_2O_3 (иногда до 8% Cr_2O_3). Цвет черный. В тонких пластинках просвечивает темнобурым цветом. Тв. около 8; уд. вес 4—4,1; показатель преломления 2,05.

Галаксит (марганцево-железистая шпинель). По составу приближается к формуле $(Mn, Fe)O \cdot Al_2O_3$ и содержит 34,03% MnO, 16,96% FeO и 1,5% MgO. Встречена в Бальд Кноп близ Галакса в США в виде мелких кристаллов черного цвета. Черта краснобурая; тв. 7,5; уд. вес 4,254; показатель преломления 1,92. Чисто-марганцевистой шпинели, приближающейся к формуле $MnO \cdot Al_2O_3$, в природе не найдено, однако она обнаружена в шлаках.

Ганит (цинковая шпинель). По составу приближается к формуле $ZnO \cdot Al_2O_3$ (содержит до 44% ZnO), однако содержит изоморфные примеси Fe_2O_3, MgO, FeO и MnO. Цвет черный, черно-зеленый; тв. 7,5—8; уд. вес 4,3—4,9; показатель преломления 1,81 (Фалунь в Швеции, Франклин в Нью-Джерсей).

Кроме перечисленных разновидностей шпинели, выделяют, в зависимости от колебания в химическом составе, еще ряд других, которым дают особые наименования.

§ 122. Условия генезиса и изменения. Шпинели, подобно корунду, с которым они встречаются иногда совместно, представляют собою минералы, всегда образующиеся при условиях, отличных от тех, которые господствуют в биосфере. Они встречаются:

1) в изверженных горных породах, богатых глиноземом;

2) в некоторых кристаллически слоистых горных породах;

3) в контактовых зонах магмы с известняками и доломитами.

1. Шпинели являются продуктами, выделяющимися из *расплавленной силикатной магмы, богатой глиноземом,* причем иногда они образуются вместе с корундом. Так, они находятся, иногда в значительных количествах, в кыштымите (д. Борзовка на Урале), горной породе, образовавшейся, повидимому, при кристаллизации сравнительно бедной кремнеземом кислой магмы, обогащенной глиноземом. Известны месторождения шпинели (герцинита), где она образовалась при кристаллизации остаточного от габброидной магмы расплава, обогащенного глиноземом. Такого типа месторождения содержат иногда весьма значительные скопления шпинели, причем последняя сопровождается корундом, магнетитом и ильменитом (Андопен в Норвегии, Пикскил в США, восточный склон Кузнецкого Алатау в Зап. Сибири).

В зависимости от химического состава магмы, выпадает та или иная шпинель. Так например пикотит связан с основными оливиновыми породами, для которых характерно наличие хрома.

2. Другим способом образования шпинелей служит выделение их, обычно в небольшом количестве, в *породах группы кристаллических сланцев.* В некоторых породах, близких к гнейсам, они находятся в значительных количествах, например в герцинитовых гранулитах.

3. Весьма обычно для шпинелей *типично контактовое происхождение* — в зоне воздействия кислой магмы на известняки и доломиты —

под влиянием пневматолитических и гидротермальных процессов. Такого типа месторождения шпинели весьма многочисленны, причем здесь шпинель встречается в наиболее хорошо образованных кристаллах, притом иногда достигающих очень крупных размеров (например кристаллы плеонаста из штата Нью-Джерсей в США достигают 12 *кг* весом, из Николае-Максимилиановской копи на южном Урале — 9 *кг*). Однако значительных скоплений шпинели этим путем не образуется.

Шпинели химически очень устойчивы и в зоне выветривания с трудом поддаются изменению. Поэтому они довольно часто встречаются в россыпях (Сиам, Бирма, Цейлон, Кокчарский округ на южном Урале и др.), откуда, главным образом, и добывается благородная шпинель. Однако, хотя и медленно, шпинели разрушаются на земной поверхности и выделяют гидраты окиси алюминия и железа, тогда как основания образуют разнообразные соли, которые уносятся в растворе.

Шпинели имеют некоторое промышленное значение: прозрачные окрашенные разности (благородная шпинель) относятся к числу драгоценных камней, непрозрачные разности (в крупных скоплениях — *шпинелевые наждаки*) могут служить в качестве абразивного материала благодаря своей высокой твердости, близкой к 8.

ЖЕЛЕЗОШПИНЕЛИДЫ (гр. МАГНИТНОГО ЖЕЛЕЗНЯКА)

§ 123. Железошпинелиды представляют собою производные, главным образом, Fe_2O_3, однако последний иногда изоморфно замещается частично Cr_2O_3 и Al_2O_3. В состав железошпинелидов входят FeO, MnO, ZnO и MgO, причем FeO значительно преобладает по своему значению и соединение состава $FeO \cdot Fe_2O_3$ (магнетит) играет исключительную роль в земной коре по сравнению с другими его аналогами.

Магнетит (магнитный железняк). По своему составу приближается к формуле $\overset{II}{FeO} \cdot \overset{III}{Fe_2O_3}$, однако анализы постоянно показывают присутствие в нем целого ряда других соединений, среди которых можно указать: Al_2O_3, Cr_2O_3, MgO, MnO, NiO, CaO, SiO_2, TiO_2, V_2O_5 и др. Al_2O_3, Cr_2O_3, MgO и MnO входят как изоморфные примеси, давая соединения, являющиеся переходными к другим членам группы шпинелидов. CaO и SiO_2 входят, видимо, в состав силикатов, находящихся в виде примеси в магнетитах. TiO_2 находится иногда в магнетитах в большом количестве, достигающем в отдельных случаях до 25% (такие образования носят название титаномагнетита). Прежде существовало мнение, что в этих случаях титан входит в магнетит в виде Ti_2O_3, изоморфно замещая Fe_2O_3. Однако в настоящее время, путем микроскопического исследования титаномагнетитов в отраженном свете, выяснено, что они представляют собою *физические смеси двух минералов — магнетита и ильменита* ($\overset{II}{FeTiO_3}$). В некоторых случаях они образуют при этом своеобразные структуры, так называемые «структуры распада», показывающие, что ильменит выделился в результате распада твердого раствора его в магнетите или, может быть, какого-то более сложного структурного соединения Fe, Ti и O.

В отдельных редких случаях FeO в значительной мере замещается MgO и получается соединение, отвечающее формуле $(Mg, Fe)O \cdot Fe_2O_3$, которому дают название магнезиальный магнетит; иногда MgO заметно преобладает, и соединение по составу приближается к формуле $MgO \cdot Fe_2O_3$ — ему дают название магнезиоферрит.

§ 124. Физические свойства. Магнетит кристаллизуется, как и все шпинелиды, в кубической системе и часто дает кристаллы в форме октаэдров (111) или ромбических додекаэдров (110), к которым иногда в подчиненном положении присоединяются грани других форм; нередки двойники по шпинелевому закону. Большею частью магнитный железняк встречается в сплошных массах, в зернистых или почти плотных агрегатах, а также во вторичных месторождениях в виде более или менее округленных зерен и магнитного песка.

Блеск металлический; цвет и черта черные; совершенно непрозрачен, даже в тонких шлифах; уд. вес 4,9—5,2; тв. 5,5—6,5. Сильно магнитен, причем иногда обладает полярным магнетизмом; при нагревании до 580° теряет магнитные свойства, однако при охлаждении приобретает их вновь.

§ 125. Условия генезиса и изменения. Магнитный железняк пользуется весьма широким распространением в земной коре и нередко скопляется огромными массами. Способы образования и скопления магнитного железняка в земной коре довольно разнообразны, но, в общем, его можно считать минералом, образующимся по преимуществу при высоких температурах и при повышенных давлениях. Можно различить следующие основные способы его образования:

1) непосредственное выпадение из магмы при остывании ее и кристаллизации;

2) выделение в контактовых зонах под влиянием пневматолитических и гидротермальных факторов;

3) образование в кристаллически-слоистых горных породах под влиянием динамометаморфических и гидротермальных процессов.

1. *Выделение магнетита из магмы* имеет весьма широкое распространение, причем процесс этот приурочен, как к кислым и средним, так и к основным магмам. Иногда магнетит выделяется из магмы в незначительном количестве и входит в состав горной породы, образовавшейся при окончательной кристаллизации магмы, в виде отдельных зерен, относясь к числу аксессорных минералов. Но иногда магнетит скопляется при этом в значительных количествах, слагая довольно крупные участки земной коры. Способ и время выделения магнетита из магмы неодинаковы для всех случаев, и можно наметить несколько типов его магматического происхождения.

а) При кристаллизации жидкой силикатной магмы магнетит, подобно другим рудным минералам, *во многих случаях выделяется в первую очередь,* раньше большинства силикатов и алюмо- (и ферри-) силикатов, и встречается в небольших количествах почти во всякой (кислой, средней и основной) изверженной породе. Иногда, под влиянием силы тяжести, вследствие своего большого удельного веса, выделившийся магнетит может опускаться в еще жидкой магме в более глубокие части ее и здесь скопляться. Однако особенно больших

скоплений магнетит этим путем обычно не образует, и происхождение крупных месторождений его объясняется в настоящее время иначе. Как пример такого (*сегрегационного*) образования магнитного железняка может быть указано месторождение Ликони в Пьемонте (Италия), представляющее шток магнетита среди змеевика.

b) В некоторых случаях кристаллизационная диференциация силикатной магмы может протекать иначе: в первую очередь выделяются силикатные части магмы, причем выделившиеся силикаты, вследствие малого удельного веса, будут постепенно подниматься кверху, а *рудная составная часть магмы скопляется в остаточном расплаве,* занимая более глубокие зоны магматического очага. В результате такой диференциации образуется *рудная магма*, которая в дальнейшем может подняться в более высокие зоны или кристаллизоваться в глубине, давая рудные месторождения *фузивного* типа. Такой способ образования из магмы магнитного железняка весьма обычен, и известно большое число крупных месторождений его такого типа. Почти всегда в этих случаях магнетит сопровождается ильменитом, т. е. образуется не магнетит, а титаномагнетит. Рудная магма может оставаться полужидкой и перемещаться, благодаря концентрации в ней летучих компонентов и других веществ, понижающих температуру ее плавления. Среди них значительную роль играет TiO_2 — наличие его удерживает Fe в остаточном расплаве и ведет к образованию рудной магмы, при затвердевании которой и образуются месторождения титаномагнетита (в них часто присутствует ванадий). Месторождения эти приурочены обычно к породам габбро-перидотитовой формации. Месторождения титаномагнетита довольно многочисленны и известны в разных странах: на Урале (например гора Качканар в Благодатском окр., Куса в 18 *км* к северу от Златоуста и др.); в Швеции — гора Тоберг; в Норвегии — Эккерзунд-Зоггендаль; в Финляндии — Вэдимяки, и т. д.

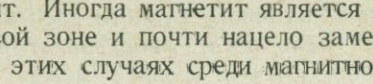
c) При отщеплении остаточного рудного расплава *от кислой магмы* такой расплав бывает *очень богат минерализаторами* (парами и газами), представляя собою нечто среднее между жидкой и газовой фазами, и по своим свойствам и характеру приближается к остаточным пегматитовым растворам. Из таких расплавов часто образуется магнетит, который и слагает иногда довольно крупные месторождения. *Рудный пегматитовый расплав,* поднимаясь в более высокие горизонты земной коры и внедряясь в ранее образовавшиеся окружающие породы, обладает большой способностью разрушения, ассимиляции и замещения. Он выделяет большое количество летучих веществ и растворов, которые дают в окружающих породах иногда значительные контактовые зоны, обогащенные магнетитом, образовавшимся за счет летучих соединений железа. В результате окончательного застывания такого рудного расплава образуются довольно сложные месторождения магнитного железняка, часть которых сложилась в результате контактного воздействия магмы на окружающие породы (см. ниже) и часть — в результате выпадения магнетита непосредственно из расплава. Месторождения этого типа довольно трудны для понимания их генезиса, и потому при объяснении его возникают нередко разногласия. Примерами подобного типа месторождений магнитного желез-

няка могут служить: гора Благодать на сев. Урале, гора Высокая на Урале, Кирунаваара в Швеции и др.

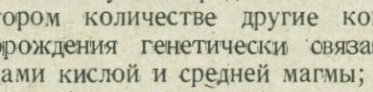
В небольших количествах магнетит выделяется довольно часто в типичных гранитных пегматитах.

2. Выделение магнетита *в контактовых зонах* под влиянием *пневматолитических и гидротермальных факторов* весьма часто, и магнетит относится к числу обычных контактовых минералов, причем иногда он скопляется здесь в огромных количествах, образуя крупные промышленные месторождения.

При интрузии магмы, богатой летучими компонентами, последние при известных условиях выделяются и проникают в окружающие породы, направляясь по путям наименьшего сопротивления; в более холодные фазы процесса идет выделение минерализованных горячих вод. Эти выделения воздействуют на окружающие породы, метасоматически метаморфизуя их и создавая контактовые зоны, минералогический характер которых зависит от термодинамических условий процесса и от состава как самих выделений, так и пород, на которые они воздействуют. Среди других химических элементов, выделяющихся при этом процессе из магмы, очень часто находится и железо, иногда, повидимому, в виде хлористых соединений. Реагируя с водою, хлористое железо дает окислы железа, которые выпадают в виде магнитного железняка.



$$FeCl_2 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2HCl$$



$$2Fe(OH)_2 + FeCl_2 = Fe_3O_4 + 2HCl + H_2.$$

В случае воздействия выделений, содержащих SiO_2 и Al_2O_3, на известняки, образуются своеобразные контактовые силикатные породы, так называемые *скарны*, которые состоят главным образом из диопсида и граната и среди них в бо́льшем или меньшем количестве распределяется магнетит. Иногда магнетит является преобладающим образованием в контактовой зоне и почти нацело замещает первоначальную породу; однако и в этих случаях среди магнитного железняка обычно находятся в некотором количестве другие контактовые минералы. Контактовые месторождения генетически связаны главным образом с глубинными породами кислой и средней магмы; это объясняется тем, что эти магмы гораздо богаче основных по содержанию воды и летучих веществ. Такого типа месторождения магнитного железняка очень многочисленны и, как пример их, можно указать гору Магнитную на южн. Урале, Тельбесское месторождение на западном склоне Кузнецкого Алатау, Абаканское месторождение на р. Абакан, впадающей в р. Енисей, в Минусинском районе и многие другие.

3. Крупные скопления магнитного железняка *связаны иногда с гнейсами и кристаллическими сланцами*. Характер образования этих скоплений не одинаков: в одних случаях они являются первично-магматическими, в других случаях — первично-контактовыми и в некоторых случаях — первично-осадочными. В первых двух случаях нельзя говорить о генезисе магнетита под влиянием динамометаморфизма, — магнетит образовался ранее при одном из условий, описанных выше, и затем, попадая в зону метаморфизма, вместе с породами, его содер-

жащими, оказался включенным в кристаллически-слоистые горные породы того или иного состава, образовавшиеся под влиянием давления; сам магнетит при этом обычно не претерпевает изменения. В третьем случае дело обстоит иначе и магнетит образуется здесь из других железистых соединений (гематит, бурый железняк, силикаты Fe) в условиях динамометаморфизма. Иногда образование и накопление магнитного железняка среди кристаллических сланцев может быть более поздним (после формирования самих кристаллически-слоистых пород) и происходить под влиянием гидротермального метаморфизма содержащих его пород, из которых вынесены кварц и силикаты и метасоматически замещены магнитным железняком. С кристаллически-слоистыми горными породами связаны очень крупные месторождения магнитного железняка. Среди них можно указать: месторождения Курской магнитной аномалии, месторождения на Кольском полуострове (в районе Мурманска и в районе оз. Имандра) и группу месторождений Верхнего озера в Сев. Америке, которые представляют собою самые крупные железорудные месторождения в мире (образование из лимонита).

При разрушении пород, содержащих магнитный железняк, последний скопляется иногда в огромных количествах в виде песчаных отложений (так называемые *магнитные пески);* таковы пески морского побережья вдоль Ю. Америки (Чили), около устья Св. Лаврентия в Канаде, близ батумского берега Черного моря и т. п.

На земной поверхности магнитный железняк *окисляется и переходит в гематит,* который образует по магнетиту псевдоморфозы, известные под именем *мартита.* Такой процесс наблюдается очень часто и идет в природе в широких размерах. Поэтому большинство месторождений магнетита содержит обыкновенно некоторые количества гематита в форме мартита. Магнитный железняк *превращается* также *в лимонит,* однако процесс этот идет, повидимому, в две фазы — сначала магнетит окисляется и переходит в гематит, а затем последний гидратизируется и дает гидраты окиси железа. Титаномагнетиты более устойчивы и, повидимому, с трудом подвергаются изменению на дневной поверхности; поэтому в магнитных песках особенно часто встречается титаномагнетит.

Магнетит содержит (теоретически) 72,4% Fe и потому является одной из главных железных руд. Мировые запасы его огромны и определяются тысячами миллионов тонн.

§ 126. Якобсит по своему составу приближается к формуле $MnO \cdot Fe_2O_3$. Встречается в виде мелких октаэдров или зернистых агрегатов. Уд. в. 4,75; тв. 6; цвет черный; черта красноватая. Магнитен. Встречается редко, известен в контактовом месторождении Якобсберга (Нордмаркен в Швеции). Встречаются разновидности якобсита, содержащие вместе с MnO заметное количество MgO (магнезиальный якобсит) и FeO (феррояко́бсит).

Франклинит по своему составу приближается к формуле $(Zn, Mn)O \cdot Fe_2O_3$, однако иногда содержит FeO и может быть некоторое количество Mn_2O_3. Встречается иногда в виде октаэдрических кристаллов, нередко с округленными ребрами и углами, но обычно

в виде зернистых агрегатов, сплошным и вкрапленным. Уд. в. 5—5,1; тв. 6—6,5; блеск металлический; цвет железно-черный, черта красновато-бурая до черной. Слегка магнитен. Встречается довольно редко, но местами образует довольно значительные скопления. В Франклине (в штате Нью Джерсей, США) франклинит слагает в известняке самостоятельную толщу и сопровождается цинкитом, троситом и другими цинковыми минералами; рудная залежь находится в известняке вблизи его контакта с гранитом и образовалась, повидимому, в результате гидротермального процесса. Является рудой на цинк (до 15% Zn).

Треворит по своему составу приближается к формуле $NiO \cdot Fe_2O_3$, но содержит FeO (1,96%), MgO (0,24%), SiO_2 (1,40%). Уд. вес 5,165; тв. 5; блеск металлический; цвет черный с сероватым оттенком; черта черная. Сильно магнитен. Встречается в метеоритах.

ХРОМОШПИНЕЛИДЫ (гр. ХРОМИСТОГО ЖЕЛЕЗНЯКА)

§ 127. Хромошпинелиды представляют собою производные, главным образом, Cr_2O_3, однако последний иногда изоморфно замещается Fe_2O_3 и Al_2O_3, при этом образуются разности, являющиеся переходными к железо- и алюмошпинелидам. В состав хромошпинелидов входят FeO и MgO, однако FeO значительно преобладает по своему значению, и соединение состава $FeO \cdot Cr_2O_3$ *(хромит)* играет несоизмеримо бо́льшую роль по сравнению с его аналогами.

Хромит (хромистый железняк) по своему составу приближается к формуле $FeO \cdot Cr_2O_3$, однако анализы постоянно показывают присутствие в нем Al_2O_3, Fe_2O_3 и MgO, которые входят как изоморфные примеси; иногда наблюдается TiO_2, которая, вероятно, входит в состав ильменита ($FeTiO_3$), являющегося механической примесью. В случае значительного содержания Al_2O_3, Fe_2O_3 и MgO выделяют особые разновидности хромита, которым дают следующие наименования:

Магнезиохромит,	приближающийся к формуле	$(Fe, Mg)O \cdot Cr_2O_3$
Алюмохромит	» »	$FeO \cdot (Cr, Al)_2O_3$
Хромпикотит	» »	$(Fe, Mg)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$
Магнезиоферрихромит	» »	$(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Fe)_2O_3$

По внешнему виду все эти разновидности не отличимы и могут быть установлены только путем полного химического анализа.

Физические свойства. Хромистый железняк кристаллизуется в кубической системе и иногда встречается в виде октаэдров. Однако отчетливо образованные кристаллы для хромита очень редки и он встречается обычно в виде сплошных масс зернистого сложения или вкрапленным в породы. Блеск полуметаллический, склоняющийся к жирному; цвет буровато-черный до железно-черного; черта бурая; уд. вес 4,5—4,8; тв. 5—6. Обыкновенно не магнитен, но иногда (в случае одновременного присутствия FeO и Fe_2O_3) обнаруживает слабые магнитные свойства.

§ 128. Условия генезиса и изменения. Хромистый железняк генетически связан с ультраосновными оливиновыми породами и обра-

зуется путем непосредственного выпадения из ультраосновной магмы при ее застывании. Его месторождения приурочены к оливиновым и пироксеновым породам (дунитам, перидотитам и др.) к серпентинам, представляющим продукты изменения этих пород. Месторождения хромистого железняка обычно представляют собою сравнительно небольших размеров штоки, залегающие среди указанных основных пород. Кроме того, хромит в небольшом количестве рассеян в виде отдельных зерен в массе этих пород (они содержат в среднем около 0,2% Cr_2O_3). При охлаждении и кристаллизации магмы хромит выделяется первым; концентрируясь, вследствие своего большого удельного веса, в определенных местах магматического бассейна, он образует скопления *сегрегационного типа*. Однако существует мнение, что хромистый железняк, подобно титаномагнетиту, может при кристаллизационной диференциации силикатной магмы остаться в остаточном рудном расплаве и выделиться в более позднее время, образуя шлиры.

Главные месторождения хромистого железняка в СССР находятся на Урале, где они известны в очень многих пунктах. Как наиболее крупные из них можно указать месторождения на горе Сарановской (Бисертский завод), в Алапаевском округе, в Шайтанской даче на горе Верблюжке (вблизи Магнитогорска) и др. Из заграничных можно указать месторождения Канады, Новой Каледонии и Родезии в южной Африке.

Хромит *довольно устойчив* и с трудом поддается процессам изменения. В гидротермальную фазу, при превращении оливино-пироксеновых пород в серпентин, он остается неизмененным, однако при этом, отчасти за счет его, образуется целый ряд хромсодержащих алюмосиликатов (уваровит, хромовый везувиан, родохром, кеммерерит и др.). Вследствие своей устойчивости хромистый железняк, при разрушении пород его содержащих, иногда накапливается в россыпях. Хромистый железняк является основной рудой на хром и потому имеет большое промышленное значение.

ХРИЗОБЕРИЛЛ

§ 129. Хризоберилл по своей химической конституции аналогичен шпинелидам и, отвечая формуле $BeO \cdot Al_2O_3$, является производным Al_2O_3; химические анализы показывают обыкновенно наличие в нем небольших количеств FeO, которая изоморфно замещает BeO, и Fe_2O_3, а также иногда Cr_2O_3, которые изоморфно замещают Al_2O_3.

По своей кристаллической структуре хризоберилл резко отличается от шпинелидов — он кристаллизуется в ромбической системе, причем в своих формах и углах показывает большое сходство с оливином (Mg_2SiO_4). Рентгенометрические исследования кристаллов хризоберилла показали, что расположение атомов в них отличается от того, какое обнаружено у кристаллов шпинелидов, и оказывается совершенно аналогичным расположению атомов в оливине.

Хризоберилл иногда дает хорошо образованные кристаллы толстотаблитчатого, реже коротко- или длинно-призматического облика. Довольно часты двойники по (031). Иногда образуются тройники

прорастания по этому же двойниковому закону, причем такой сросток по внешнему виду обнаруживает симметрию гексагональной системы.

Цвет желтый, зелено-желтый, зеленый различных оттенков. Под именем александрита выделяют изумрудно-зеленого цвета (от наличия Cr_2O_3) разновидность хризоберилла, которая обладает чрезвычайно резко выраженным трихроизмом; изумрудно-зеленый при дневном свете кристалл александрита (очень обычны тройники) просвечивает при искусственном вечернем освещении фиолетовым или красным цветом. Блеск сильный стеклянный, в изломе жирный. Под именем цимофана выделяют разновидность хризоберилла, обнаруживающую волнистый перебегающий отлив. Уд. вес 3,5—3,8; тв. 8,5. Хризоберилл встречается преимущественно в гранитных пегматитах, где образуется в пневматолитическую фазу вместе с бериллом и фенакитом (Бразилия, Цейлон, Мадагаскар, Изумрудные копи на Урале — александрит). Известно несколько случаев его нахождения в гранитах (Финляндия, близ Гельсингфорса; Коннектикут в США и др.).

Хризоберилл очень устойчив и потому иногда накапливается в россыпях (Бразилия, Цейлон, р. Санарка на южном Урале).

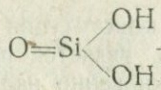
Хризоберилл, если он прозрачен и красиво окрашен, используется в ювелирном деле для вставок, как драгоценный камень. Александрит очень ценен и относится к драгоценным камням первого класса.

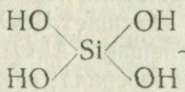
ПРОСТЫЕ СИЛИКАТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

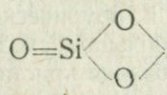
ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

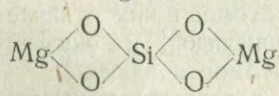
§ 130. Указание Берцелиуса на кислотный характер SiO_2 трудно проникало в научное сознание. Но впоследствии впали в другую крайность — все природные кремнеземистые соединения рассматривали как соли различных гипотетических поликремневых кислот.

Как уже указывалось раньше, чистые метакремневая и ортокремневая кислоты в природе не известны. Однако соли их известны, например:


— метакремневая кислота.


— ортокремневая кислота.


— магниевая соль [1]).


— магниевая соль [2]).

[1]) Метасиликат Mg — энстатит.
[2]) Ортосиликат Mg — форстерит.

Искусственно получены, но плохо изучены, кристаллические соединения Pb и Na, имеющие больше Si, чем того требуется по вышеприведенным формулам. Некоторые природные кремнеземистые соединения Pb также не отвечают формулам мета- и ортосиликатов [1]).

Эти немногие тела приходится рассматривать как производные полимерного кремневого ангидрида — $[SiO_2]^n$, т. е. как соли гипотетических поликремневых кислот общей формулы $Si_n O_{2n-p} (OH)_{2p}$. Все эти немногие соединения являются производными *двухосновных поликремневых кислот общей формулы:* $Si_n O_{2n-1} (OH)_2$, где коэфициент n может достигать 30, т. е. солями знакомой уже нам *группы опалов.* Коллоидальные или аморфные разности солей опалов были названы *косиликатами.*

По химическому составу группа простых силикатов и продуктов присоединения к ним весьма разнообразна. В состав ее входят, главным образом, следующие элементы:

$\overset{II}{Mg}$, $\overset{II}{Fe}$, Ca, $\overset{II}{Mn}$, Zn, Cu, H, Na, Cd, Be, Ni, Co (входит в ядро)

$\overset{III}{Al}$, $\overset{III}{Fe}$, Cr, Ti, Zr, K, V, B, F, Li, P (?).

Классификация простых силикатов и продуктов присоединения к ним может быть представлена в следующем виде:

A. Соли и продукты присоединения [2]) к ортосиликатам:

1. Средние соли . . . . гр. оливина, виллемита
2. Кислые соли [3]) . . . . . гр. сепполита и др.
3. Продукты присоединения к ортосолям . . . гр. серпентина, палыгорскита и пр.

B. Соли и продукты присоединения к метасиликатам:

1. Средние соли . . . . . сем. пироксенов и амфиболов
2. Кислые соли . . . . гр. талька
3. Продукты присоединения к метасолям . . . гр. апофиллита

C. Соли поликремневых двухосновных кислот . . . . . гр. косиликатов [4]).

СОЛИ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

Ортосиликаты (средние соли)

§ 131. Средние ортосиликаты представляют собою соединения типа

$$\overset{II}{R}_2SiO_4,$$

---

[1]) Однако характер Pb в них неясен. Так, мы имеем плюмбаты — производные PbO_2, в которых PbO_2 обладает уже свойствами кислотного ангидрида и т. д.

[2]) Теория строения продуктов присоединения к ортосиликатам будет дана ниже.

[3]) Известны для Cu и Zn. Вероятно, существуют Mg и Fe-соединения. Рассматривать эти соединения мы не будем.

[4]) Группа эта почти совсем не изучена, и мы ее оставим без рассмотрения.

где $\overset{II}{R}$ = Mg, Fe, Mn, Zn, Be (Ca, Ni, Co, Pb, Cu) [1]).

Можно, следовательно, сказать, что *природные средние ортосиликаты являются ортокремневыми солями элементов изоморфного ряда Mg.*

Тела эти кристаллизуются в двух системах:

1) в ромбической при преобладании Mg, Fe, Mn — гр. оливина [2]),

Название	Химический состав (растворитель)	Отношение осей $a:b:c$	Тв.	Уд. вес
1. Форстерит . .	Mg_2SiO_4	0,467 : 1 : 0,587	6—7	3,217
2. Оливин	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	0,466 : 1 : 0,586	6—7	3,2—3,54
3. Гиалосидерит	$2Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$		6—7	3,566
4. Гортонолит . .	$2Fe_2SiO_4 \cdot Mg_2SiO_4$		6—7	3,91
5. Фаялит	Fe_2SiO_4	0,458 : 1 : 0,579	6,5	4,3
6. Кнебелит . . .	$nFe_2SiO_4 \cdot Mn_2SiO_4$		6,5	3,9—4,1
7. Тефроит	Mn_2SiO_4	0,462 : 1 : 0,591	6	4,1
8. Реннерит . . .	$(Fe\,Mn,Mg,Zn)_2SiO_4$		6	4
9. Шеннонит . . .	Ca_2SiO_4		5—6	3,28
10. Монтичеллит .	$CaMgSiO_4$	0.434 : 1 : 0,576	5—5,5	3,2
11. Глаукохроит .	$CaMnSiO_4$	0,441 : 1 : 0,581	6	3,41

2) в тригональной при преобладании Be, Zn, отчасти Mn — гр. виллемита.

С химической точки зрения эти тела гораздо проще, чем метасиликаты. Мы здесь встречаем мало подмесей соединений другого типа (в виде изоморфных примесей или твердых растворов), между тем как количество их в метасиликатах доходит иногда до 40—50%. Среди этих соединений первенствующую роль играют ромбические ортосиликаты (гр. оливина); группа виллемита большого значения в земной коре не имеет.

Очень характерно отношение ортосиликатов к кислотам. Все они *очень легко разлагаются при действии* HCl, HNO_3, H_2SO_4 и других минеральных и органических кислот; кремнезем при этом выпадает *в виде студня.*

При действии на ортосиликаты *слабой* (2%) соляной кислоты, *взятой в достаточно большом количестве* (не менее 125 *см*³ на 1 *г* вещества), если операция ведется при t° около 100° (на водяной бане),

[1]) Примеси Ni, Co, Cu редки и в процентном отношении ничтожны. Однако, принимая во внимание распространенность ортосиликатов, количество этих металлов, рассеянных в оливинах и пр., очень велико.

[2]) Минералы с содержанием TiO_2, а также две модификации ортосиликата кальция, кристаллизуются в моноклинной системе.

вся кремневая кислота полностью переходит в раствор. Разложение большинства ортосиликатов в этих условиях происходит очень быстро, и через 1—2 часа вся навеска полностью переходит в раствор и прочно в нем удерживается — в плотно закупоренных сосудах (для предотвращения испарения) раствор и на холоду сохраняется прозрачным и не выделяет в осадок кремнекислоты в течение многих месяцев. При выпаривании раствора из него выпадает *желатинообразный осадок кремневой кислоты.* Этим ортосиликаты резко отличаются от других силикатов и, в частности, от метасиликатов, которые гораздо труднее поддаются разложению кислотами и кремнекислота которых, при частичном разложении их, в главной своей массе сразу выпадает в виде *порошковатого осадка,* переходя в раствор в ничтожных, сравнительно, количествах.

Таблица 5

Температура плавления в градусах	Цвет	$2V$ в град.	Показатели преломления Ng, Nm, Np	$Ng - Np$
1890	Бесцветный	+85	1,67; 1,651; 1,635	0,035
1310—1445	Зеленый	+90—75	1,67—1,69; 1,65—1,67; 1,63—1,65	0,035
1220—1240	„	—		
	Желто-зеленый	—70	1,803; 1,791; 1,768	0,035
1075—1100	Почти черный	—47—50	1,886; 1,877; 1,835	0,051
1065	Красный до черного	—47—65	1,79—1,88; 1,78—1,87; 1,76—1,83	0,038—0,051
1170—1200	Розово-красный	—	1,804; 1,792; 1,770	0,034
	Желто-красный	—	1,804; 1,786: 1,758	0,046
2130	Бесцветный	+64	1,746; 1,738; 1,718	0,028
1460	„	—75	1,668; 1,662; 1,650	0,0174
1200	Голубовато-зеленый	—61	1,735; 1,722; 1,686	0,049

Группа оливина (перидота)

§ 132. Химический состав. В группу оливина входит ряд минералов, отличающихся друг от друга как по своему химическому составу, так и по своим физическим свойствам. В таблице 5 указаны наиболее важные и обычные минералы этой группы и даны их химический состав и главные физические свойства.

Главное значение в минералах группы оливина имеют Mg, Fe, Mn, и в природе встречаются ортосиликаты, приближающиеся по своему химическому составу к формулам Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4 и Mn_2SiO_4. Однако в большинстве случаев в природе известны изоморфные смеси этих соединений, которые, повидимому, способны смешиваться во всех отношениях и давать непрерывные ряды минералов, обнаруживающих аддитивность своих свойств.

Наибольшее значение имеет ряд Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4. Повидимому, эти соединения могут давать изоморфные смеси во всех отношениях, однако Mg_2SiO_4 в огромном большинстве случаев значительно преобладает над Fe_2SiO_4, и оливины, богатые магнезиальным компонентом, пользуются в природе гораздо бо́льшим распространением.

Под именем форстерита выделяют разновидность, по своему составу приближающуюся к формуле Mg_2SiO_4; однако в нем всегда присутствуют, хотя бы в небольшом количестве, Fe_2SiO_4, содержание которого может доходить до 6,5%. При бо́льшем содержании железистого компонента минералу дают название оливина. В оливинах магнезиальный компонент также преобладает над железистым, и отношение между ними колеблется в пределах от 12 Mg_2SiO_4 : Fe_2SiO_4 до 3 Mg_2SiO_4 : Fe_2SiO_4. Такого состава соединения и являются наиболее распространенными в природе. При дальнейшем увеличении содержания железистого компонента, выделяют разновидность под названием гиалосидерита, состав которого приближается к формуле $2Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$, причем иногда количество Fe_2SiO_4 превышает то, которое требуется по этой формуле. При еще большем содержании железистого компонента выделяют разновидность, которую называют гортонолитом — отношение компонентов в нем колеблется в пределах от Mg_2SiO_4 : Fe_2SiO_4 до Mg_2SiO_4 : $2Fe_2SiO_4$.

Далее в изоморфном ряду наблюдается перерыв, и члены его, в которых преобладает Fe_2SiO_4, но присутствует в достаточном количестве и Mg_2SiO_4, неизвестны. Железистый ортосиликат Fe_2SiO_4 носит название фаялита; он нередко содержит Mg_2SiO_4, но количество последнего весьма незначительно и обычно не превосходит 3,5%. Наличие перерыва в изоморфном ряде Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 ставит вопрос об отсутствии полной смесимости ортосиликатов Mg и Fe[1]). Все минералы этого ряда нередко содержат MnO (в разностях, богатых железистым компонентом, иногда до 4%, в оливинах, преимущественно магнезиальных, количество его обычно весьма незначительно), а также ничтожные примеси NiO и CoO.

Ряды Fe_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 и Mn_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 имеют гораздо меньшее значение и содержат сравнительно небольшое число минералов. Фаялит содержит иногда довольно значительное количество Mn_2SiO_4 (до 4% MnO) и носит тогда название марганцевого

---

[1]) Это может быть связано с неустойчивостью Fe_2SiO_4 в том классе, в каком обычно существует Mg_2SiO_4. Необходимо иметь в виду, что изучение физических свойств членов этой группы вызывает некоторые сомнения в принадлежности всех ее членов к одному и тому же изоморфному ряду. Веские указания на отсутствие полного изоморфизма были сделаны Фадеевым: вычисленные числа для удельного веса и кристаллической формы фаялита из наблюдений для форстерита и оливина не отвечают действительности. Повидимому мы встречаемся здесь с полиморфизмом, причем форстерит и оливин принадлежат к одному ряду (α), а гортонолит и фаялит — к другому (β), хотя оба кристаллизуются в ромбической системе. Вычисленный уд. вес α-Fe_2SiO_4 близок к 4,7, а для фаялита он равен 4,3. Для Mg_2SiO_4 мы имеем ясные указания на существование разностей, так как Эбельмен и Лешартье получили два разных типа Mg_2SiO_4, довольно резко различающиеся между собою по своим физическим свойствам.

фаялита. Под именем кнебелита выделяют смеси, в которых также преобладает Fe_2SiO_4 и состав которых может быть выражен формулой $nFe_2SiO_4 \cdot Mn_2SiO_4$, где n приближается к 2 или 3. Под именем тефроита выделяют ортосиликат, по своему составу приближающийся к формуле Mn_2SiO_4, однако он почти всегда содержит некоторое количество Fe_2SiO_4 (до 4% FeO), а также Mg_2SiO_4 (до 3% MgO). Марганцево-магнезиальные ортосиликаты очень немногочисленны и редки, причем в них всегда преобладает Mn_2SiO_4 (количество MgO не превышает 18%); таким ортосиликатам дают название магнезиального тефроита или пикротефроита. На рис. 11 дается диаграмма (по Болдыреву) химического состава оливинов общей формулы $(Mg, Fe, Mn)_2SiO_4$.

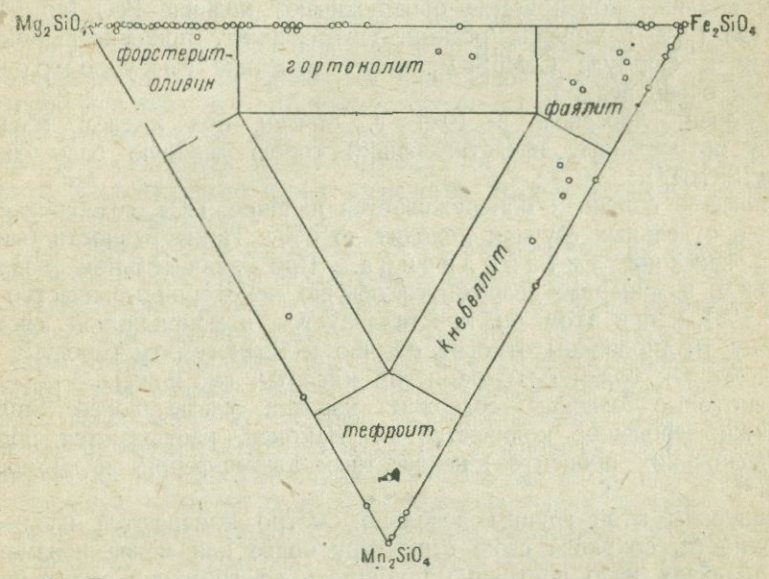


Рис. 11. Диаграмма химического состава минералов группы оливина.

Существуют ортосиликаты, представляющие смеси Fe_2SiO_4, Mn_2SiO_4, Zn_2SiO_4 и Mg_2SiO_4, в которых преобладают первые два и содержание ZnO достигает 11% — им дают название репперита или стирлингита[1]).

Ca, по сравнению с Mg, Fe и Mn, играет в ортосиликатах ничтожно малую роль. Ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 получен искусственно[2]),

[1]) В 1928 г. Палахом, Бауэром и Берманом описан под именем ларсенита новый минерал, представляющий собою ромбический ортосиликат состава $PbZnSiO_4$, в котором PbO — 56,66% и ZnO — 22,74%. Одновременно под именем кальцио ларсенита описывается минерал состава (Pb, Ca) $ZnSiO_4$, где Pb : Ca = 1 : 1.

[2]) Он известен в трех модификациях: α-, β- и γ-Ca_2SiO_4. α-ортосиликат устойчив от 1 410° до $t°$ плавления 2 130°, кристаллизуется в моноклинной системе; при 1 410° он обратимо превращается в β-Ca_2SiO_4, который кристал-

но в природе встречается чрезвычайно редко. Под именем шеннонита описан ортосиликат кальция ромбической системы, встреченный в мелилит-эвдиалитовом базальте Тасмании (Пауль, 1906 г.) и в мелилит-нефелиновом базальте Квебека (Боуэн, 1922 г.). Под именем ларнита описан (Тиллей, 1929 г.) α-Ca_2SiO_4 моноклинной системы из контакта известняка с долеритом (Ларне, Ирландия). Хотя анализы некоторых оливинов обнаруживают наличие в них небольшого количества CaO, однако Ca_2SiO_4 не дает изоморфных смесей с Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4 и Mn_2SiO_4. В природе известны ортосиликаты, представляющие собой *двойные соли* состава $CaMgSiO_4$, $CaMnSiO_4$ и $CaFeSiO_4$, которые между собою способны, повидимому, давать изоморфные смеси во всех отношениях. Минерал, по составу приближающийся к формуле $CaMgSiO_4$, носит название монтичеллита; в нем анализы почти всегда обнаруживают наличие FeO (до 5%) и MnO (до 1,5%); минерал редкий. Ортосиликат, приближающийся по составу к формуле $CaMnSiO_4$, носит название глаукохроита; минерал очень редкий.

Наконец, Ларсеном в 1921 г. описан под именем мервинита ортосиликат, представляющий собою двойную соль состава $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ [1]).

Иногда в оливинах обнаруживается наличие TiO_2, содержание которой в отдельных случаях доходит до 6%. Такие разности оливина носят название титаноливина. При значительном содержании TiO_2, в минерале содержится обычно некоторое количество H_2O (до 2,5%), и при этом он кристаллизуется в моноклинной системе; поэтому титаноливины относят обычно к клиногумиту (продукт присоединяется к солям ортокремневой кислоты, см. ниже).

Некоторые оливины содержат изредка следы солей $Sn(OH)_4$, а также небольшое количество F. Наконец, наблюдаются подмеси (до нескольких процентов) неизвестных алюмо-ферри- и хромосиликатов [2]).

Минералы этой группы довольно быстро изменяются на земной поверхности, сохраняя свою структуру более или менее неизменной. При анализах надо постоянно принимать во внимание это начинающееся разложение, совершающееся без нарушения кристаллической структуры и однородности кристалла. Главное изменение заключается в *поглощении небольшого количества воды,* которая как бы растворяется в массе силиката, не нарушая его однородности и слабо меняя его свойства. Это процесс, общий для силикатов, — на земной поверхности силикаты и алюмосиликаты при своем распадении поглощают этим путем огромное количество H_2O.

лизуется в ромбической системе; при 675° последний обратимо превращается в γ-Ca_2SiO_4, стабильный при низких температурах и кристиллизующийся в моноклинной системе. Ортосиликат Ca очень неустойчив при действии кислот и других солей и легко ими разлагается.

[1]) Минерал, приближающийся по своему составу к формуле $CaFeSiO_4$, в природе не известен и встречается лишь как изоморфная примесь к монтичеллиту; однако он был обнаружен в некоторых шлаках.

[2]) Во всяком случае анализ констатирует иногда присутствие Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3.

Другим процессом изменения, без видимого нарушения кристаллической структуры, является поглощение кислорода разностями, богатыми солями закиси железа. Процесс этот также совершается вначале без нарушения однородности кристалла, с слабым изменением оптических свойств[1]). Через некоторое время начинается видное под микроскопом выделение гидратов окиси железа или водных феррисиликатов, вследствие чего свойства и состав этих тел резко меняются.

Рентгенометрическое изучение силикатов показало, что во всех изученных структурах каждый атом Si находится в центре тетраэдра, четыре вершины которого заняты атомами O. Расстояние между центрами атомов Si — O равно, приблизительно, 1,62 Å, а расстояние между O — O равно, приблизительно, 2,6 Å. Эти кремнекислородные тетраэдры существуют в силикатах или изолированно, или сочленяются друг с другом, имея один, два или три атома O общими.

Ортосиликаты характеризуются кристалло-химической структурой, в которой никакие два кремнекислородные тетраэдра не обладают общими атомами O и все кремнекислородные тетраэдры являются *изолированными*. Связь между тетраэдрами в общую решетку осуществляется исключительно через посредство атомов металлов, входящих в состав ортосиликатов.

§ 133. Физические свойства. Все минералы группы оливина кристаллизуются в ромбической системе и изредка встречаются в хорошо образованных кристаллах, довольно богатых простыми формами (простых форм для оливина известно около 30). Обыкновенно преобладают кристаллы пластинчатого облика с сильным развитием (010) или (100). Для оливина заметно преобладание того или иного пинакоида, в зависимости от условий его образования. Так, кристаллы с сильным развитием (010) наблюдаются в основных плутонических и вулканических породах; кристаллы таблитчатые по (100) преобладают среди оливинов областей развития кристаллических сланцев.

Фаялит в природе редко встречается в кристаллах; только иногда он наблюдается в вытянутых, волосовидных кристаллах, образованных сублимацией (брейслакит). В длинных вытянутых по оси Z кристаллах (в микролитах) оливин находится в базальтовых породах. Оливин нередко встречается в форме микролитов и кристаллических скелетов в лавах, причем размеры этих микролитов едва достигают десятых долей микрона. Однако необходимо подчеркнуть, что минералы группы оливина редко дают отчетливо образованные кристаллы и встречаются обычно в виде отдельных бесформенных зерен или в зернистых, и притом часто в крупнозернистых массах.

Блеск оливинов стеклянный. Цвет разнообразный и зависит от химического состава (см. таблицу 5); разности, богатые Fe_2SiO_4, сильно плеохроичны. Прозрачные разности оливина называются хризолитом, который является драгоценным камнем.

---

[1]) То же самое мы наблюдаем для метасиликатов, алюмо- и феррисиликатов, фосфатов закиси Fe и пр.

§ 134. Условия генезиса и месторождения. Из минералов этой группы наиболее распространен оливин — $(Mg, Fe)_2SiO_4$, затем форстерит — Mg_2SiO_4 и фаялит — Fe_2SiO_4. Условия их генезиса весьма определенны и могут быть сведены к следующим типам:

1) *магматические выделения* (плутонические и вулканические породы):

a) ультраосновные породы (дуниты, лерцолиты и др.),

b) выделения в основных породах;

2) выделения на контактах с магматическими породами;

3) сублимация;

4) выделения в метаморфических породах.

Таким образом мы видим, что *минералы группы оливина характерны для глубоких слоев земной коры* (генезис их связан с высокой t° или высоким давлением).

1. В огромных количествах оливин выпадает в различных *ультраосновных плутонических и вулканических породах*[1]). Нередко горные породы и образуемые ими массивы состоят почти нацело из оливина (до 95—99%). Так, дунит состоит главным образом из оливина (Н. Зеландия, гора Дун — на протяжении 120 *км*, Урал, С. Каролина и т. д.), лерцолит — из оливина, диаллага и энстатита (окрестности озера Лерц в Пиренеях и др.), верлит — из оливина и диаллага и т. д. Большинство таких пород является наиболее основными продуктами диференциации расплавленной силикатной магмы определенных петрографических провинций. Кроме того, оливин входит в огромном количестве в различные массивные горные породы другого типа — базальты, эклогиты, габбро, нориты и т. д.

В основных породах оливин является одной из самых *древних* составных частей и выкристаллизовывается *раньше* большинства составляющих их минералов, например раньше метакремнекислых солей. Иногда в базальтах и мелафирах он образует особые скопления — «оливиновые бомбы», которые представляют собою первичные выделения этих вулканических пород в глубоких слоях земной коры до выхода их на земную поверхность. Эти бомбы образуют неправильные зернистые скопления оливина, размерами от нескольких миллиметров до нескольких кубических метров в объеме (окрестности Марбурга, Висбадена и др.). Как эти «бомбы», так и отдельные кристаллы оливина очень часто оказываются изъеденными новыми процессами разложения, вследствие наступивших после их образования неблагоприятных условий для их устойчивости. Вследствие такого первичного своего выделения оливин встречается очень часто *в вулканическом пепле* — в поднятой газами верхней шлаковой корке застывающей расплавленной лавы. В пепле Везувия, Этны, вулканов Оверни и др. кристаллы и осколки кристаллов оливина попадаются в огромных количествах.

2. *Контактовый тип месторождений* ортосиликатов относится почти исключительно к тефроиту, форстериту и монтичеллиту. Редко

---

[1]) Главная масса оливина сосредоточена в плутонических породах.

они образуют при этом сплошные скопления, а обыкновенно рассеяны в виде зерен и отдельных кристаллов в массе породы. Примером подобного рода месторождений могут служить окрестности Везувия. Силикатовая магма, поднимаясь из земных глубин, прорвала слои третичных доломитизированных известняков; вследствие выделения из магмы SiO_2 и воздействия ее на окружающие доломитизированные известняки шла реакция, в результате которой происходило образование монтичеллита.

3. *Сублимация.* Этот тип образования ортосиликатов характерен для фаялита. Весьма вероятно, что образование его в данном случае явилось следствием реакции летучего $FeCl_2$ с какими-нибудь кремнеземистыми соединениями. К этому типу генезиса фаялита относятся нахождения его в пустотах обсидиана в Иеллоустонском парке, в блоках Монте-Соммы и т. д. Пневматолитическое происхождение приписывают и некоторым гортонолитам.

4. Оливин встречается также в *областях развития гнейсов и кристаллических сланцев.* Иногда встречаются целые слои пород, состоящих почти сплошь из оливина, так называемые перидотиты, из оливина с авгитом — пикриты, палеопикриты и т. п. В других случаях в породах такого типа находятся включения отдельных зерен и кристаллов оливина или небольшие их скопления (например в окрестностях Сысертского и Кыштымского заводов на Урале, где в тальковом сланце встречается так называемый глинкит — оливин, содержащий до 17% FeO). В большинстве случаев это те же магматические древние оливиновые породы, только подвергшиеся процессам метаморфизации. Особенности процесса метаморфизации оставляют свои следы на некоторых физических свойствах подобных оливинов. Так например кристаллическая форма оливинов метаморфических пород имеет некоторые отличия.

Однако приходится допустить, что не всегда оливины метаморфических пород имеют такую, сравнительно простую историю. Ряд данных заставляет допускать то положение, что оливины не только могут «находиться» в метаморфических породах, но и в них «образовываться». Повидимому, SiO_2 и $MgCO_3$, в условиях среды метаморфических областей, способны соединяться друг с другом с образованием оливина.

Весьма часто оливин находится в метеоритах.

§ 135. Изменение. Образуясь при высокой t° или при большом давлении, минералы этой группы, попадая в иные физико-химические условия существования и подвергаясь воздействию некоторых реагентов, оказываются очень неустойчивыми и легко поддаются процессам метаморфизации.

Выделившись при условиях столь отличных от условий, которые господствуют на земной поверхности, они подвергаются здесь очень быстро различным изменениям. Вполне очевидно, что неустойчивость на земной поверхности таких распространенных соединений дает начало процессам выветривания огромного масштаба.

Наиболее важно распадение самого распространенного минерала этой группы — оливина. Обычный процесс изменения оливина на зем-

ной поверхности происходит под влиянием H_2O, O, CO_2. Процесс этот весьма обычен и может быть выражен следующей схемой:

$$\text{I. } (Mg, Fe)_2SiO_4 \rightarrow \begin{cases} Mg_3H_4Si_2O_9 \text{ серпентин} \rightarrow \begin{cases} \text{опал} \rightarrow SiO_2 \\ pMgCO_3 \cdot qH_2O\ ^{1)} \rightleftarrows MgCO_3 + H_2O \\ H_2O \end{cases} \\ \text{феррисиликаты } (Mg, Fe) \rightarrow Fe_2O_3 nH_2O \end{cases}$$

$$\text{II. } (Mg, Fe, Ni)_2SiO_4 \begin{cases} \ldots\ldots \text{ аналогично I случаю} \\ \ldots\ldots \text{ никелевые силикаты } Ni_3H_4Si_2O_9\ ^{2)} \text{ — нумеиты.} \end{cases}$$

III. Изоморфная подмесь Mn выделяется в конце концов в форме MnO_2.

IV. Изоморфная подмесь Co выделяется в конце концов в форме асболанов и т. д.

Переход оливина в серпентин иногда связан с образованием менее богатых водою неустойчивых соединений, например *вилларсита* [3]).

Нередко оливин начинает изменяться раньше всех других составных частей базальтов, мелафиров и т. п. В этом случае в кристаллах оливина можно проследить отложение серпентина по трещинам.

Превращение оливинов в серпентин происходит также и в более глубоких зонах земной коры, под влиянием воздействия на них горячих вод в гидротермальную фазу постмагматических процессов (см. ниже — генезис серпентина).

Процесс метаморфизации оливина связан с поглощением большого количества воды [4]). Происшедшие из них серпентины занимают нередко площади в десятки и сотни квадратных километров (Урал, Канада, США и пр.).

Надо отметить, что изучение этих реакций указывает на бо́льшую неустойчивость Fe_2SiO_4 по сравнению с Mg_2SiO_4; при условиях, господствующих на земной поверхности, Fe совершенно не может оставаться в форме ортокремневых солей и их производных. Чем беднее оливины Fe_2SiO_4, тем они более устойчивы на земной поверхности. При значительном количестве Fe из оливинов образуются разнообразные, мало изученные феррисиликаты (боулингит и др.), может быть близкие к хлоритам, в конце концов, также переходящие в лимонит.

В природе наблюдаются и более сложные изменения оливинов — переход их в роговую обманку. Переход этот, повидимому, связан

---

[1]) Разнообразные основные карбонаты магния. Иногда гидраты (брусит и немалит).

[2]) Переход в карбонаты Ni не наблюдается.

[3]) В вилларсите 4,5—6% H_2O, в серпентине около 13%.

[4]) Количество воды, заключенной в серпентинах, соизмеримо с массой воды океанов.

с поглощением кальциевого силиката, главным образом при одновременном разложении полевого шпата, например в оливиновых диабазах на северном берегу Онежского озера и т. д.

Таким образом история оливина — самого важного и распространенного ортосиликата — может быть представлена в общих чертах следующей схемою:

1) интрузия основных магм;
2) охлаждение, кристаллизация и выделение оливина;
3) поглощение H_2O, окисление $\overset{II}{Fe}$ в $\overset{III}{Fe}$, распадение;
4) образование серпентинов, феррисиликатов;
5) конечный переход этих соединений в SiO_2, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $Fe_2O_3nH_2O$, MnO_2 и соответственные другие соединения.

Группа виллемита

§ 136. По сравнению с ромбическими тригональные ортосиликаты играют в природе незначительную роль. Имеют некоторое значение лишь три минерала — виллемит Zn_2SiO_4, троостит $(Zn, Mn)_2SiO_4$ и фенакит Be_2SiO_4.

Виллемит по своему химическому составу близко отвечает формуле Zn_2SiO_4 (около 73% ZnO и 27% SiO_2), однако обычно содержит некоторое количество MnO и FeO. Кристаллизуется в ромбоэдрическом классе тригональной системы (C, L^3), но кристаллы встречаются мелкие и не часто; обыкновенно наблюдается в сплошном виде, в тонкозернистых агрегатах и в натечных формах. Уд. вес 3,9—4,2; тв. 5,5; блеск слабый жирный; цвет белый, желтый, бурый или красный, иногда зеленый. Виллемит образуется в верхних частях некоторых рудников, входя в состав галмея (вместе с смитсонитом — $ZnCO_3$, каламином — $Zn_2H_2SiO_5$ и пр.), продукта изменения цинковой обманки.

Троостит представляет собою изоморфную смесь цинкового и марганцевого ортосиликатов, и состав его может быть выражен формулою $(Zn,Mn)_2SiO_4$, причем цинковый компонент всегда значительно преобладает. Содержание MnO, согласно произведенным анализам, колеблется от 3,7 до 12,99%; кроме того, обычно присутствует некоторое количество FeO и MgO. Троостит кристаллизуется также в ромбоэдрическом классе тригональной системы и иногда образует довольно крупные кристаллы, но чаще встречается в сплошном виде, или образует зернистые агрегаты. Уд. в. 4—4,1; тв. 5,5; блеск стеклянный, но иногда жирный или металловидный; цвет спаржево-зеленый, желтый, серый или красновато-бурый. Встречается иногда вместе с франклинитом, как минерал контакта (в Стерлинге и Спарте в Нью-Джерси был найден вместе с франклинитом и цинкитом в таких больших количествах, что использовался как цинковая руда).

Фенакит — редкий минерал, по своему химическому составу довольно точно отвечающий формуле Be_2SiO_4; химические анализы показывают наличие в нем лишь незначительных примесей MgO, CaO, Al_2O_3 и Na_2O. Отличается от остальных ортосиликатов тем, что кислоты на него почти не действуют. Фенакит кристаллизуется в ром-

боэдрическом классе тригональной системы и часто встречается в хорошо образованных кристаллах, богатых простыми формами; довольно обычны двойники прорастания. Уд. вес 2,96—3,0; тв. 7,5—8; блеск стеклянный, склоняющийся к алмазовидному. Бесцветен, но иногда бывает окрашен в желтовато-белый или винно-желтый цвет, реже в розовый. Фенакит представляет собою характерный минерал пегматитовых жил, где встречается совместно с бериллом, хризобериллом, топазом и др. (Изумрудные копи на Урале, Ильменские горы).

Продукты присоединения к ортокремневым солям

Введение

§ 137. Остановимся несколько подробнее на особенностях и свойствах продуктов присоединения к ортосиликатам, так как общий характер законностей в структуре этой группы соединений сохраняет свое значение и по отношению ко всем остальным «продуктам присоединения» к ядрам иного строения (например к каолиновым).

Ортокремнекислые соли чрезвычайно легко подвергаются изменению как на земной поверхности или в областях метаморфизма, так и искусственным путем. Это изменение сказывается, главным образом, в присоединении к частице ортокремнекислой соли различных групп атомов — получаются соединения, общая формула которых:

$$n\overset{II}{R_2}SiO_4 \cdot qA,$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots, 8$; $q = 1$ или 2; A — посторонняя группа элементов, вошедших в состав данной соли. Эти сложные соединения сохраняют все основные черты ортокремневого ядра [тетраэдрические группировки $(SiO_4)^{-4}$], т. е. присоединение группы элементов A не нарушает общего характера физико-химической структуры ортокремневой соли, остающейся основным ядром соединения. Группа A во всех продуктах присоединения играет как бы подчиненную роль; доминирующее значение, набрасывающее отпечаток на общий характер комплекса физико-химических свойств данного продукта присоединения, имеет его ядро. Можно вообще сказать, что общий характер свойств продуктов присоединения не зависит от свойств группы A, а находится в тесной связи со свойствами основного ядра.

Вместе с тем, все продукты присоединения к одному и тому же ядру представляют один естественный ряд и тесно связаны между собою легкими превращениями друг в друга.

Так, для продуктов присоединения к ортосиликатам путем простых реакций отщепления (например иногда при нагревании), происходит отпадение частицы A и продукты легко возвращаются к исходной ортокремневой соли; действие некоторых веществ (например воды) приводит их к тем же продуктам, в которые переходят и чистые ортокремневые соли, и т. п. Отношение этих сложных тел к кислотам, к некоторым реакциям двойных разложений иногда аналогично с отношением ортокремневых солей. Так, многие продукты присоединения к ортосиликатам легко разлагаются HCl, HNO_3 и пр. причем часто

SiO_2 выделяется в форме студня, что, как мы знаем, типично для всех чистых ортосиликатов и пр.

В то же самое время далеко не безразлично, какая группа элементов — А — присоединяется к ортокремневому ядру и сколько элементов входит в состав группы А. Эта группа А имеет состав: H_2O, $R(OH)_2$, R_2O, RCl_2, RI_2, RBr_2, RF_2, RS, силикаты, алюмосиликаты и т. д. Никогда *не наблюдается,* чтобы на одну частицу ортокремнекислой соли приходилось *больше* двух таких частиц, составляющих группу А; обыкновенно приходится одна частица, изредка две. С другой стороны, мы очень часто наблюдаем, что несколько (до 8) частиц ортокремнекислой соли приходится на одну частицу А. Это указывает на сложность (бо́льшую величину) твердой частицы ортокремневого ядра, являющуюся иногда конденсированным продуктом.

§ 138. Продукты присоединения нельзя считать простыми молекулярными соединениями ортокремневой соли и соединения А. Правда, свойства ортокремневой соли в них выражены резко, но группа элементов А совершенно потеряла свои свойства и, очевидно, находится в соединении не в той форме, в какой она выражена в результате анализа, после выделения R_2SiO_4. Так например, в соединении $(MgFe)_3H_4Si_2O_9$ (серпентин), представляющем, как мы увидим далее, продукт присоединения к ортокремневому ядру сложной частицы метасиликата и элементов воды $2H_2O$ (т. е. А) выделяется только при красном калении, т. е., очевидно, элементы Н и О входят в состав серпентина не в форме H_2O. Еще резче это явление выражено для соединений, в которых А является алюмосиликатом.

С другой стороны, несомненно, что элементы группы А не входят в ортокремневое ядро, так как известны многочисленные реакции, при которых отдельные тела группы А могут легко замещать друг друга без разрушения основного соединения. Например известны переходы:

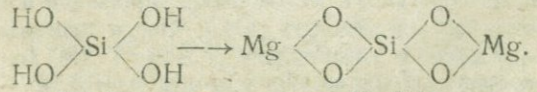
$$\underset{\text{хондродит}}{2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F,OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{серпентин}}{Mg_2SiO_4 \cdot [MgSiO_3 \cdot 2H_2O]}.$$

Эти своеобразные реакции, аналогичные реакциям разложения двойных солей, как бы указывают, что элементы группы А находятся в боковой цепи ортокремневого ядра.

В природе наблюдаются продукты присоединения только к ортокремневым солям (средним и кислым) изоморфного ряда магния, т. е. Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Ca . . .

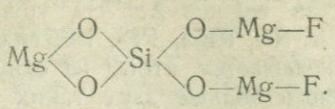
§ 139. Химический состав этих минералов может быть очень наглядно выражен в структурных формулах, которые иногда ясно передают особенности их химического характера.

Ортокремневая кислота и ее соли представляют продукты полного насыщения четырехатомного элемента Si, т. е.

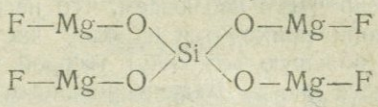


$Si(OH)_4$ ортокремневая кислота — Mg_2SiO_4 ортокремнекислый магний

Следовательно новые группы элементов — А — не могут присоединиться к Si, а входят в боковую цепь, присоединяются к металлам, заменяющим H гидроксильных групп. Например формула пролектита — $Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ с этой точки зрения будет такова:

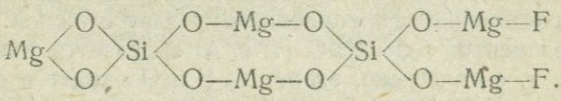


Очевидно, теоретически возможно существование:



т. е. $Mg_2SiO_4 \cdot 2MgF_2$, но уже существование соединений $Mg_2SiO_4 \cdot qMgF_2$ (где $q > 2$) невозможно по этой теории, и, действительно, такие соединения неизвестны.

Ортокремневые частицы очень легко могут соединяться между собою (давая конденсированные ядра), сохраняя неизменным одно и то же количество групп А — одну или две (и только). Так например для $2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ будем иметь:



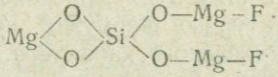
Очевидно, этим путем, аналогично опалам, могут входить n частиц Mg_2SiO_4, соединяющихся (в форме цепи) с одной или двумя частицами А, т. е. возможны соединения только $nMg_2SiO_4 \cdot A$ и $nMg_2SiO_4 \cdot 2A$ [1]).

Из этих формул ясны реакции взаимного обмена элементов, входящих в А без нарушения структуры ядра, и все другие химические свойства этих соединений, раньше указанные.

§ 140. Все эти соединения известны только в твердом состоянии, т. е. в кристаллических решетках. В этом они аналогичны так называемым молекулярным соединениям. Понятно, что при таком строении этих тел могут наблюдаться большие сходства их кристаллической структуры со структурой ортокремневых солей; к сожалению, огром-

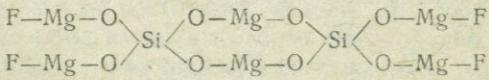
---

[1]) Решить, какую из двух возможных форм мы имеем среди данных соединений, мы не всегда можем. Форма $R_2SiO_4 \cdot A$ имеет асимметрическую структуру, например:



(1)

а форма $2R_2SiO_4 2A$ — симметрическую:



(2)

Очевидно, процентный состав обоих изомеров (1) и (2) совершенно один и тот же. Повидимому, среди природных соединений мы имеем представителей обоих изомерных рядов, судя по очень различному отношению этих тел к кислотам.

ное большинство этих соединений плохо кристаллизуется. Очень характерна частая окрашенность продуктов присоединения.

Можно различать эти соединения:

1) по характеру ортокремневого ядра и

2) по характеру группы А.

В таблице 6 приводятся имеющиеся здесь группы минералов.

Таблица 6

Основное ядро	Группа А	Название группы
Ортосиликат:		
I. (Mg, Fe), $(OH)_2$?	$MgSiO_3 \cdot H_2O$	1. Гр. серпентина
	MgF_2, $2MgF_2$, $Mg(OH)_2$	2. „ хондродита
	$H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 5H_2O$	3. „ палыгорскита
II. Ca	$CaAl_2SiO_6$	4. „ мелилита
	$CaAl_2Si_2O_8$	5. „ геленита
III. (Ni, Mg)	H_2O, $Ni(OH)_2$, H_2SiO_3	6. „ нумеита (гарньерита)
IV. Cu	H_2O, Aq	7. „ хризоколы
V. Zn	H_2O	8. „ каламина
VI. Mn	MnS, $MnCl_2$, H_2O и т. д.	9. „ гельвина [1])
VII. Fe	H_2O, $CaFe_2Si_2O_8$	10. „ ильваита

[1]) Эта группа (богатая иногда железным, бериллиевым и цинковым ортокремневыми ядрами) заключает ряд редких минералов (гельвин, фриделит, пиросмалит, даналит, лейкофеницит и т. д.), которые не играют почти никакой роли в химии земной коры.

Группа серпентина

§ 141. Эта наиболее важная группа заключает ряд весьма распространенных соединений, представляющих собою богатые водою продукты метаморфизма различных магнезиальных силикатов, образующихся иногда в огромных количествах в земной коре из пород, богатых оливином, энстатитом, диопсидом и т. п. Сюда относятся несколько минералов, отчасти плохо изученных. Наибольшее значение и распространение имеет серпентин (змеевик).

Химический состав. Химические анализы серпентинов позволяют вывести для них следующую эмпирическую формулу:

$$H_4Mg_3Si_2O_9$$

Однако, согласно анализам, серпентины почти всегда содержат, кроме H_2O, MgO и SiO_2, еще целый ряд других окислов. Прежде всего необходимо отметить наличие в серпентинах FeO (до 3% и более). Закись железа в главной своей части входит в состав серпентинов, изоморфно замещая в них MgO; серпентины, образуясь из оливинов общей формулы $(Mg, Fe)_2SiO_4$, удерживают в своем ядре некоторое количество FeO, и потому для них лучше давать эмпирическую формулу более общего вида:

$$H_4(Mg, Fe)_3Si_2O_9$$

Такое же положение, повидимому, занимают в серпентинах встречающиеся в них иногда в незначительных количествах MnO, ZnO, NiO [1]). Иногда в серпентинах обнаруживается небольшое количество CaO, которая, повидимому, входит в состав посторонних примесей (карбонат или какой-либо силикат из группы пироксенов). Такое же положение занимают обнаруживаемые часто при анализах Fe_2O_3, Cr_2O_3 и Al_2O_3; первые два входят в состав шпинелидов (магнетит и хромит), часто находящихся в виде примеси в серпентинах, а Al_2O_3 входит в состав некоторой примеси алюмосиликатов (быть может из группы хлоритов).

Количество воды в серпентинах, определяемое анализами, обычно довольно близко к количеству, которое вычисляется из вышеприведенной формулы серпентина (13,04%), однако в некоторых случаях наблюдаются довольно заметные колебания (от 10 до 15%).

Характер воды явно отличен от воды кислых солей. Возможно, что часть ее входит в ядро. С помощью термического анализа (кривые нагревания и кривые обезвоживания) Ф. В. Сыромятников (1934 г.) установил, что в серпентинах присутствует вода разного характера. Сравнительно небольшая часть воды выделяется при температуре около 100°. Эта вода гигроскопическая (адсорбционная). Главная масса воды выделяется при 530°, причем рентгенограммы не обнаружили изменения структуры обезвоженного серпентина. При 600° выделяется остальная вода, и при этом структура серпентина изменяется. Расчет показал, что на 4 молекулы $H_4Mg_3Si_2O_9$ при 530° выделяется 7 молекул H_2O и при 600° выделяется 1 молекула воды. На основании этого Сыромятников считает, что эта одна молекула воды является водой конституционной и входит в состав решетки серпентина, тогда как остальные семь молекул, подобно цеолитной воде, заполняют свободные промежутки в решетке; отсюда он выводит такую формулу для серпентина:

$$(OH)_2Mg_{12}Si_8O_{27} \cdot 7H_2O + Aq$$ [2]).

Выведем теперь, на основании химического характера серпентина, его генезиса, разложения и других данных, структурную формулу этого представителя семейства продуктов присоединения к ортосиликатам.

Во-первых, наблюдения показывают, что серпентины в природе легко образуются из оливина и энстатита, т. е. из $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и $(Mg, Fe)SiO_3$. Породы, содержащие оливин и энстатит (лерцолиты, гарцбургиты и др.), целиком переходят в серпентин. В природе наблюдается и обратное явление — переход серпентина в оливин (перидот).

---

[1]) В отдельных редких случаях содержание этих окислов достигает довольно значительных размеров: так, известно содержание MnO = 7,77%, ZnO = 3,90% и NiO = 2,83%. В случаях значительного содержания в серпентинах NiO, они являются рудой на никель. Существуют особые минеральные виды, являющиеся аналогами серпентина, содержащими в значительном количестве NiO, формула которых может быть выражена — $H_4(Ni, Mg)_3Si_2O_9$; сюда относятся: непуит (NiO до 50%, MgO до 3%), ревдинскит (NiO до 19%, MgO до 12%, FeO до 12%) и др.

[2]) На кривой нагревания серпентина Сыромятниковым установлен экзотермический скачок, который следует непосредственно за серпентиновой

Реакция таким образом обратима:

$$\text{серпентин} \rightleftarrows \text{оливин} + \text{энстатит} + \text{вода}.$$

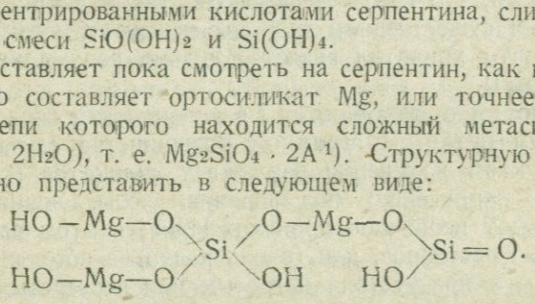
Направление хода данной реакции зависит от физико-химических условий окружающей среды.

Во-вторых, некоторые экспериментальные данные проливают свет на химическую структуру серпентина. Так например чрезвычайно характерна реакция разложения серпентина при нагревании. Серпентин при этом распадается по уравнению:

$$H_4Mg_3Si_2O_9 = \underset{\text{оливин}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{энстатит}}{MgSiO_3} + 2H_2O.$$

Эта реакция ясно указывает, что интересующее нас соединение заключает, с одной стороны, ортосиликат (т. е. группу >Si<), с другой — метасиликат (т. е. группу $> Si \doteq$) + элементы воды. При действии на обезвоженный серпентин слабой (2%) соляной кислоты последний нацело разлагается и значительная часть SiO_2 (почти 50%) переходит в раствор. Это обстоятельство подтверждает наличие в обезвоженном серпентине частицы ортосиликата. На различный характер Si в соединении $H_4(Mg,Fe)_3Si_2O_9$ указывает также выделение, при разложении концентрированными кислотами серпентина, слизистого кремнезема, т. е. смеси $SiO(OH)_2$ и $Si(OH)_4$.

Все это заставляет пока смотреть на серпентин, как на соединение, ядро которого составляет ортосиликат Mg, или точнее $(Mg,Fe)_2SiO_4$, в боковой цепи которого находится сложный метасиликат Mg и $H_2O(MgSiO_3$ и $2H_2O)$, т. е. $Mg_2SiO_4 \cdot 2A$ [1]). Структурную формулу серпентина можно представить в следующем виде:



§ 142. Физические свойства. Различают две морфологические разновидности серпентина: антигорит — пластинчатый или чешуйчатый и хризотил — волокнистый. Обе разновидности не дают ясно образованных кристаллов и встречаются обыкновенно в *плотных сплош-*

остановкой (600°), или он совершенно отчетливо отделен небольшим промежутком уже установившегося после выделения H_2O теплового режима. Рентгенограммы асбеста, длительно прокаленного при 600°, обнаруживают явное изменение структуры. Повидимому, после удаления H_2O получается соединение $Mg_3Si_2O_7$, в известной мере аналогичное $Al_2Si_2O_7$ (метанакрит, получающийся при прокаливании каолина). При распаде $Mg_3Si_2O_7$ выделяется тепло, что указывает также на некоторую аналогию с $Al_2Si_2O_7$, который при нагревании до 930° распадается также с выделением тепла. Таким образом серпентин аналогично каолину образуется, повидимому, с поглощением тепла.

[1]) Искюль (1917 г.), на основании изучения отношения серпентинов к действию на них соляной кислоты, приходит к иным заключениям. Согласно его опытам, в серпентинах мы имеем дело с кислотами, характер растворимости которых весьма мало отличается от растворимости *метакислот*. Поэтому он считает, что серпентины суть водные метакремнекислые соединения.

ных массах, которые под микроскопом оказываются состоящими или из чрезвычайно тонких спутанных волокон хризотила или из чешуйчатого антигорита. Иногда хризотил образует своеобразные параллельно-волокнистые агрегаты, отдельные волокна которых легко отделяются друг от друга; такие образования носят название хризотилового асбеста. Кроме того изредка встречается аморфный серпентин, представляющий собою типичный гель.

И антигорит и хризотил кристаллизуются в ромбической системе и очень близки по своим физическим свойствам. Уд. вес 2,5—2,7; тв. 2,5—3 (у антигорита бывает несколько больше). Блеск слабый, жирный, часто матовый, у хризотил-асбеста шелковый.

Цвет разнообразный, но чаще зеленый разных оттенков до черного, зависящий не исключительно от присутствия железа. В данном случае мы сталкиваемся с общим свойством, присущим всем продуктам присоединения: все они являются обыкновенно или телами окрашенными или поглощают определенные участки спектра. Явление это обусловлено их структурой. Оптические константы антигорита и хризотила колеблются, но в общем довольно близки между собой; характерным отличием является то, что антигорит оптически отрицателен, хризотил оптически положителен.

Можно думать, что как в химическом, так и в кристаллографическом отношении существенной разницы между антигоритом и хризотилом нет, и что хризотил является сильно развившимся по одной оси антигоритом[1]).

§ 143. Условия образования. Соединения эти образуются в природе различным путем. В огромном большинстве случаев серпентин является продуктом изменения различных силикатов (главным образом оливина и пироксенов) под влиянием воды. Значительно реже серпентины имеют первичное происхождение; в этом случае они выделяются или из растворов, или (очень редко) в последние стадии застывания магмы в присутствии нагретых или перегретых паров воды. Таким образом схема процессов образования серпентинов такова:

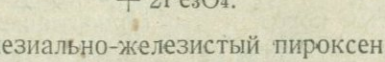
1) *метаморфизация оливинов и пироксенов;*
2) водные растворы верхней метаморфической оболочки;
3) последние стадии магматических процессов.

1. Серпентин нередко образует колоссальные скопления, слагая горную породу (серпентинит, змеевик), образовавшуюся из ультраосновных пород, состоящих по преимуществу из оливина и пироксенов (дуниты, перидодиты, гарцбургиты, пироксениты и т. д.). Превращение оливина и пироксенов в серпентин происходит, главным образом, под влиянием воздействия воды. Грахам (1917 г.), изучая серпентинитовый массив Квебека в С. Америке, пришел к заключению, что это превращение *под влиянием одной гидратации* может происходить лишь при условии достаточного содержания в оливине железа. Оливин, в кото-

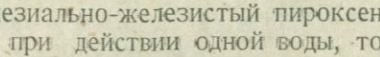
---

[1]) Искюль, считая серпентины водными метакремнекислыми соединениями, делит их на две группы: в одну входит плотный серпентин и хризотил, являющиеся пироксеновыми силикатами типа энстатита, представителем другой группы служит антигорит — соединение, химически подобное антофиллиту, минералу из группы амфиболов.

ром отношение Mg и Fe равно или меньше трех, может превратиться в серпентин по следующим реакциям:

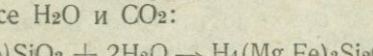


$$3Mg_3FeSi_2O_8 + 6H_2O + O \rightarrow 3H_4Mg_3Si_2O_9 + Fe_3O_4$$

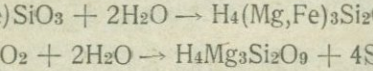


$$3Mg_2Fe_2Si_2O_8 + 6H_2O + O \rightarrow 3H_4Mg_2FeSi_2O_9 + Fe_3O_4.$$

В случаях, когда оливин содержит меньшее количество Fe, превращение его в серпентин *возможно лишь при участии в процессе* SiO_2 или CO_2; тогда процесс серпентинизации оливина можно выразить следующими реакциями:

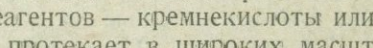


$$3Mg_5FeSi_3O_{12} + SiO_2 + 10H_2O + O \rightarrow 5H_4Mg_3Si_2O_9 + Fe_3O_4$$

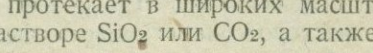


$$6Mg_5FeSi_3O_{12} + 3CO_2 + 18H_2O + O \rightarrow 9H_4Mg_3Si_2O_9 + 3MgCO_3 + 2Fe_3O_4.$$

Ромбический магнезиально-железистый пироксен (энстатит) может перейти в серпентин при действии одной воды, тогда как моноклинный известково-магнезиальный пироксен (диопсид) серпентинизируется при участии в процессе H_2O и CO_2:



$$3(Mg,Fe)SiO_3 + 2H_2O \rightarrow H_4(Mg,Fe)_3Si_2O_9 + SiO_2$$



$$3CaMgSi_2O_6 + 3CO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4Mg_3Si_2O_9 + 4SiO_2 + 3CaCO_3.$$

Таким образом, в большинстве случаев для серпентинизации оливинов и пироксенов, помимо главного реагента — воды, необходимо присутствие других реагентов — кремнекислоты или углекислоты; процесс этот в природе протекает в широких масштабах под влиянием воды, содержащей в растворе SiO_2 или CO_2, а также кислород в какой-то форме, способной произвести частично окисление FeO в Fe_2O_3. Серпентинизация оливиновых и пироксеновых пород сопровождается значительным увеличением их объема (около 30%) и образованием побочных продуктов — магнитного железняка и карбонатов (кальцита и магнезита); изучение серпентинитовых массивов подтверждает это и устанавливает постоянное содержание в них зерен магнетита, рассеянных в массе серпентина, а также карбонатов.

Воды, вызвавшие серпентинизацию ультраосновных пород, могут быть поверхностными (атмосферными) или водами магматического происхождения. В настоящее время большинство исследователей считает, что образование серпентинитовых массивов необходимо объяснять воздействием подземных глубинных вод и отнести их возникновение за счет *постмагматических термальных процессов.* За это говорит ряд обстоятельств: серпентинизация ультраосновных пород наблюдается часто на очень больших глубинах, куда проникновение атмосферных агентов трудно допустить; серпентинизация в более глубоких зонах нередко оказывается более полной, чем в поверхностных зонах того же месторождения; плотное сложение серпентинитов тоже противоречит образованию их в результате процессов выветривания — в этом случае следовало бы ожидать их раздробления и превращения в дресву, что, действительно, и наблюдается в случаях несомненного выветривания ультраосновных пород.

Вопрос о происхождении глубинных вод, вызвавших серпентиниза-

цию ультраосновных пород, не вполне выяснен и вызывает разногласия. Большинство исследователей связывает эти воды с кислыми интрузиями, более молодыми относительно ультраосновных пород, подвергшихся серпентинизации. Основанием для этого служат: нахождение в непосредственной близости от серпентинизированных участков ультраосновных пород массивов более молодых кислых пород; приуроченность наиболее сильно серпентинизированных полос к зонам разломов и трещин, по которым могли циркулировать горячие растворы, выделявшиеся из более молодого кислого интрузива; нахождение среди серпентинитов парагенетически связанной с ними ассоциации минералов, генезис которых необходимо связывать с выделениями из кислой магмы (везувиан, гранат и др.). Однако некоторые исследователи считают, что источник воды, вызвавшей серпентинизацию, лежит в самой магме ультраосновных пород, и что серпентинизация ультраосновных пород происходит в результате автометаморфизма их в последние стадии остывания, когда из глубин магматического очага в них внедряются огромные количества поднимающихся вверх горячих растворов. Оба эти взгляда имеют за собой достаточные основания, и можно думать, что в природе существуют серпентиниты, образовавшиеся как тем, так и другим путем.

Как указано выше, этим путем образуются в земной коре огромные количества серпентина, который слагает иногда значительные серпентинитовые массивы — пояса, протягивающиеся на десятки и сотни километров (Баженово-Алапаевское поле на восточном склоне Урала, Квебек в Канаде, Ю. Родезия и др.). Среди плотного серпентина этих массивов находятся месторождения хризотил-асбеста, который образует систему жилок. Волокна хризотила располагаются обычно перпендикулярно к стенкам жилок; длина их (а стало быть и мощность жилок) весьма разнообразна и колеблется от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Для объяснения генезиса жил хризотилового асбеста предложено несколько теорий, причем большинство из них связывает образование волокон хризотила с наличием трещин (хотя бы чрезвычайно тонких), в которых тем или иным путем идет кристаллизация серпентина из раствора.

Образование серпентина путем метаморфизма других магнезиальных силикатов при постмагматических гидротермальных процессах происходит не только среди массивных основных пород, но и в целом ряде месторождений иного типа, где имеются минералы, способные превратиться в серпентин при действии воды, содержащей SiO_2 или CO_2. Так, в контактово-метаморфических месторождениях постоянно наблюдается превращение в серпентин диопсида и иногда граната. Однако здесь серпентин не скопляется в сколько-нибудь значительных количествах.

Образование серпентина путем выветривания орто- и метасиликатов при воздействии на них атмосферных вод, содержащих CO_2 или SiO_2, несомненно имеет широкое распространение на земной поверхности и в зоне выветривания земной коры, но и здесь особо крупных скоплений серпентина и плотных серпентинитовых горных пород не образуется.

2. Выделение серпентинов *из водных растворов,* несомненно, имеет место в природе. Таким путем образуется иногда хризотиловый асбест в прожилках среди сплошных серпентинов. Кроме того, известны многочисленные случаи выпадения серпентина в доломитах при действии растворов SiO_2 на $(Ca, Mg)CO_3$ (офикальциты, некоторые мраморы — vert antique и т. д.).

Процесс этот обыкновенно идет под влиянием гидротермальных кремнекислых растворов, связанных с магматическими породами, интрудировавшими в известняки.

3. Существуют серпентины, образовавшиеся при выделении силикатов в последние стадии магматического процесса в присутствии нагретых или перегретых паров воды. Наблюдаются некоторые породы, в которых антигорит выпал, повидимому, *одновременно* с оливином, как бы под влиянием совместного действия высокой температуры и перегретой воды (например в Большом Венедигском массиве в Альпах— так называемый штубахит). Однако и здесь не исключается возможность предположения, что серпентин является вторичным по оливину и образовался в более поздние моменты остывания магматического очага под влиянием автометаморфизма.

§ 144. Изменение серпентинов на земной поверхности. Серпентин не является продуктом окончательного распадения на земной поверхности силикатов Mg.

На земной поверхности CO_2 вытесняет SiO_2 из серпентина, и соединение окончательно распадается на более простые компоненты по схеме:

$$H_4(Mg,Fe)_3Si_2O_9 \left\{ \begin{array}{ll} \text{а) основные, богатые } H_2O \text{ углекислые соли Mg}^{1)} \rightleftarrows & MgCO_3 + H_2O \\ \text{б) минералы группы палыгорскита} \rightarrow & \text{опал} \rightarrow SiO_2 + H_2O \\ \text{в) } Fe_2O_3 \cdot nH_2O & \end{array} \right.$$

Переход серпентинов в гидраты, карбонаты и простые окислы связан с образованием многих промежуточных соединений, переходных между серпентином и опалом. Он заключается, следовательно, в постепенном поглощении воды (может быть, в начале образуются растворы H_2O в серпентине)[2]; так образуются *силициофиты* (смесь опалов с богатыми H_2O силикатами Mg), *вебскиит* и т. п. Одновременно, под влиянием солей Ca на серпентин, идет образование метакремнекислых продуктов — роговообманкового асбеста, тремолита и пр.[3]).

---

[1]) К этим основным богатым H_2O углекислым солям Mg относятся *гидромагнезит* ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$), *лансфордит* ($MgCO_3 \cdot 5H_2O$), *несквегонит* ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$), *артинит* ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$). Все эти водные карбонаты очень неустойчивы и быстро переходят в коллоидальную разность $MgCO_3$, так называемый *джиобертит*.

[2]) Такую воду заключает хризотил, благородный серпентин, боуэнит (опыты Замбонини).

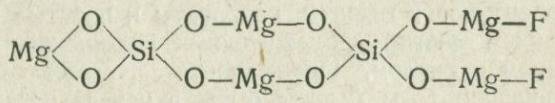
[3]) Встречается в значительных количествах среди серпентинов в дачах Редвинского завода на Урале.

На ряду с такими процессами *выветривания* надо поставить процессы *метаморфизации* серпентинов. Они нередко тесно связаны с тектоническими изменениями земной коры, с образованием горных цепей. Эти процессы идут всюду, где серпентины подвергаются давлению. Они очень интересны и важны потому, что вызывают обратное выделение в земную кору свободной воды, химически захваченной ранее, при превращении ортосиликатов в серпентин. При действии давления, серпентины дают роговообманковые минералы, в частном случае нефрит (работы Кальковского). Так, всюду в Лигурии, в связи с динамометаморфическими процессами, шедшими в третичную эпоху при образовании Аппенин, серпентины перешли в нефрит. Этот процесс шел при действии солей кальция. Одновременно алюмосиликаты, находившиеся вместе с серпентином, перешли в хлорит.

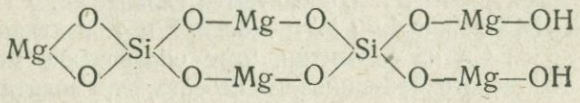
Хризотиловый асбест — плохой проводник тепла, электричества и звука, что делает его весьма ценным материалом в целом ряде отраслей промышленности. Крупные месторождения хризотилового асбеста мирового значения находятся в провинции Квебек в Канаде и в Баженовском районе на Урале.

Группа хондродита

§ 145. Химический состав небольшой группы хондродита долгое время не поддавался точному определению. После работ Пенфильда и Гоу и проверки их Шегреном, химическую природу этих соединений можно считать установленной. Минералы этой группы представляют изоморфную смесь соединений $nMg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ и $nMg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2$, где преобладают фтористые соединения, причем $n = 1, 2, 3$ и 4. Структурные формулы этих двух соединений можно представить в следующем виде (например для хондродитовой смеси):

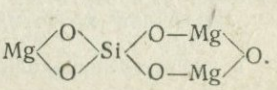


и



Теоретически n может быть больше 4, так как для марганцевых (хлористых) соединений известен минерал типа $8Mn_2SiO_4 \cdot MnCl_2$ (фриделит). В изоморфную смесь входят соответственные железные соединения $nFe_2SiO_4 \cdot Fe(F,OH)_2$.

---

[1]) Может быть $nMg_2SiO_4 \cdot MgO$, т. е.  .

Сюда относятся следующие минералы (таблица 7):

Таблица 7

Название	Химический состав	Кристаллическая система	Отношение осей $a : b : c$	Пл. опт. осей	Уд. вес	Тв.
1. Норбергит	$Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Ромбическая	1,0803 : 1 : 1,8862	(001)		6,5
2. Хондродит	$2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Моноклинная	1,0863 : 1 : 3,1445	36°c(001)	3,1—3,2	6—6,5
3. Гумит	$Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Ромбическая	1,0803 : 1 : 4,4034	(001)		6
4. Клиногумит[1])	$4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	Моноклинная	1,0803 : 1 : 5,6588	9°c(001)		6

[1]) *Титаноклиногумитом* называют разность клиногумита, содержащую Ti и Fe. Сюда же следует отнести *лейкофеницит*, состав которого может быть выражен формулой $3Mn_2SiO_4 \cdot Mn(OH)_2$.

Резко бросается в глаза очень близкая кристаллическая сетка этих соединений [1]). Эти тела большею частью желтого (иногда красного) цвета, нередко очень плеохроичные. Они встречаются в кристаллах (иногда с большим количеством простых форм) и в зернистых массах.

Все эти вещества резко выраженного *контактового характера*, причем они образуются, повидимому, в связи с метаморфизацией оливиновых минералов [2]). Они встречаются в блоках Монте-Соммы, в кристаллических известняках в связи с выходом оливиновых пород, нередко вблизи контактовых выделений магнитного железняка и т. д. Иногда (главным образом хондродит) они встречаются в довольно больших количествах (Кафвельторп в Норвегии, Брюстер в США и т. д.). Иногда находятся в кристаллических известняках, сопровождающих кристаллические сланцы (о-в Паргас в Финляндии). Наиболее распространен хондродит.

Все эти минералы очень быстро переходят на земной поверхности в серпентин, аналогично оливину; нередко одновременно образуется брусит $Mg(OH)_2$; эти два продукта, очевидно, образуются одновременно, при разложении минералов группы хондродита под влиянием воды.

Группа палыгорскита

§ 146. Химический состав. Минералы группы палыгорскита являются одними из распространенных соединений Mg в коре выветривания. Природа этой весьма сложной группы выяснена А. Е. Ферсманом (1913 г.). Название группы дано было Савченковым в 1862 г.

Палыгорскиты являются сложными соединениями SiO_2, Al_2O_3, MgO и H_2O и представляют собою кислые ортосиликаты магния (в ядре)

[1]) Малляр относит их вследствие этого к одной сетке (гумита), считая хондродит и клиногумит за двойниковые сростки гумита.

[2]) Т. е. действием летучих фтористых металлов в присутствии воды.

с алюмокремневыми кислотами в боковой цепи, причем количество Al_2O_3 и MgO изменяется в них в обратной зависимости от 0 до 24%. Существуют соединения, в которых Al_2O_3 заменен Fe_2O_3, т. е. в боковой цепи присутствует не алюмокремневая кислота, а феррикремневая (несколько иного строения); такие минералы Ферсман объединяет в особую группу под именем *ксилотилов*.

Общая формула относящихся сюда соединений может быть представлена в следующем виде:

$$p \text{ ядро} \cdot qA$$

или

$$p \text{ ядро} \cdot qA_1$$

$$\text{ядро} = H_8Mg_2Si_3O_{12} = Mg_2SiO_4 \cdot 2H_4SiO_4$$

$$A = H_{10}Al_2Si_4O_{16} = H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 4\,H_2O$$

$$A_1 = H_{10}Fe_2Si_3O_{14}$$

где $p = 1,\ 2,\ 3;\ q = 0,\ 1,\ 2.$

Ферсман выделяет в группе палыгорскита следующие минералы:

парасепиолит	ядро
β-пилолит	3 ядро + 1A
α-пилолит	2 ядро + 1A
β-палыгорскит	1 ядро + 1A
α-палыгорскит	1 ядро + 2A
парамонтмориллонит	силикат A

В группе ксилотила:

парасепиолит	ядро
β-пилолит железистый	3 ядро + 1A₁
α-пилолит железистый	2 ядро + 1A₁
β-палыгорскит железистый	1 ядро + 1A₁
α-палыгорскит железистый	1 ядро + 2A₁
нонтронит	силикат A₁

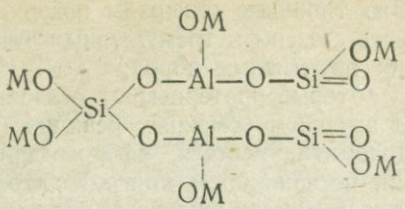
Усложнение состава минералов группы палыгорскита заключается в том, что Al_2O_3 может в них изоморфно замещаться Fe_2O_3 и Mn_2O_3, а MgO — FeO, MnO, CaO и NiO.

Эта группа минералов требует еще серьезных химических исследований.

В группе палыгорскита мы впервые встречаемся с соединениями, в боковой цепи которых стоят алюмосиликаты (феррисиликаты). При этом алюмосиликат (феррисиликат), стоящий в боковой цепи палыгорскитов (как и в группе геленита, мелилита и ильваита), резко отличен по свойствам от свободного алюмосиликата указанной формулы.

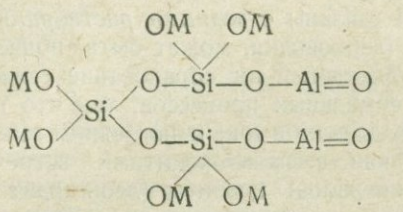
Так, при выветривании минералы эти не дают соединений каолинового строения, следовательно и алюмосиликат, входящий в группу A, не должен иметь каолинового строения — факт, вполне совпадающий с вышеприведенной гипотезой иного расположения групп атомов в приставке A, чем то, какое мы выражаем в результате анализа, после отделения ядра.

С этой точки зрения, например, для соединений типа $M_4SiO_4 \cdot M_2Al_2Si_2O_8$ возможны такие структурные формулы:



(I)

или



(II)

Эти формулы позволяют предвидеть некоторые свойства выраженных ими соединений. Так, каолиновое ядро здесь исчезло, следовательно выветривание этих продуктов не дает соединений каолинового строения; тела (I) будут легко давать алюминаты, чего нельзя ожидать от (II), легко переходящих в силикаты и пр.

§ 147. Физические свойства. Внешний вид образцов палыгорскита крайне разнообразен и лучше всего характеризуется теми названиями, которые обычно давались ему раньше — *горная кожа, горная пробка, горная бумага* и т. д. Это все те спутанноволокнистые, тонкокристаллические, легкие пористые массы, которые раньше считались за разновидности асбеста. Нередко палыгорскит сплошь заполняет полости трещин среди пород в виде плотного картона, пропитанного карбонатами Ca и Mg. Весьма обычны явления срастания и прорастания палыгорскита и доломита или кальцита (при растворении в HCl обнаруживается значительная примесь переплетающихся волокон палыгорскита). Часто тесная связь палыгорскита с известняком, доломитизированным мергелем, делает его незаметным для глаз исследователя.

Физические свойства членов группы изучены недостаточно. Минералы эти в большинстве случаев бесцветны, с розоватым, желтоватым, голубоватым или буроватым оттенком, и сравнительно редко характеризуются зеленоватым тоном. Наиболее заслуживающие доверия данные относительно удельного веса сходятся на цифрах 2,1—2,3. Палыгорскиты оптически двуосны, причем их оптическая ориентировка и прямое погасание делают весьма вероятным, что они принадлежат к ромбической системе. Показатель преломления колеблется около 1,55. Величина двойного лучепреломления колеблется между 0,015 и 0,020.

Между собою члены группы весьма схожи по своим химическим и физическим свойствам, а также и по условиям генезиса.

§ 148. *Генезис и изменения.* Палыгорскиты образуются при нормальных условиях коры выветривания из холодных или слабо нагретых водных растворов. Это типичные минералы поверхности. Условия их образования могут быть сведены к трем главным типам:

1) при разрушении эруптивных пород;

2) при процессах, которые претерпевают осадочные породы на поверхности земли под влиянием обменных реакций (катагенеза), в области известняка, доломита, мергеля, сферосидеритовых конкреций, гипса, морской пенки, песчаников и конгломератов (чаще аркозов);

3) в области рудных процессов жильного, контактового и метасоматического характера.

Все типы генезиса связаны с *водными растворами в поверхностных частях земной коры* (верховодки, может быть, почвенные воды). В областях рудных месторождений их образование связано с самыми последними стадиями термальных процессов, так что палыгорскит почти без исключения принадлежит в них к последним генерациям. В тесной парагенетической связи с палыгорскитами встречается целый ряд других вторичных минералов: цеолиты (леонгардит и др.), карбонаты Ca и Mg и др.

Палыгорскиты, являясь минералами коры выветривания, очень устойчивы в этой зоне и характер их изменений здесь неясен. Во всяком случае характерно, что при разрушении они не дают алюмокремневых кислот; повидимому, одновременно с отщеплением боковых цепей идет их распад и происходит накопление халцедона и вторичного кварца. Попадая в более глубокие зоны с иными условиями термодинамического равновесия, палыгорскиты, повидимому, превращаются в кислые метасиликаты (тальк) или, в конечном случае, в метасиликаты роговообманкового ряда.

Группа мелилита и геленита

§ 149. Химический состав. Прежде чем приступить к описанию минералов этой группы, необходимо упомянуть о некоторых особенностях простых силикатов Ca. Наблюдения в природе и опыты в лаборатории показали, что в то время, как метасиликаты Ca являются телами весьма обычными и устойчивыми, ортосиликат Ca — Ca_2SiO_4 — в больших кусках в чистом виде при нашей обычной температуре и давлении существовать не может. В природе чистый Ca_2SiO_4 очень редок (шеннонит, ларнит; см. выше); в лабораториях продукт, получаемый при сплавлении $2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4$, в высшей степени неустойчив, и при застывании сплава последний распадается в порошок, вследствие перехода образовавшегося Ca_2SiO_4 в другую полиморфную разность; минеральные кислоты и углекислота воздуха легко разлагают его. Искусственный $Ca_2SiO_4 \cdot CaCl_2$ быстро разлагается водой. Однако в сложных химических реакциях, идущих в природе, Ca_2SiO_4 способен входить в комплексные тела с алюмосиликатами, например, давая $CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ — гранаты.

Этим сложным алюмосиликатам, связанным с Ca_2SiO_4, аналогична группа геленита и мелилита, о которой необходимо сказать несколько слов, хотя ее строение может быть определено лишь довольно условно.

Анализы геленита и мелилита часто приводят к следующим эмпирическим формулам:

Геленит — $Ca_3Al_2Si_2O_{10}$
Мелилит — $Ca_7Al_2Si_5O_{20}$ и др.

Оказалось, что тела эти между собою тесно связаны; они переходят *одно в другое* и дают изоморфные смеси, а также характеризуются многими аналогичными реакциями. Кроме того, эти соединения чрезвычайно близки к искусственному силикату, очень обычному в шлаках (при употреблении плавней — известняков), который был назван Фохтом *окерманитом*.

Формула этого силиката:

$$(CaMg)_4Si_3O_{10}, \text{ т. е. } (CaMg)_2SiO_4 \cdot 2(CaMg)SiO_3.$$

Мелилиты и гелениты, таким образом, по своей химической формуле могли бы быть отнесены к продуктам присоединения или к алюмосиликатовым или к силикатовым ядрам. С полной несомненностью вопрос решен быть не может, но следующие их свойства заставляют склоняться к формуле этих тел, *как продуктов присоединения к ортосиликатовому ядру:* $(Ca_2SiO_4)^n \cdot qAL$, где $n = 3—5$; $q = 1,2$; причем AL является алюмосиликатом.

1. Перехода минералов этих групп в соединения каолинового строения, каковой факт характеризует собою алюмосиликаты с каолиновым ядром, *мы не наблюдаем*.

2. Соединения эти, подобно всем продуктам присоединения к ортосиликатову ядру, *легко разлагаются кислотами*. Их разложение идет легче, чем разложение соответственных чистых ортосолей, причем HCl выделяет из них *студнеобразную кремневую кислоту*. Что же касается продуктов присоединения к алюмосиликатам (солям двухвалентных металлов), то последние труднее разлагаются кислотами (эпидоты, гранаты).

3. При процессах метаморфизации эти соединения переходят в гранаты, в которых несомненно есть частица $CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ [1]).

4. Удельный вес у всех продуктов присоединения к ортосиликатам или неизменен, или мало повышается сравнительно с удельным весом чистого ядра. Удельный вес продуктов присоединения к алюмосиликатам, наоборот, повышается сравнительно с удельным весом чистого алюмосиликатного ядра. Здесь он не повышен.

5. Не менее характерна *твердость* этих соединений. Твердость всех продуктов присоединения к ортосиликатам или равна, или меньше твердости самого ядра. Твердость продуктов присоединения к алюмосиликатам или не изменяется, или увеличивается по сравнению с твердостью самого алюмосиликатового ядра. Здесь она равна или меньше твердости ортосиликатов.

---

[1]) Таким образом, при переходе мелилита в гранат происходит простая перегруппировка компонентов без нарушения процентного содержания входящих в соединение элементов (аналогично явлениям таутомерии в органических соединениях).

6. Наконец, близость к силикату — окерманиту и характерные условия парагенезиса заставляют склоняться для этих соединений к следующим формулам:

$$\text{Геленит} — Ca_2SiO_4 \cdot CaAl_2SiO_6$$
$$\text{Мелилит} — (Ca_2SiO_4)^n \cdot qCaAl_2Si_2O_8,$$

где $n = 3 — 5$; $q = 1{,}2$; Ca может изоморфно замещаться Mg, Fe, Mn.

§ 150. Физические свойства. Тела эти встречаются большею частью в микроскопически мелких призматических или таблитчатых кристаллах квадратной системы (иногда количество таких выделений, особенно мелилита, в породе весьма велико). Реже известны призматические крупные кристаллы.

Некоторые из физических свойств геленита и мелилита приведены в таблице 8.

Таблица 8

Название	Кристаллическая система	Отношение осей	Уд. вес	Тв.	Цвет	Облик кристаллов
Геленит	Квадратная	1 : 0,40006	2,9—3,1	5,5—6	Зеленовато-серый, бурый	Низкие призматические; ясная сп. по (100)
Мелилит	Квадратная	1 : 0,45483	2,9—3,1	5—5,5	Белый, желтый бурый	Таблицеобразные короткопризматические

Оптически то положительны, то отрицательны, что указывает на разнообразный характер изоморфных компонентов; может быть есть два разных мелилита.

§ 151. Генезис и изменения. Геленит образуется в огромном количестве в шлаках при добыче железа и других металлов. В природе это довольно редкий минерал контактов.

Гораздо важнее в природе мелилит. Он наблюдается:

1) в основных магматических породах и

2) в контактах.

Для первого способа образования мелилита особенно характерно нахождение его в базальтах — мелилитовые базальты. Эти базальты представляют собою большею частью дайковые (жильные) породы, состоящие из мелилита и пироксена, иногда с нефелином, лейцитом или оливином. Таким образом мелилиты образуются при условиях, характерных для генезиса ортосиликатов, и связаны с процессами, идущими на большой глубине при высоких температурах и под большим давлением [1]). Подобно тому как для первичных силикатов Mg характерна группа оливина, так для Ca — *группа мелилита,* являющаяся главной формой выделения первичных соединений Ca в основных породах.

[1]) Т. е. условия его генезиса резко отличны от условий генезиса продуктов присоединения к кальциевому алюмосиликатовому ядру (см. группу эпидота).

Уже микроскопические включения мелилита в базальтах являются сильно измененными, мутными, так как на земной поверхности минералы эти неустойчивы. Характер продуктов выветривания мало изучен.

Группа нумеита (гарньерита)

§ 152. Группа никелевых силикатов, представляющих собою продукты присоединения к ортосиликатовому ядру, содержит довольно большое число минералов, которые иногда являются коллоидами и имеют колеблющийся химический состав. Формулы относящихся сюда соединений установлены не вполне точно; некоторым можно приписать общую формулу

$$nNi_2SiO_4 \cdot qH_4SiO_4 \cdot H_2O,$$

причем часть никелевого силиката замещена магниевым и железным силикатами. Некоторые являются аналогами серпентина, в котором бо́льшая или меньшая часть магния заменена никелем. Они образуют землистые, конкреционные, сплошные коллоидальные массы, обыкновенно зеленого цвета. Существует много названий, относящихся к этой группе минералов, — *нумеит, гарньерит, гентит, никелевый гимнит, ревдинскит, непуит* и др., причем иногда это синонимы одного и того же минерального вида, иногда под одним именем описывались минералы, довольно резко различные по своему составу. Эти минералы отличаются разным количеством ортосиликатовых ядер, соединенных с водою, и различными отношениями между $(Ni_1Mg)_2SiO_4$ и H_4SiO_4, входящими в состав ортосиликатового ядра. Эти минералы представляют продукт изменения никелевых ортосиликатов, иногда они образуются из Ni-содержащего серпентина. В некоторых случаях они скопляются в значительных количествах и служат важною рудою на Ni, например в Новой Каледонии, в окр. Франкенштейна в Силезии, в окр. Ревдинского завода и в Верхне-Уфалейском р-не на Урале и т. п. Процесс их образования аналогичен образованию серпентина или сепиолита.

Группа хризоколлы

§ 153. Небольшая группа этих минералов представляет поверхностные продукты изменения медных солей, во многом аналогичные сепиолиту и кислым метакремневым минералам. Минералы эти образуют коллоидальные смеси и не дают ясных кристаллов, почему различение их представляет большие трудности; повидимому, два соединения могут считаться более или менее точно установленными:

Хризоколла — $CuH_2SiO_4 \cdot H_2O$
Асперолит[1]) — $CuH_2SiO_4 \cdot 2H_2O$

---

[1]) Ортокремнекислая соль, составляющая ядро этих соединений, так называемый диоптаз — CuH_2SiO_4, кристаллизуется в зеленых кристаллах тригональной системы (строение C, L^3). Соединение это довольно редко; образуется из хризоколлы. В отличие от хризоколлы разлагается кислотами с выделением студенистой кремневой кислоты; хризоколла выделяет порошковатую кремнекислоту.

Однако есть более богатые водою разности, тесно смешанные иногда с опалами, карбонатами, лимонитом, фосфатами и т. п. Большею частью зеленые (иногда синеватые) натечные, сплошные массы, иногда конкреции и псевдоморфозы (по азуриту, атакамиту и т. п.).

Встречаются в верхних частях меднорудных месторождений, нередко в значительных количествах (рудники Урала, особенно Богословские и Н.-Тагильские, медные рудники Казахстана и т. п.).

Группа каламина

§ 154. Аналогичные цинковые соединения, производные ортокремнекислого ядра, известны в виде небольших изоморфных подмесей к некоторым никелевым, марганцевым и магнезиальным минералам, рассмотренным ранее (например к гентиту, к некоторым серпентинам и т. п.).

Известно одно соединение — даналит[1]), в котором есть в изоморфной смеси значительное количество цинкового силиката.

Сюда же должен быть отнесен (как уже указано Раммельсбергом) каламин — $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$. Многие ученые относят его к метакремневым солям и придают ему формулу:

$$[Zn(OH)]_2SiO_3$$ [2]).

Каламин бесцветен, прозрачен, встречается в превосходно выраженных кристаллах ромбической системы, строения $L^2,2P$. Иногда встречается в сплошных землистых массах тесно смешанным с $ZnCO_3$ (*галмей*). Иногда заключает примесь какого-то соединения Pb; местами богат силикатом Cd, придающим ему желтый цвет. Образуется в верхних частях цинковых месторождений, путем изменения цинковой обманки. Является иногда рудой на Zn (Альтенберг ок. Аахена, огромные залежи в Миссури, окр. Фреденсвилля в Пенсильвании, окр. Нерчинска и т. п.).

На земной поверхности превращается в $ZnCO_3$ и SiO_2.

СОЛИ МЕТАКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

Общее введение

§ 155. Группа природных солей метакремневой кислоты, так называемая группа *пироксенов (авгитов)* и *амфиболов (роговых обма-*

---

[1]) Аналогично фриделиту:

$$Fe_2SiO_4 \cdot MnS$$
Zn Zn
Be
Mn

[2]) Отнесение каламина к метакремнекислым солям сделано на том основании, что: 1) данные анализа отвечают этой формуле и 2) вода выделяется при t° выше 340°. Но это не противоречит отнесению каламина к ортосиликатам, так как анализ отвечает и этой формуле, а вода выделяется в аналогичных производных этого ряда также при высокой температуре (например в серпентине). Противоречит отнесению каламина в метакремнекислый ряд: 1) выделение кремневой кислоты при действии кислот

нок) — является гораздо более распространенной и важной, чем ортосиликаты. В то время как чистая метакремневая кислота — H_2SiO_3 — в природе неизвестна, ее соли — метасиликаты — весьма обычны и широко распространены. Они составляют до 16,8% по весу изверженных пород (Кларк). Метасиликаты во многом довольно резко отличаются от солей ортокремневой кислоты; их особенности и отличия от ортосиликатов выражаются прежде всего в следующем:

1. С точки зрения химического состава, все метасиликаты представляют собою соединения общей формулы [1]):

$$\overset{II}{R}SiO_3, \text{ где } \overset{II}{R} = Mg, Fe, Ca, Mn, Zn \mid Cd, Ni, Co, Cu \text{ [2])}.$$

Помимо отличия в самой формуле растворителя, в *солях метакремневой кислоты Ca играет весьма важную роль,* тогда как в ортосиликатах Ca, по сравнению с Mg, Fe и Mn, играет ничтожно малую роль. Соединение $CaSiO_3$ устойчиво и очень распространено, в то время как чистый Ca_2SiO_4, как было указано выше, очень неустойчив и встречается в природе чрезвычайно редко.

2. Метасиликаты характеризуются выраженною иногда способностью к образованию двойных солей, например $MgCaSi_2O_6$, $FeCaSi_2O_6$ и др.

3. Способность к образованию продуктов присоединения у метасиликатов выражена довольно слабо, но в то же время они дают очень часто кислые соли с переходом к опалу.

4. У метасиликатов чрезвычайно резко выражена способность растворять различные алюмосиликаты.

5. Метасиликаты отличаются резко выраженным полиморфизмом.

6. Средние соли метакремневой кислоты, по своим физико-химическим свойствам и химическому составу, вообще гораздо более разнообразны, чем средние соли ортокремневой кислоты.

7. Наконец, отношение метасиликатов к кислотам резко отличается от такового ортосиликатов. В то время как ортосиликаты очень легко разлагаются при действии на них кислот, метасиликаты обычно разлагаются кислотами с большим трудом, причем освободившийся кремнезем выпадает в виде порошковатого осадка. Как указано было выше, при действии на метасиликаты слабой (2%) соляной кислоты они, в отличие от ортосиликатов, разлагаются в незначительном количестве, и кремнекислота разложившейся части в главной своей массе сразу выпадает в виде порошковатого осадка, переходя в раствор в ничтожных сравнительно количествах.

§ 156. Давно уже было замечено, что, при анализе какого-нибудь авгита или роговой обманки, мы не получаем формулы чистого метасиликата. Почти всегда получается *некоторый остаток* (примесь), ко-

---

в форме студня, 2) переход его в Zn_2SiO_4 при потере воды (и в природе в виллемит) и 3) продукты его разрушения $ZnCO_3$ и SiO_2, соответствующие продуктам разрушения серпентина.

[1]) Для растворителя.

[2]) Элементы расположены приблизительно в порядке их распространенности в данных соединениях. Черта отделяет «микроэлементы» — «следы».

торый не укладывается в рамки формулы чистой соли метакремневой кислоты — $\overset{II}{R}SiO_3$. Обыкновенно метасиликат указанной формулы составляет всего лишь около 60—90% по весу природных солей метакремневой кислоты. Остальное, вообще говоря, будут «примеси» [1]). По мере исследования оказалось, что эти подмеси, как по своим формулам, так и по составляющим их элементам, крайне разнообразны. Оказалось, что кроме элементов изоморфного ряда магния, входящих в состав растворителя

$$\overset{II}{R}SiO_3, \text{ где } \overset{II}{R} = Mg, Fe, Ca, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Cu,$$

в состав авгитов и роговых обманок входят еще следующие элементы:

$$Na, H, (K), (Li);$$
$$\overset{III}{Al}, \overset{III}{Fe}, Cr, V, (\overset{III}{Ti}, \overset{III}{Mn});$$
$$\overset{IV}{Ti}, Zr;$$
$$F.$$

Общий характер авгитов и роговых обманок, как солей метакремневой кислоты, был выяснен уже в 1820—30 годах Розе. Позже Раммельсберг обратил внимание на значение трехвалентных металлов в строении этих тел и применил к ним учение об изоморфных смесях. Оно было развито и изменено Г. Чермаком, несколько измененные идеи которого лежат в основе наших современных воззрений.

В настоящее время *полной* теории химического строения природных метасиликатов мы не имеем, однако в большинстве случаев мы можем разобраться в той форме, в которой разнообразные элементы находятся в изоморфной смеси или растворены в метасиликате. Общим методом работы в этой области является выделение из чисел анализа господствующего соединения, т. е. растворителя-метасиликата. Остаток представляет собою вышеуказанную примесь.

§ 157. При современном положении наших знаний в этой области, формы этих примесей сводятся к следующим типам:

1. Первым типом подмесей (назовем их *M*) являются *метасиликаты* Na (K) общей формулы

$$\overset{I}{R}_2SiO_3, \text{ где } \overset{I}{R} = Na\ (K), \qquad [\textbf{Гр. M}]$$

т. е. тела Na_2SiO_3 и K_2SiO_3.

Необходимо заметить, что допущение существования подобного рода соединений в форме изоморфной подмеси к метасиликатовому ядру — является гипотезой.

Соединения эти в чистом виде в природе неизвестны: полученные искусственно, ничего общего с кристаллической сеткой авгитов и роговых обманок не имеют. Добавим к этому, что чистые метасиликаты Mg и Fe никогда не заключают примеси этой группы; наоборот, для метасиликатов Ca присутствие элементов Na и K весьма характерно.

---

[1]) Здесь речь идет не о примесях механического характера, а о примесях, выделить которые из тела механическим путем не удается. Тело, несмотря на «примесь», сохраняет свою однородность.

2. На то положение, которое занимают полуторные окислы (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, может быть, Mn_2O_3, Ti_2O_3) в природных метасиликатах, существует два взгляда: один — Чермака, другой — Пенфильда. Чисто эмпирическим путем было замечено, что отношение между Al_2O_3 (или его аналогами) и щелочами в авгитах и роговых обманках является очень постоянным. Такое совместное нахождение в физически однородных метасиликатах щелочей и полуторных окислов Чермак объяснил допущением существования в форме изоморфной подмеси к ядру алюмосиликата типа:

$$\overset{I}{M}_2Al_2Si_4O_{12}$$

$$\begin{matrix} Fe \\ Ti \\ Cr \\ Mn \end{matrix} \qquad \textbf{[Гр. AL']}$$

где $\overset{I}{M}$ = H, Na, (Li), (K).

Веским подтверждением в пользу этого допущения является то обстоятельство, что натровые алюмосиликаты, феррисиликаты... подобного типа:

$$Na_2Al_2Si_4O_{12},\ Na_2Fe_2Si_4O_{12} \text{ и др.}$$

известны в природе и получены искусственно, причем кристаллическая сетка их вполне отвечает кристаллической сетке метасиликатового ядра (жадеиты, эгирины).

Таким образом подобное допущение Чермака весьма вероятно и, можно сказать, выходит за пределы гипотетичности.

Назовем группу эту AL'.

Однако при анализе авгитов и роговых обманок, богатых алюминием, все-таки часто получается остаток, не укладывающийся в эти рамки допущений. В силу этого Чермак пришел к необходимости допущения второго алюмосиликата (феррисиликата и т. д.) типа:

$$\overset{II}{M}Al_2SiO_6, \text{ где } \overset{II}{M} = Mg, Fe, Ca. \qquad \textbf{[Гр. AL'']}$$

Здесь уже появляется сомнение. Кристаллическая сетка соединения этого типа (например $MgAl_2SiO_6$ — призматин, корнерупин) резко отлична от кристаллической сетки растворителя, т. е. метасиликатового ядра.

Но оказалось, что и этого было мало. В некоторых случаях элементы *полуторных окислов не охватывались и этими допущениями.* Вследствие этого вынуждены были принять существование новых алюмосиликатов иной формулы — группы AL'''. Эти алюмосиликаты, различные у разных исследователей, являются нередко сложными по формуле и чисто гипотетическими, приложимыми к отдельным случаям, а не ко всей группе авгитов и роговых обманок. В виду этого Пенфильд выдвинул новую теорию, по которой Al (и его аналоги Fe, Cr...) входят в состав изоморфной смеси не в форме алюмосилика-

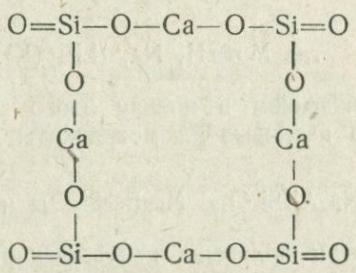
тов, а в форме продуктов присоединения к метасиликатам двух типов:

$$p\overset{I}{M}_2SiO_3 \cdot qA'$$

$$p_1\overset{II}{M}SiO_3 \cdot qA'$$

где $\overset{I}{M}$ = H, Na, (Li), (K); A′ = алюминат, фторангидрид, окись алюминия и т. д.; $\overset{II}{M}$ = Mg, Fe, Ca.

Пенфильд предполагает при этом, что группа $p\overset{II}{M}SiO_3$ имеет *кольцевое строение,* т. е. составляет ядро, не меняющееся при целом ряде химических реакций. Это кольцо, например, для $CaSiO_3$ может иметь формулу:



Атомы кислорода, соединенные с Si двойною связью, могут замещаться молекулярными группами A′. Несомненно, что для сложных формул роговых обманок теория Пенфильда лучше объясняет природные явления, чем теория Чермака. Однако данные опыта не позволяют пока окончательно решить этот вопрос.

3. Третьим типом изоморфных подмесей к метасиликатам является двойная соль формулы:

$$RR'Si_2O_6 \text{ или } pRSiO_3 \cdot qR'SiO_3, \qquad [\textbf{Гр. D}]$$

где R = Ca, Mn; R′ = Mg, Fe, Mn.

Иногда это тело может являться само растворителем, например в ряде диопсида.

Назовем эти подмеси группой *D*.

4. Однако на этом не заканчивается сложность частицы природных метасиликатов, хотя в большинстве случаев примеси природных солей метакремневой кислоты состоят главным образом из вышеупомянутых групп *M, Al, D*. Нахождение в некоторых природных метасиликатах двух гидроксильных групп (OH), водород которых неспособен замещаться металлом, и фтора заставляет допустить существование в них еще четвертой составной части — оксигруппы. [**Гр. F**]

По теории Пенфильда, это излишне, так как, по его мнению, фторсодержащая частица может входить в группу A′ (см. выше).

5. Наконец, в химический состав этих тел может входить еще пятая группа Aq — *цеолитовая вода* (до 1—2%). [**Гр. Aq**]

Таким образом химический состав природных солей метакремневой кислоты может быть выражен следующей схемой:

$$p\overset{II}{R}SiO_3 + qM + rAL' + sAL'' + tD + mF + nAq + \ldots,$$

где $\overset{II}{R}SiO_3$ — формула растворителя,

M — метасиликат Na, (K),

AL′ — алюмосиликат типа $\overset{I}{M}_2Al_2Si_4O_{12}$,

AL″ — алюмосиликат типа $\overset{II}{M}Al_2SiO_6$,

D — двойная соль,

F — фторсодержащая частица или частица с оксигруппой,

Aq — цеолитная вода.

Коэфициенты p, q, r, s, t, m, n могут вообще меняться, а q, r, s, t, m, n — быть равными нулю. Таким образом средние природные соли метакремневой кислоты представляют чрезвычайно сложные системы химических равновесий. Необходимо отметить, что в некоторых случаях (редких) в состав природных средних солей метакремневой кислоты входят еще и другие элементы: V, P, Sn. Положение их в метасиликатах совершенно неясно.

На основании сложности химического состава и других данных (например перехода метасиликатов на земной поверхности в опалы-гидраты $[SiO_2]^n$ и т. д.) можно допустить для метасиликатов существование полимерной частицы, т. е. принимать формулу растворителя как $(\overset{II}{R}SiO_3)^n$.

Непосредственно измерить молекулярный вес этой частицы до сих пор не удается. Предполагают, что частица роговых обманок больше.

Количество относящихся сюда минералов очень велико (больше 50) и они составляют не менее 10% всей массы земной коры.

Резкое различие в условиях генезиса средних солей метакремневой кислоты может быть видно из следующей схемы [1]):

Пироксены
1) высокая t и низкое p = породы вулканические
2) низкая t и высокое p = верхние части пород метаморфических [2])

Амфиболы
3) высокая t и высокое p = породы плутонические и нижние части метаморфических
4) низкая t и низкое p = близ земной поверхности.

В зависимости от соотношения между t и p, здесь устойчива та или иная ячейка. А образование того или иного минерала, точно так же как и кристаллическая система в пределах данных термодинами-

---

[1]) Знак t сокращенно обозначает температуру, p — давление.

[2]) Эти условия несколько меняются для двойных солей (см. ниже) и пироксены этого ряда (диопсида) устойчивы при низких t и p (т. е. на земной поверхности).

ческих условий, является следствием химического состава окружающей среды [1]).

§ 158. Физические свойства метасиликатов более сложны, чем свойства ортосиликатов. Вещества эти отличаются резко выраженным полиморфизмом и кристаллизуются в нескольких классах, относящихся к трем кристаллическим системам: ромбической, моноклинной и триклинной. Все средние соли метакремневой кислоты с кристаллографической точки зрения резко распадаются на два отдела:

А. Сем. пироксенов (авгитов) — ячейка псевдокубическая

$$(110) : (1\bar{1}0) = \text{ок. } 90^\circ$$

В. Сем. амфиболов (роговых обманок) — ячейка псевдогексагональная:

$$(110) : (1\bar{1}0) \text{ ок. } 60^\circ$$

В первом семействе соединены минералы, формы кристаллических сеток которых близки между собой (хотя разных систем) — у всех угол основной призмы близок к 90°. Обыкновенно по этой призме идет ясная спайность.

В противоположность этому, семейство роговых обманок заключает минералы, у которых угол основной призмы $(110) : (1\bar{1}0)$ близок к 60°. Обыкновенно по этой призме идет ясная спайность. Все эти соединения встречаются в формах, большею частью вытянутых по оси Z.

§ 159. Рентгенометрические исследования природных метасиликатов показали, что *кремнекислородные тетраэдры образуют в них бесконечные цепочки,* параллельные оси Z. В пироксенах такие цепочки состоят из одного ряда кремнекислородных тетраэдров, причем каждая смежная пара тетраэдров связана между собою одним общим атомом кислорода, как показано на рис. 12. При таком расположении каждому атому кремния принадлежат два атома кислорода, общих с соседними тетраэдрами, а два другие атома кислорода принадлежат ему целиком. В результате получается пропорция, которая выражается формулой $[SiO_3]^\infty$. Атомы кислорода, принадлежащие одному лишь кремнекислородному тетраэдру и соединенные с Si лишь одной связью, имея свободную валентность, могут соединяться с несколькими атомами металлов, — этим путем отдельные цепочки скрепляются друг с другом и строят решетку кристалла.

В амфиболах также имеются цепочки кремнекислородных тетраэдров, но цепочки эти построены несколько сложнее. Как показано на рис. 13, амфиболовая цепочка состоит из двух цепочек пироксенового типа, связанных между собою общими кислородными атомами, принадлежащими смежным тетраэдрам этих двух цепочек. Один такой

---

[1]) Так, в присутствии большого количества Mg и Fe образуются минералы гр. энстатита и гиперстена, кристаллизующиеся в ромбической системе. Преобладание Mn вызывает выпадение минералов гр. родонита с их триклинным строением и т. д.

общий кислородный атом, связывающий две простые цепочки пироксенового типа, приходится на четыре кремнекислородных тетраэдра; поэтому для амфиболов получается пропорция, которая выражается формулой $[Si_4O_{11}]$. Такие сложные двойные цепочки связаны по длине друг с другом посредством атомов кальция и магния, соеди-

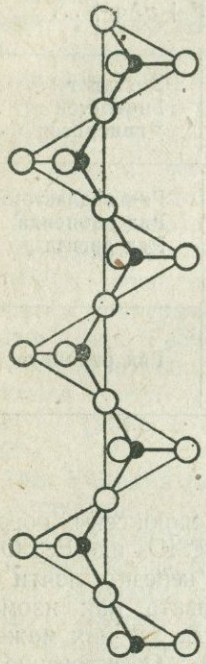


Рис. 12. Цепочка SiO_4— тетраэдров в пироксенах
● —атомы Si; °—атомы O

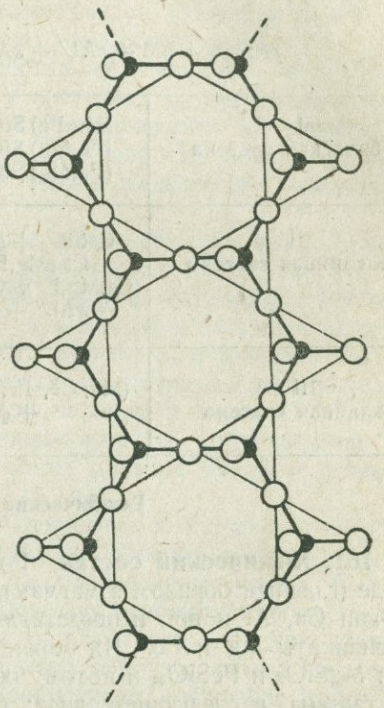


Рис. 13. Двойная цепочка SiO_4— тетраэдров в амфиболах
● —атомы Si; °—атомы O

ненных с атомами кислорода, имеющими свободную валентность, и в целом слагают решетку кристалла.

Средние соли метакремневой кислоты

Семейство пироксенов (авгитов) [1]

Введение

§ 160. Классификация главнейших относящихся сюда соединений может быть представлена схематической таблицей 9.

---

[1]) От греческих слов πύρ — огонь и ξένος — гость (название дано по их генезису в вулканических лавах).

Семейство пироксенов (авгитов) Ячейка псевдокубическая — (110) : (1$\bar{1}$0) = ок. 90°		
$\overset{II}{p}RSiO_3 + qM + rAL' + sAL'' + tD + mF + nAq + \ldots$		
I Ромбическая система	$(Mg,Fe)\,SiO_3 + nAq$ $(Fe,Mg)\,SiO_3 + nAq$ $(Fe,Mg)\,SiO_3 + nAL''$	Энстатит Гиперстен β-гиперстен
II Моноклинная система	$CaSiO_3 + qM + nAq$ $Ca\,(Mg,Fe)\,Si_2O_6$ $(Ca,Mg,Fe)SiO_3 + rAL' + sAL'' + mF + nAq$	Ряд волластонита Ряд диопсида Ряд авгита
III Триклинная система	$(Mn, Ca, Fe, Zn)\,SiO_3 + qM$	Ряд родонита

Ромбические пироксены

§ 161. Химический состав. Ромбические пироксены образуются в среде (главным образом в магмах), богатой $MgSiO_3$ или $FeSiO_3$, в отсутствии Ca, Al и пр., и представляют собою нередко почти чистые метасиликаты Mg и Fe. Их можно рассматривать, как изоморфные смеси $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$, и потому общая формула для них может быть представлена в следующем виде: $(Mg, Fe)SiO_3$. Обыкновенно магнезиальный компонент преобладает, и потому формулу их лучше писать в виде $m(MgSiO_3) \cdot (FeSiO_3)$, причем коэфициент m колеблется здесь от 11 до 1. Смеси, в которых железистый компонент находится в малом количестве (от 0 до 9%), носят название э н с т а т и т а. При содержания $FeSiO_3$ от 9 до 25% смесям дают название б р о н з и т а. Г и п е р с т е н о м называют смеси еще более богатые железистым метасиликатом, содержание которого может доходить до 56%. Химические анализы обнаруживают обычно в минералах этого ряда наличие незначительных количеств других окислов — Al_2O_3 (до 5%), Fe_2O_3, Cr_2O_3, CaO, MnO, TiO_2, H_2O.

Под именем β-гиперстена выделяют разности, богатые глиноземом, который, вероятно, входит в состав примеси $MgAl_2SiO_6$ [AL″]; содержание ее может доходить до 33%.

§ 162. Физические свойства. Считается общепринятым, что минералы ряда энстатит — гиперстен кристаллизуются в ромбической системе. Однако новейшие рентгенометрические исследования показали, что они относятся к моноклинной системе и, следовательно, являются псевдоромбическими.

Минералы эти редко являются в форме хорошо образованных кристаллов, обыкновенно вытянутых по оси Z и имеющих столбчатый габитус [благодаря развитию (110)] или таблитчатый [при развитии (010) или (100)]. Гораздо чаще они встречаются в сплошных массах таблитчатого или шестоватого сложения. Полисинтетические двойники по (014) и (101) заметны только под микроскопом. Спайность по (110) средняя. У гиперстена пластинчатая отдельность по (010). Блеск стеклянный; у энстатита на плоскостях спайности — перламутровый; у гиперстена на плоскостях отдельности — металловидный с медно-красным отливом. Цвет у энстатита от бесцветного до зеленовато-бурого, у гиперстена — от темнозеленого до черного. Твердость от 5,5 до 6 (более железистые разности обладают бо́льшею твердостью). Уд. вес 3,1 до 3,5 (более железистые разности обладают бо́льшим уд. весом).

Для минералов этого ряда весьма характерны их оптические свойства. Плоскость оптических осей параллельна (010); энстатит оптически положителен и положительная острая биссектриса перпендикулярна (001); гиперстен оптически отрицателен и отрицательная острая биссектриса перпендикулярна (100). Бронзиты, в зависимости от содержания в них $FeSiO_3$, оказываются то оптически положительными, то оптически отрицательными; при наличии в смеси 18,38% $FeSiO_3$ получаются тела с очень своеобразными оптическими свойствами, — такие, в которых исчезает понятие тупой и острой биссектрисы.

§ 163. Условия генезиса. 1. Соединения эти довольно распространены в природе и встречаются главным образом в *массивных породах*, выкристаллизовываясь в них из расплавленной магмы. Они встречаются наиболее часто в так называемых *основных породах* и притом иногда в больших количествах. В некоторых норитах количество энстатита доходит до 30% (например в Радау, около Гарцбурга на Гарце); встречаются разности *пироксенитов*, состоящие почти нацело из энстатита (так называемые энстатититы и бронзититы — Купферберг в Силезии, Пиренеи, Н. Каледония и др.). Существуют порфиритовые разности норитов (так называемые норитовые или энстатитовые порфириты), в которых энстатиты или гиперстены встречаются в значительном количестве, главным образом в основной массе порфирита вместе со стеклом и плагиоклазом в виде мельчайших зернышек и игол (например породы Cheviot Hills на границе между Англией и Шотландией и др.). Лавы некоторых вулканов (отчасти действующих, отчасти недавно потухших) принадлежат к породам, богатым гиперстеном или энстатитом. Это так называемые гиперстеновые и энстатитовые андезиты, распространенные в выделениях некоторых вулканов Японии, С. Америки, Кавказа (Казбек, Эльбрус, Алагез) и др. Эти минералы содержатся в значительном количестве еще в некоторых породах, богатых оливином — в гарцбургите, в лерцолите и пр. В меньшем количестве ромбические пироксены находятся в других породах — в габбро, в сиенитах, в гранитах (гиперстеновые граниты) и пр.

2. В некоторых случаях ромбические пироксены встречаются в ме-

таморфических породах, например среди богатых оливином пород кристаллических сланцев (в так называемых перидотитах).

3. Наконец, значительно реже, ромбические пироксены встречаются в некоторых *контактовых месторождениях* и очень редко в *пегматитовых жилах* (например в богатых апатитом в Норвегии). Повидимому, в этих жилах энстатит выделился при высокой температуре.

Кроме того, необходимо отметить нахождение минералов этого ряда в некоторых метеоритах.

§ 164. Изменение. Во всех вышеперечисленных случаях минералы группы энстатита — гиперстена происходят при условиях весьма отличных от тех, которые господствуют на земной поверхности. Поэтому изменяются они на земной поверхности чрезвычайно сильно, быстро и резко, так что очень трудно найти материал, не подвергшийся изменению. Главными агентами изменения являются H_2O и CO_2. Не изменяясь в наружном виде, энстатиты и гиперстены [1]) растворяют воду и переходят сначала в так называемый протобастит. Обыкновенно поглощается незначительное количество воды, не отвечающее никакой определенной формуле — обыкновенно 0,3—0,9% (вода цеолитная). Но поглощение ничтожного количества воды сопровождается резким изменением оптических свойств: плоскость оптических осей протобастита (100), острая биссектриса — *У*; уд. вес понижается. Обыкновенно на этом процесс не кончается: вещество продолжает растворять воду, сохраняя иногда однородность кристалла; иногда же кристалл начинает распадаться на тонкие волокна и пластинки более богатого водою соединения — диаклазита [2]) (3,5—4,5% H_2O). Диаклазит не имеет определенной формулы и принадлежит, вследствие вхождения цеолитной воды, к характерным диссоциационным системам. Однако не вся вода диаклазита цеолитная, часть ее конституционная. Диаклазит является промежуточной стадией на пути дальнейшего изменения энстатита в конечный продукт, так называемый бастит (антигорит). Этот переход совершается путем дальнейшего поглощения воды и выделения части MgO и SiO_2 под влиянием CO_2. Теоретически для чистого магнезиального силиката эту реакцию можно выразить так:

$$\underset{\text{энстатит}}{4MgSiO_3} + 2H_2O + CO_2 = \underset{\text{антигорит}}{H_4Mg_3Si_2O_9} + MgCO_3 + 2SiO_2$$

Процесс гораздо сложнее, так как формула бастита не отвечает целиком антигориту, состав которого также только отчасти выражается приведенной формулой.

Такой переход минералов группы энстатита и гиперстена в антигорит совершается в природе не только под влиянием процессов вы-

---

[1]) Все эти реакции идут значительно быстрее и резче с членами ряда, бедными $FeSiO_3$.

[2]) По оптическим свойствам диаклазит не отличается от протобастита, т. е. изменение формы эллипсоида производится только первым небольшим количеством воды, впитываемой энстатитом, а дальнейшее впитывание воды не производит на него с этой точки зрения никакого действия. Диаклазит сохраняет спайность энстатита неизменной; уд. вес его 2,7—2,8; твердость 3,5—4.

ветривания, но и под влиянием процессов гидротермальных. Воздействие термальных растворов на эти минералы, в конечном счете, аналогично воздействию их на оливин. Поэтому породы, богатые оливином и энстатитом (лерцолиты, гарцбургиты и др.), в результате их метаморфизма превращаются в конце концов в однородное тело, давая серпентиниты.

Гораздо реже эти ромбические пироксены превращаются в ромбические и моноклинные амфиболы.

Таким образом условия генезиса ромбических пироксенов и их изменения могут быть представлены следующими схемами:

I. Генезис

1. Основные магмы;
2. Контакты; (пегматитовые жилы).

II. Изменение

Энстатит и гиперстен →протобастит→диаклазит } серпентин, тальк } → опалы → SiO_2; →$MgCO_3$, ($MgSO_4$); → $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

Энстатит и гиперстен →роговая обманка } серпентин, тальк }

Моноклинные пироксены

Введение

§ 165. Гораздо более распространенную и более разнообразную группу соединений представляют моноклинные пироксены. Они образуются нередко в среде, содержащей $CaSiO_3$ или им богатой, причем некоторые из них растворяют много алюмо- и феррисиликатов. Эти алюмо- и феррисиликаты (иногда до 60% по весу минерала), как было уже раньше указано, относятся к двум типам:

1. Алюмосиликаты щелочей . $\overset{I}{M}_2Al_2Si_4O_{12}$; $\overset{I}{M}$ = Na, H, (K)
Fe
Cr
Mn

1. Алюмосиликаты (главным образом Mg) . . . . . $\overset{II}{M}Al_2SiO_6$; $\overset{II}{M}$ = Mg, Fe [1])

Из них соединения второго типа в этом строении известны только в форме изоморфной подмеси, в чистом виде не получены, тогда как изоморфизм $Na_2Al_2Si_4O_{12}$, $Li_2Al_2Si_4O_{12}$, $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ и пр. с метасили-

[1]) По формуле этому классу соединений отвечают редкие минералы — призматин и корнерупин $MgAl_2SiO_6$.

катами несомненен, так как соединения эти встречаются в чистом виде (группа лейцита) и близки по форме к моноклинным пироксенам [1]). Некоторые пироксены заключают еще в значительном количестве в изоморфной смеси *титановые соединения*, главным образом, повидимому, соединения типа $RTiO_3$, может быть, также ферри- и алюмотитанаты.

Иногда примешано небольшое количество (до 5%) *хромосиликатов*, аналогичных алюмо- и феррисиликатам.

Попадаются разности пироксенов, содержащие *ванадиевую кислоту* [2]), в неизвестной для нас форме соединений; нахождение 3—4% V_2O_3 мало меняет кристаллографические и оптические свойства минералов.

Несмотря на такое разнообразие подмесей, основной характер метакремневых солей, *как растворителей*, остается неизменным.

§ 166. Примесь воды, наблюдаемая в этих минералах, имеет весьма своеобразный характер. Вода поглощается ими довольно легко, аналогично всем силикатам и алюмосиликатам. Вначале получаются, повидимому, твердые растворы (диссоциационные системы), содержащие иногда до 4—5% H_2O (чаще до 0,5%). Вода эта иногда удаляется очень легко (нагреванием до 150°), но часто необходимо прокаливание до красного каления для удаления такой поглощенной воды. Из известных анализов нельзя вывести никаких определенных отношений между количеством поглощенной силикатом воды и массой самого силиката. Тело сохраняет вполне свою однородность, причем физические свойства вещества иногда резко меняются (ср. протобастит). Все это указывает, что вода имеет цеолитный характер.

Процесс нередко останавливается на этом. Но затем мы замечаем постепенное изменение метакремневой соли (растворителя)—ее гидратацию, приводящую в конце концов к сложному типу соединений — к группе серпентина, в которую переходят под влиянием H_2O и ортокремневые соли.

§ 167. Сам растворитель в группе моноклинных пироксенов не всегда представляет простую изоморфную смесь солей типа $\overset{II}{R}SiO_3$, где $\overset{II}{R}$ = Mg, Fe, Zn, Ni, Mn и т. д. Присутствие значительного количества соли Ca, элемента, который не принадлежит целиком к изоморфному ряду Mg, вызывает взаимодействие между $CaSiO_3$ и другими метакремневыми солями. Образуются двойные соли типа

$$CaSiO_3 \cdot MgSiO_3$$
$$\begin{matrix} Ba & Fe \\ Sr & Ni \\ & Mn \end{matrix}$$

---

[1]) Анализы однородных моноклинных пироксенов указывают иногда на присутствие какого-то другого типа алюмо- (или ферри-) силиката $\overset{II}{Mg}$ и Fe, более богатого SiO_2, чем $M\overset{III}{Al_2}SiO_6$.

[2]) Это так называемый *ванадиолит*, *лавровит*, *ванадиевый диаллаг*. Вероятна примесь *ванадиосиликатов*, т. е. производных $pV_2O_3 \cdot qSiO_2$. Они заключают всегда, повидимому, и хромсиликаты

Эти двойные соли способны давать между собою изоморфные смеси, а также растворять алюмо- и феррисиликаты.

В одном из минералов этой группы — *пектолите* — наблюдается значительная изоморфная подмесь Na_2SiO_3, реже K_2SiO_3. Та же подмесь в меньшем количестве находится в волластоните и, может быть, в диопсидах.

Благодаря таким особенностям химического состава, мы различаем здесь много минералов. Принимая во внимание главные химические признаки и физические свойства, все их можно соединить в три ряда:

1) ряд *волластонита,*
2) ряд *диопсида,*
3) ряд *авгита.*

1. Ряд волластонита

§ 168. Только два минерала этого ряда встречаются нередко в значительных количествах и имеют значение в химии земной коры — волластонит и пектолит.

Химический состав. Волластонит и пектолит по своему химическому составу почти целиком отвечают метакремневым солям. Состав волластонита довольно точно отвечает формуле $CaSiO_3$, однако химические анализы почти всегда показывают наличие в нем MgO (иногда более 1%) и в некоторых случаях FeO, MnO и Na_2O. Кроме того, в волластоните обычно обнаруживается содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 (иногда до 2%), что указывает на присутствие в них примеси алюмо- (ферри-) силикатов. Весьма обычно наличие в волластонитах воды, содержание которой в отдельных случаях доходит до 2% и более.

Пектолит всегда содержит значительное количество Na_2O (до 10%) и H_2O (не менее 2%); пересчет лучших анализов пектолита показывает, что отношение в нем Na и Ca довольно постоянно и приближается к 1 : 2, что позволяет некоторым авторам давать для пектолита формулу $HNaCa_2Si_3O_9$. Однако содержание Na_2O в пектолитах не всегда оказывается постоянным, и известны случаи его значительного колебания; поэтому не исключается возможность предположения, что здесь мы имеем изоморфные смеси $CaSiO_3$ и Na_2SiO_3. Известны случаи значительного содержания в пектолитах MgO (до 6,9%) и MnO (до 4,25%), почему выделяют разновидности — магнезиальный пектолит и марганцевый пектолит.

Необходимо отметить, что волластонит и пектолит легко разлагаются HCl с выделением студенистого кремнезема, чем отличаются от других метасиликатов.

§ 169. Физические свойства. Волластонит и пектолит кристаллизуются в моноклинной системе. Волластонит нередко встречается в отчетливо образованных крупных кристаллах, богатых формами и имеющих таблитчатый габитус вследствие преобладающего развития граней (100) или (001), почему ему иногда дают название — досчатый шпат. Чаще он образует шестоватые, лучистые и скорлуповатые агрегаты. Сп. по (001) и (100) средняя. Цвет обычно белый, сероватый, красновато-желтый; иногда бесцветен.

Волластонит (β-$CaSiO_3$) образуется и устойчив при температурах ниже 1200°. При нагревании его до 1200° он превращается в другую полиморфную разность, носящую название псевдоволластонита (α-$CaSiO_3$); эта модификация устойчива в области температур от 1200° до точки плавления (1540°) и, являясь псевдогексагональной, кристаллизуется, вероятно, также в моноклинной системе.

Обратное превращение α-$CaSiO_3$ в β-$CaSiO_3$ при простом охлаждении не происходит и удается лишь при наличии особых условий (в присутствии некоторых минерализаторов [1]).

Пектолит встречается также в кристаллах, вытянутых по оси Y и образующих *лучистые агрегаты*, иногда очень тонкого сложения.

Некоторые из физических свойств этих минералов сведены в таблице 10.

Таблица 10

Название	Отношение осей	Угол β	Уд. вес	Тв.	Оптический характер
Волластонит . . .	1,052 : 1 : 0,969	84°35′	2,8 —2,9	4—5	—
Пектолит	1,114 : 1 : 0,986	84°46′	2,74—2,88	4,5—5	+

§ 170. Условия генезиса и изменения. Волластонит является *типичным контактовым минералом* и встречается часто на контакте известняков с изверженными породами, образуя иногда довольно значительные массы (например близ Санта-Фе в Мексике), или *входя в состав скарнов* вместе с гранатом, диопсидом, эпидотом, кальцитом и др.

Схема реакции его образования:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2.$$

Волластонит встречается также среди мраморов зоны кристаллических сланцев (региональный метаморфизм) [2]).

Пектолит образуется значительно реже. Он находится бо́льшею частью в метаморфических породах и, главным образом, в пустотах основных изверженных пород, где он выделился из водных растворов вместе с цеолитами (гора Монцони в Тироле, Isle Royale на Верхнем озере и др.). Пектолит довольно часто встречается среди пегматитовых выделений щелочных пород Хибинских тундр.

На земной поверхности минералы эти распадаются. Конечными продуктами являются опалы, SiO_2, $CaCO_3$.

---

[1]) Псевдоволластонит искусственно получается из расплавов и содержится в некоторых шлаках.

[2]) Опыты Дэя и Шефферда (1906—1907 гг.) показали, что волластонит не может образоваться при $t°$ выше 1180°.

2. Ряд диопсида

§ 171. Химический состав. В минералах ряда диопсида растворителем служит двойная соль $CaMgSi_2O_6$ или $CaFeSi_2O_6$, или, точнее, их изоморфная смесь $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$. Соединения эти содержат обычно небольшое количество (до 5%) изоморфных подмесей алюмо- и феррисиликатов (изредка хромосиликатов); нередко заключают цеолитную воду (может быть, вследствие начавшегося изменения).

Двойные соли $CaMgSi_2O_6$ и $CaFeSi_2O_6$ способны, повидимому, смешиваться во всех пропорциях и дают непрерывный ряд изоморфных смесей. Под именем диопсида объединяют все члены ряда, в которых преобладает известково-магнезиальный компонент (от $CaMgSi_2O_6$ до $CaMgSi_2O_6 \cdot CaFeSi_2O_6$). Минералы этого ряда, в которых преобладает железистый компонент (от $CaMgSi_2O_6 \cdot 2CaFeSi_2O_6$ до $CaFeSi_2O_6$), называют геденбергитом. Во многих случаях минералы этого ряда содержат Mn и иногда Zn в форме $MnSiO_3$ и $ZnSiO_3$ [1]). В случаях значительного содержания марганца (до 11% MnO), минералу дают название шефферита; в случаях значительного содержания цинка (до 10% ZnO) — джефферсонита.

Состав всех этих тел сильно колеблется, что видно из таблицы крайних чисел анализов (таблица 11).

Таблица 11

	Чистый $CaMgSi_2O_6$	Чистый $CaFeSi_2O_6$	Диопсид	Геденбергит	Шефферит	Джефферсонит
SiO_2	55,6	48,4	50,3—55,5	47,1—51,5	48,3—52,3	45,9—51,7
Al_2O_3	—	—	0— 2,9	0— 4,0	0— 2,0	0— 1,9
Fe_2O_3	—	—	0— 2,6	0— 5,0	0— 3,2	0— 4,2
CaO	25,9	22,2	19,8—25,6	16,7—21,1	11,7—22,1	15,5—23,7
MgO	18,5	—	9,5—18,5	1,6—12,9	1,3—15,2	3,6—12,6
FeO	—	29,5	0—13,9	15,9—27,5	1,6—26,2	0—10,5
MnO	—	—	0— 1,3	0— 2,6	5,8—10,9	7,0—10,2
ZnO	—	—	—	—	—	3,3—10,2
Na_2O	—	—	0— 0,8	0— 1,4	0— 0,2	0— 0,1
H_2O	—	—	0— 1,5	0— 1,1	0— 1,3	0,4— 1,3

§ 172. Физические свойства. Все эти вещества встречаются в зернах и зернистых массах, а также нередко в форме прекрасно образованных кристаллов. Кристаллы диопсида — геденбергита обычно вытянуты по оси Z и имеют квадратный габитус, вследствие преобладания (010) и (100) и слабого развития (110). Диопсид весьма богат кристаллическими формами, число которых простирается до 80. Нередки двойники по (100). Спайность ясная по (110). Иногда отчетливая отдельность по третьему пинакоиду (малаколит, салит).

[1]) Марганец и цинк должно быть замещают железо, хотя для марганца возможно замещение кальция.

Диопсид иногда бывает бесцветен или белого цвета, но чаще, с увеличением примеси $CaFeSi_2O_6$, принимает все более и более голубовато-зеленую окраску (у геденбергитов до черной). Тв. 5—6; уд. вес от 3,1 (у диопсида) до 3,5 (у геденбергита).

§ 173. Условия генезиса и изменения. Диопсид — минерал очень распространенный. Он входит в состав некоторых изверженных пород (пироксеновый гранит, диорит, сиенит, пироксенит и др.), являясь в этих случаях *минералом магматического происхождения*. Однако наиболее характерным для диопсида является нахождение его в *контактовых месторождениях*, где он входит в состав скарновых образований вместе с волластонитом, гранатом, везувианом и эпидотом; иногда встречаются контактовые образования, почти нацело состоящие из диопсида. В этих случаях *образование диопсида связано с пневмато-гидротермальным процессом*. Иногда диопсид встречается в кристаллических известняках (мраморах) в связи с *региональным метаморфизмом*. Местами он выделяется в значительных количествах. Таковы, например, выделения диопсида (малаколит) в связи с мраморами около Рохлица в Саксонии; диопсиды, выделившиеся в трещинах хлоритового сланца в Циллертале; диопсиды в гранатовых скарнах Ахматовской копи на Урале; диопсиды в трещинах плотного граната (среди серпентинов) в Ала в Пьемонте и ряд других. Образование геденбергита *типично контактовое*, и он встречается главным образом в контактовых месторождениях магнитного железняка.

Минералы этого ряда более устойчивы, чем другие пироксены. Однако, под влиянием процессов метаморфизации (последующие более холодные фазы гидротермального процесса и процессы выветривания на земной поверхности), они в некоторых случаях изменяются и превращаются в серпентин и реже в тальк; иногда они переходят в амфиболы, богатые $CaSiO_3$. Разности, богатые железом (геденбергиты), легко дают лимонит.

3. Ряд авгита

§ 174. Химический состав. Представители многочисленного ряда авгита дают почти непрерывный переход от метасиликатов к чистым алюмо- и феррисиликатам.

Резкую границу между минералами ряда диопсида и минералами ряда авгита установить невозможно, и по существу мы имеем один непрерывный ряд. Различие между ними сводится к различному содержанию алюмо- (ферри-) силикатов. В то время как в минералах ряда диопсида содержание этих подмесей не превышает 5%, члены ряда авгита содержат бо́льшее количество алюмо- (ферри-) силикатов, обыкновенно не менее 10—15% (некоторые лейк-авгиты, хром-диопсиды, энстатит-авгиты, диаллаги), а чаще еще значительно более.

Известны разности, заключающие до 60% алюмо- (ферри-) силиката типа $\overset{II}{M}(Al, Fe)_2SiO_6$, а искусственно получены авгиты, содержащие до 73% этого соединения. Еще больше иногда примесь щелочного алюмо- (ферри-) силиката: авгиты переходят непрерывно к чи-

стым (до 100%) соединениям этого состава (эгирин — $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ и т. п.), которые многими авторами и относятся к группе авгитов.

Обыкновенно, однако, в авгитах примесь таких щелочных алюмо-(ферри-) силикатов значительно меньше и в наиболее ими богатых эгирин-авгитах едва ли достигает 50%.

В авгитах весьма обычна небольшая примесь Ti, достигающая максимума в титан-авгите; трудно сказать, в какой форме находится Ti, т. е. замещает ли он изоморфно Si (входя в смесь в форме $\overset{IV}{R}TiO_3$), или Al (входя, следовательно, в форме $\overset{II}{R}\overset{III}{Ti_2}SiO_6$) или оба эти элемента ($\overset{II}{R}\overset{III}{Ti_2}\overset{IV}{Ti}O_6$).

Небольшие количества Cr и V[1]) встречаются в авгитах, но не играют в них особенно существенной роли. Эти элементы вероятно замещают Al.

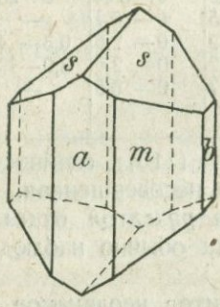


Рис. 14.

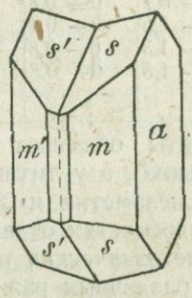


Рис. 15.

Весьма характерна примесь цеолитной воды. Небольшое количество водорода (при прокаливании минерала удаляется в форме H_2O) известно в очень многих авгитах; для некоторых — диаллагов — анализы почти всегда указывают на присутствие небольшого количества (до 2,5%) H_2O.

Химический состав минералов этого ряда виден из таблицы 12.

§ 175. Физические свойства. Минералы эти встречаются в форме отдельных, иногда хорошо образованных кристаллов, а также в зернистых и шестоватых агрегатах. Кристаллы авгита характеризуются развитием форм (110), (100) и (111) (так называемая «авгитовая пара», рис. 14). Нередки двойники по (100) — *авгитовый закон* (рис. 15). Для авгитов очень обычна зернистая структура[2]). Нередко авгиты, выделяясь из расплавленной силикатовой магмы, захватывают

---

[1]) Вероятно, в истории ванадия в земной коре ванадиевые пироксены, лавровиты (содержащие около 3% V_2O_3), окажутся в этом отношении одними из важнейших соединений.

[2]) Нередко нахождение различных разностей в одном кристалле или зерне, причем получается характерная зонарная структура. Так, в плутонических породах, богатых щелочами, нередки кристаллы авгита *зонарной структуры*, причем внутреннее ядро состоит из авгита, следующую по направлению к периферии оболочку составляет эгирин-авгит и, наконец, наружный слой образован эгирином.

огромное количество стекла, микролиты другого авгита, газовые включения и т. п., придающие им пойкилитическую структуру.

Таблица 12

	Хром-диопсид	Энстатит-авгит	Лейк-авгит	Диаллаг	Авгит	Эгирин-авгит	Титан-авгит
SiO_2	49,4—54,9	47,7—53,5	47,5—53,8	42,2—53,5	40,8—54,9	37,2—51,7	42,1—48,7
TiO_2	—	0— 0,7	0— 0,9	0— 0,9	0— 0,8	0— 1,2	2,4— 4,6
Al_2O_3	1,5— 7,4	3,0— 8,4	4,2—10,8	2,2—15,6	0,9—14,2	0,6—21,5	2,8—10,6
Fe_2O_3	0— 5,9	0,5— 6,0	0— 2,1	0— 6,5	0—12,7	3,8—17,2	3,2— 7,8
Cr_2O_3	0,7— 2,9	0— 1,1	0— 0,4	0— 0,6	0— 1,1	—	—
CaO	13,1—22,1	6,0—11,4	22,4—25,5	6,2—25,6	10,5—24,3	3,9—17,6	16,6—24,2
MgO	12,5—20,1	12,9—22,2	7,5—14,8	7,2—21,6	7,0—19,5	2,2—11,7	10,9—15,4
FeO	2,7— 9,7	10,7—22,9	0— 7,6	3,0—15,2	0—23,4	0—23,2	2,7— 9,7
MnO	0— 0,7	0— 0,8	0— 0,3	0— 0,5	0— 0,1	—	0— 0,4
K_2O	0— 1,5	0— 0,4	0— 0,3	0— 1,2	0— 2,6	0,3— 4,7	0— 0,5
Na_2O	0— 1,3	0— 0,8	0— 0,9	0— 2,2	0— 2,6	3,0—10,7	0— 1,7
H_2O	0— 1,5	0— 0,8	0— 0,4	0,6— 4,7	0— 0,5	—	0— 0,1

Все авгиты обладают спайностью по (110); спайность нередко выражена плохо, а у титан-авгитов всегда несовершенная. У *диаллага* она почти незаметна и *заменена весьма развитой отдельностью* по (100); на плоскостях отдельности диаллага обычно наблюдается своеобразный *металлический отлив* [1]).

Цвет у различных разновидностей авгитов неодинаков, но вообще преобладают зеленые тона: лейк-авгит — бесцветен; диаллаг — светлый — зеленый, серый, бурый; хром-диопсид — изумрудно-зеленый; титан-авгит — фиолетовый до черного (сильно плеохроичен). Тв. 5—6 (у диаллагов меньше 4—5); уд. вес от 3,2 до 3,6.

Все моноклинные пироксены (от диопсида до эгирин-авгита) характеризуются следующей ориентировкой *эллипсоида оптической упругости:* плоскость оптических осей в них параллельна второму пинакоиду (010), ось *Nm* совпадает со второй кристаллографической осью.

Таблица 13

Название	*Ng*	*Nm*	*Np*	*Ng—Np*	*cNg*	2*V*
Диопсид	1,681—1,699	1,671—1,677	1,651—1,670	0,028—0,032	36—38° 42′	54—59°
Геденбергит	1,730—1,751	1,736—1,745	1,732—1,739	0,018—0,022	47—48°	59—60°
Энстатит-авгит . . .	1,710—1,744	—	1,69 —1,714	0,024	44°	40° (до 16°)
Авгит	1,710—1,724	1,692—1,706	1,686—1,700	0,024—0,026	41—49°	58—62°
Эгирин-авгит	1,709—1,749	1,687	1,680—1,720	0,029—0,031	65—75°	60—65°

[1]) Диаллагом называют иногда вообще моноклинные пироксены, как бедные алюмосиликатом (т. е. относящиеся к ряду диопсида), так и богатые им, обладающие вышеуказанной ясною отдельностью по (100).

При этом угол наклона острой положительной биссектрисы относительно третьей кристаллографической оси (cNg) колеблется для различных членов этого ряда от 36 до 75°. Угол оптических осей всегда положительный и колеблется в пределах от 40 до 65°. В табл. 13 приводятся оптические константы моноклинных пироксенов, с помощью которых они легко устанавливаются в шлифах под микроскопом.

§ 176. Условия генезиса. Авгиты являются чрезвычайно распространенными в земной коре. Они образуются преимущественно *путем кристаллизации из магмы* и играют весьма важную роль в составе горных пород, являясь одной из главных составных частей ряда изверженных пород, как глубинных (некоторые граниты, сиениты, диориты, габбро и др.), так *особенно и излившихся* (диабазы, трахиты, андезиты, базальты, их туфы и вулканические пеплы).

В диабазах, например, количество авгитов доходит до 18—50% породы; авгиты диабазов относительно бедны алюмосиликатами, CaO и богаты FeO и MgO.

Авгиты составляют значительную часть *вулканических пород,* входя в состав лавы современных и более древних вулканов. Этим путем они постоянно образуются в земной коре. Вулканический пепел нередко почти сплошь состоит из кристаллов авгита (окрестности Везувия, вулканы Лаахского озера и т. п.).

Диаллаги являются главной составной частью пород группы габбро, в которых нередко образуют главную составную часть.

Титан-авгиты встречаются в некоторых базальтовых породах (например в лимбургитах); они очень характерны для дайковых комптонитов, в которых иногда образуют порфировые выделения.

Хром-диопсиды встречаются в оливиновых породах (лерцолитах и др.). Повидимому, некоторые авгиты диабазов и базальтов принадлежат к этой разности.

Эгирин-авгиты встречаются в некоторых щелочных породах, например в нефелиновых, канкринитовых и т. п. сиенитах (Норвегия, Хибинские и Ловозерские тундры на Кольском полуострове). Не менее часты они и в породах фонолитовой группы.

Другим типом месторождений авгитов является нахождение их в породах метаморфических (гнейсы, кристаллические сланцы), где, впрочем, авгиты встречаются значительно реже роговых обманок.

§ 177. Изменение. К сожалению, все физические свойства минералов ряда авгита изучены недостаточно и при обычных определениях пород не всегда делаются различия между находящимися в них авгитами. Анализов авгитов, выделенных из пород, мало. Поэтому можно говорить об изменениях минералов ряда авгита лишь в общих чертах.

Как уже было указано, процессы образования в природе авгитов и роговых обманок могут быть охвачены рамками следующих четырех положений (схема устойчивости):

Авгиты
1) высокая t и низкое p (вулканические породы и неглубокие плутонические)
2) низкая t и высокое p (верхние части кристаллически-слоистых пород)

Роговые обманки	3) высокая t и высокое p (плутонические породы и нижние части кристаллически-слоистых пород) 4) низкая t и низкое p (вблизи земной поверхности)

Эта схема подтверждается и лабораторными опытами и изучением взаимных переходов в земной коре авгитов и роговых обманок. Так, еще старинные опыты Розе показали, что после сплавления авгиты выкристаллизовываются в форме авгитов, сплавленные же роговые обманки выкристаллизовываются также в форме авгитов. Таким образом авгит есть та форма, которая выделяется из сплава метасиликата при быстром его застывании. Нагревание роговой обманки превращает ее в авгит, причем переход иногда совершается в твердом состоянии, без сплавления, что видно, например, на некоторых включениях роговой обманки в вулканических породах.

В свою очередь, в *верхней зоне* земной коры авгит медленно переходит в роговую обманку. Повидимому, это процесс, совершающийся в природе в огромных размерах. Впервые Розе обратил внимание на нахождение кристаллов, имеющих наружную форму авгита, но составленных из тончайших волокон, имеющих все свойства роговой обманки. Такие кристаллы были названы им *уралитом,* так как оказались широко распространенными на Урале, исследованием которого занимался Розе. Дальнейшие исследования, главным образом петрографов, указали, что авгиты в древних породах очень часто оказываются подвергшимися превращению в роговую обманку — в уралит, и процесс этот иногда совершается нацело, т. е. в породе, содержавшей некогда авгит, он весь перешел в волокнистую роговую обманку. Такой процесс получил название *уралитизации.* Уралитизация не является результатом простой молекулярной перегруппировки: одновременно происходят химические процессы, так как состав уралита не вполне соответствует составу авгита, из которого он произошел. Насколько теперь известны эти процессы, мы наблюдаем здесь удаление из авгитов Ca и Al (переход их в кальцит, эпидот), превращение FeO в Fe_2O_3 (образование при этом феррисиликатов) и обогащение уралита щелочами и водой (вхождение феррисиликата типа $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$). Такие уралиты местами распространены в огромном количестве (Урал, Альпы и пр.).

Наблюдения над некоторыми кристаллически-слоистыми породами указали на многочисленные случаи, когда в природе происходил обратный процесс: превращение роговой обманки в авгит (верхние части метаморфических пород).

Уже давно наблюдался переход авгита в интрузивных породах в роговую обманку, не имеющую свойств уралита. Авгиты сиенитов, авгитовых диоритов, некоторых габбро и т. п. оказываются перешедшими с поверхности, а иногда и целиком, в роговую обманку. Эти псевдоморфозы нельзя смешивать с уралитом. Они происходят в *глубоких участках* земной коры. Процесс их образования отнюдь не может рассматриваться, как молекулярная перегруппировка; они связаны с химическими изменениями исходного метасиликата.

Таким образом мы видим, что существуют определенные условия, когда выделяются те или иные разности метасиликатов и в природе постоянно происходят процессы перехода их из одной разности в другую. Повидимому, в связи с условиями застывания силикатовых магм находится выделение авгитов или роговых обманок. Так, богатые авгитом разности роговообманковых пород (диориты, сиениты и т. п.) встречаются главным образом на периферии их массивов, т. е. в частях, быстрее застывающих.

Помимо, однако, такого перехода авгитов в роговые обманки на земной поверхности и в глубоких частях земной коры, они подвергаются еще многочисленным и разнообразным химическим изменениям, переходят в различные продукты в тесной зависимости от своего химического состава.

Изменение авгитов может быть представлено следующей схемой:

Авгиты, бедные алюмосиликатами	Серпентин Тальк	Карбонаты SiO_2
Авгиты, богатые алюмо-ферри-силикатами	Алюмосиликаты каолинового ряда [1]) Алюмосиликаты хлоритового ряда [2]) Селадонит, главконит [3])	
Fe *авгитов* →	Бурый железняк	
Mn *авгитов* →	MnO_2	

Триклинные пироксены

§ 178. Химический состав. Пироксены выкристаллизовываются в триклинной системе лишь при преобладании в составе $MnSiO_3$ и носят название р о д о н и т [4]) (о р л е ц). Обыкновенно они заключают

Таблица 14

	Чистый $MnSiO_3$	Родонит	Железистый родонит	Бустамит	Фовлерит
SiO_2	45,85	43,2—51,2	44,1—53,6	46,2—49,2	44,5—47,8
Al_2O_3	—	0— 4,2	0— 1,4	0— 0,5	0— 0,7
CaO	—	2,9— 9,6	1,5— 6,1	13,2—18,7	6,3—18,0
MnO	54,15	38,4—53,3	23,7—31,7	27,0—36,1	25,4—34,3
MgO	—	0— 4,9	0— 2,5	0— 2,4	0— 5,3
FeO	—	0— 6,42	10,6—23,4	0,8— 1,7	0—11,0
ZnO	—	—	—	—	4,2— 7,3
H_2O	—	0— 1,2	0— 0,8	0— 1,5	0— 0,8

[1]) Для авгитов, богатых алюмосиликатами типа $M_2Al_2Si_4O_{12}$.
[2]) » » » MgO, должно быть богатых $MgAl_2SiO_6$.
[3]) » » » Fe_2O_3.
[4]) Может быть следует выделить небольшой ряд *шизолита*, которому придают формулу $HNa(Ca, Mn)_2Si_3O_9$ и который близок к пектолитам и встречается при аналогичных условиях (Беггильд, 1903 г.).

еще изоморфную подмесь $MgSiO_3$, $FeSiO_3$ (при большом количестве ее получается железистый родонит), $CaSiO_3$ (при большом количестве — бустамит), $ZnSiO_3$ (фовлерит). В небольшом количестве они заключают еще примесь алюмосиликатов. Химический состав их виден из таблицы анализов (таблица 14).

§ 179. Физические свойства. Родонит кристаллизуется в триклинной системе; кристаллы встречаются весьма редко и обыкновенно он выделяется в плотных или зернистых массах. Спайность более или менее совершенная по (110) и $(1\bar{1}0)$, которые образуют между собою угол в 87°38′, т. е. очень близкий к углу призмы авгитов. Тв. 5—5,5; уд. вес 3,5—3,7; цвет темнорозовый, розово-красный, красновато-бурый или серый (у железистого родонита — до черного).

§ 180. Условия генезиса и изменения. Родонит и бустамит встречаются довольно часто, главным образом в области развития *кристаллических сланцев и метаморфических пород,* нередко на контакте с другими породами. Находятся часто в связи с кварцитами, яшмами и т. п. Генезис их неясен и, может быть, объясняется метасоматическим путем. Из таких месторождений большие массы родонита встречаются на Урале (например, близ дер. Малой Седельниковой в 26 *км* к ЮЮВ от Свердловска), в Швеции (Пайсберг близ Филиппштадта), в Испании (Куэльва) и др.

Родонит образуется также из водных растворов (в жилах, например в Колорадо, Lake City) и в результате превращения первичных соединений марганца, например франклинитов.

Родонит и его разности на земной поверхности очень быстро изменяются, превращаясь в ряд неизученных марганцевых силикатов, богатых H_2O, карбонатов и выделяя, в конце концов, Mn в форме пиролюзита.

Семейство амфиболов (роговых обманок) [1]

Введение

§ 181. Семейство амфиболов является еще более распространенным в земной коре, чем семейство пироксенов. Общая формула этих соединений аналогична пироксенам:

$$p\overset{II}{R}SiO_3 + qM + rAL' + sAL'' + tD + mF + nAq + \ldots$$

Характерными отличительными чертами амфиболов являются следующие главнейшие их свойства:

1) псевдогексагональная ячейка;
2) совершенная спайность по (110) с углом, близким к 60°;
3) условия генезиса: { высокая t и высокое p / низкая t и низкое p }

[1] Название сложилось исторически — рудокопами. Тела эти не являются металлическими рудами, хотя и обладают иногда полуметаллическим блеском, вводившим рудокопов в заблуждение. Обыкновенно термин «амфибол» употребляют для названия всех членов семейств, а «роговой обманкой» называют лишь некоторые глиноземсодержащие моноклинные амфиболы.

4) бо́льшая сложность химического состава: чаще встречаются F, Ti, Zr, V, Sn, щелочи, (OH).

В двойных солях (гр. D) у амфиболов отношение (Mg, Fe) : Ca в среднем приближается к 3, почему формулу их обыкновенно представляли в виде $Ca(Mg, Fe)_3Si_4O_{12}$. Госснер (1924 г.) и Кунитц (1929 г.), на основании критического пересмотра химических анализов тремолита (минерал из семейства амфиболов, соответствующий диопсиду из семейства пироксенов), установили в нем наличие конституционной воды и дали ему новую формулу: $(OH)_2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}$. Варрен (1929 г.) путем детального рентгенометрического анализа установил структуру кристаллов тремолита и подтвердил его формулу, установленную Госснером и Кунитцем [1]).

Кристаллическая система для многих членов этого семейства установлена очень неточно. Считают, что, подобно пироксенам, представители семейства амфиболов кристаллизуются в трех системах: ромбической, моноклинной и триклинной, однако различия здесь выражены значительно слабее. Разности ромбической системы, может быть, принадлежат к моноклинной системе с мимезией оптических свойств. В кристаллических свойствах многих моноклинных амфибо-

Семейство амфиболов (роговых обманок) Ячейка псевдогексагональная (110) : $(1\bar{1}0)$ ок. 60° $p\overset{II}{R}SiO_3 + qM + rAL' + sAL'' + tD + mF + nAq + \ldots$		
I Ромбическая система	$(Mg,Fe)\,SiO_3 + xAL$	Ряд антофиллит—жедрит
II Моноклинная система	$Ca\,(Mg,Fe)_3\,Si_4O_{12}$ $(Mg,Fe,Ca)\,SiO_3 + rAL' + sAL'' + mF + nAq$ $(Fe,Mg,Ca)\,SiO_3 + rAL' + sAL'' + qM + mF$	Ряд тремолит—актинолит „ роговой обманки „ щелочных амфиболов
III Триклинная система	$(Fe,Mg,Ca)\,SiO_3 + xAL + qM$	Ряд коссирита

[1]) Условия образования амфиболов, как указывалось выше, отличны от таковых для пироксенов. Наличие в составе амфиболов гидроксила (OH), или заменяющего его F, и обычное нахождение их в глубинных изверженных породах указывают, что образование амфиболов связано, вероятно, с наличием минерализаторов; на это указывают и случаи искусственного получения амфиболов.

лов наблюдаются отклонения от моноклинной системы, и очень вероятно, что некоторые из них в действительности кристаллизуются в триклинной системе.

Наконец, необходимо отметить, что, в то время как минералы семейства пироксенов, как правило, не обладают плеохроизмом, или обладают им в некоторых случаях в малой степени, минералы сем. амфиболов обладают почти всегда отчетливо выраженным плеохроизмом.

Классификация амфиболов может быть в общих чертах представлена схемой, приведенной на стр. 177.

Ромбические амфиболы

§ 182. Ромбические амфиболы распространены очень мало и, в отличие от ромбических пироксенов, не играют в природе сколько-нибудь заметной роли. Из более изученных минералов сюда могут быть отнесены два: антофиллит и жедрит.

Химический состав. Оба эти минерала в основном представляют собой метасиликат магния ($MgSiO_3$), однако они всегда содержат значительное количество $FeSiO_3$ и потому формула растворителя может быть представлена в виде $(Mg,Fe)SiO_3$, в небольшом количестве в них растворены $CaSiO_3$ и $MnSiO_3$. Жедрит заключает много (до 30%) алюмосиликатов, которые лишь в небольших количествах входят в состав антофиллита. Химический состав их виден из приведенных чисел анализов (таблица 15).

Таблица 15

Название	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	FeO	CaO	MnO	R_2O	H_2O
Антофиллит .	50,8—52,2	0,1— 4,5	0—3,9	25,9—31,4	6,2—11,4	0—1,2	0—0,9	0—0,2	1,3—3,8
Жедрит . . .	42,9—52,1	8,6—21,8	0—2,8	7,3—27,6	1,9—23,4	0—3,0	0—2,4	0—3,2	1,3—4,5

§ 183. Физические свойства. Хорошо образованных кристаллов с развитыми головками для этих минералов неизвестно. Обыкновенно они встречаются в сплошных массах, в лучистых по оси Z широкошестоватых агрегатах, в неделимых которых наблюдаются грани (110), (100) и (010), покрытые вертикальными штрихами. Сп. по (110) довольно совершенная; тв. 5,5—6; уд. вес 3—3,2; цвет печенково-бурый до желтовато-серого.

В некоторых случаях антофиллит представляет собою очень тонковолокнистые агрегаты, и тогда ему дают название *антофиллитового асбеста*.

§ 184. Условия генезиса и изменения. Минералы эти встречаются в природе в следующих типах месторождений:

1. Главным образом они находятся в *метаморфических породах*, преимущественно в *их нижних частях* — в области развития гнейсов и кристаллических сланцев. Жедрит, повидимому, встречается здесь

чаще; например, в Бомле в Норвегии он дает разновидность гнейса, названную антофиллитовым гнейсом [1]).

2. Встречаются также в *контактовых месторождениях*, где они являются вторичными продуктами; так например нередки слои, богатые антофиллитом на контакте диабазовых пород с гранитами и сиенитами (окр. Мейссена в Саксонии и др.).

3. В некоторых случаях можно заметить, что кристаллы оливина и гиперстена (в перидотитах и т. п.) постепенно превращаются в антофиллит, причем такое изменение начинается с поверхности кристалла и мало-по-малу достигает его центра. Так например кристаллы гиперстена из норита окрестностей Авейрона во Франции в значительной мере превращены в антофиллит.

Под влиянием процессов изменения жедрит и особенно антофиллит превращаются в тальк — $H_2Mg_3Si_4O_{12}$, а Fe, в них заключенное, в лимонит.

Моноклинные амфиболы

Введение

§ 185. Большинство амфиболов кристаллизуется в моноклинной системе. Моноклинные амфиболы обладают еще бо́льшим распространением, чем моноклинные пироксены, и к ним относится большое число (до 40) минералов. По своему качественному химическому составу они, в общем, аналогичны пироксенам, но, как указано было выше, имеют более сложную частицу. Для многих моноклинных амфиболов характерно богатство щелочами, главным образом соединениями Na. Чисто кальциевого амфибола, аналогичного кальциевому пироксену (волластониту), в природе не известно.

Аналогично моноклинным пироксенам, все моноклинные амфиболы можно поставить в три ряда:

1) ряд *тремолита (лучистого камня)*,
2) ряд *роговой обманки*,
3) ряд *щелочных амфиболов*, богатых алюмосиликатом.

1. Ряд тремолита

§ 186. Химический состав. Минералы ряда тремолита, с точки зрения их химического состава, являются, в известной мере, аналогами минералов ряда диопсида. Растворителем в них обычно служит также известково-магнезиальная или известково-железистая двойная соль или их изоморфная смесь. Отношение в них Mg и Fe к Ca приближается к 3, почему формулы их можно представить в виде $CaMg_3Si_4O_{12}$ и $CaFe_3Si_4O_{12}$; для изоморфной смеси — $Ca(Mg,Fe)_3Si_4O_{12}$, или, по новым данным Госснера, Кунитца и Варрена, $(OH)_2Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}$. Тремолитом называют члены ряда, не содержащие FeO или содержащие FeO в незначительном, сравни-

[1]) Обыкновенно не различают эти разности, вследствие чего и произошло название антофиллитового (а не жедритового) гнейса. К сожалению, оптический метод не всегда дает вполне надежные результаты для различия их.

тельно, количестве (до 3%); члены ряда, более богатые закисью железа, носят название актинолита, или лучистого камня.

Минералы эти содержат обычно небольшое количество (до 6%) изоморфных подмесей алюмо- и феррисиликатов, а также MnO, щелочи, H_2O и иногда Cr, F и Ti.

Кроме этих минералов, мы имеем еще несколько более редких разностей, отличающихся своим химическим составом. Рихтеритом называют бедный алюмосиликатами амфибол, содержащий меньшее количество CaO, но довольно значительное количество Na_2O (до 6,3%) и MnO (до 12,7%); разность рихтерита, почти не содержащая MnO (0,36%), но исключительно богатая Na_2O (12,64%), названа вальдгеймитом.

В особый ряд можно выделить моноклинные амфиболы, отвечающие по своему составу ромбическим антофиллитам. Сюда относится купферит, приближающийся по своему составу к $MgSiO_3$, и грюнерит, почти отвечающий составу $FeSiO_3$. Амфибол состава, промежуточного между купферитом и грюнеритом, называется кумингтонитом $(Mg,Fe)SiO_3$. Даннеморитом называют минерал этого ряда, содержащий малое количество CaO и много MnO (до 12%); FeO в нем значительно преобладает над MgO — $(Fe,Mn,Mg)SiO_3$.

Колебания в химическом составе этих минералов см. табл. 16.

Таблица 16

	Тремолит	Актинолит	Рихтерит	Даннеморит	Купферит	Грюнерит
SiO_2	54,3—58,6	51,3—57,4	50,0—56,3	48,3—49,6	51,4—59,3	43,9—47,2
TiO_2	0— 0,2	0— 0,3	—	—	—	—
Al_2O_3	0— 3,2	0,2— 3,7	0— 2,3	0— 1,3	0— 0,6	1,0— 1,9
Fe_2O_3	0— 1,6	0— 3,1	0— 2,1	0— 1,8	0— 0,3	0— 1,1
Cr_2O_3	—	0— 0,6	—	—	0— 1,2	—
CaO	10,4—15,9	10,5—14,9	5,2— 8,4	1,7— 3,2	1,3— 2,4	0,5— 2,6
MgO	21,9—28,9	13,8—24,0	17,8—21,9	5,9— 9,6	18,6—31,0	0— 1,1
FeO	0— 3,0	3,0— 9,9	0,2— 2,8	25,5—33,7	0— 2,1	43,4—52,2
MnO	0— 1,8	0— 1,6	4,9—12,7	7,3—12,1	0— 2,8	—
K_2O	0— 0,9	0— 0,5	0,5— 5,9	—	0— 0,2	—
Na_2O	0— 2,1	0— 2,5	1,9— 6,3	—	0— 0,4	0— 0,5
Li_2O	0— 0,3	—	0— 0,7	—	—	—
H_2O	1,2— 3,3	0— 3,4	0,2— 2,8	0— 0,6	0,5— 3,8	1,6— 2,2
F	0— 1,3	0— 0,9	0— 0,2	—	0— 0,2	—

§ 187. Физические свойства. Физические свойства представителей этого ряда изучены недостаточно полно, так как они редко дают хорошо образованные кристаллы, пригодные для детального исследования.

Тремолит и актинолит обыкновенно образуют длинные призматические кристаллы, вытянутые по оси Z и несущие грани форм (110) и (010), но без конечных плоскостей. Термолит очень часто образует шестоватые, жилковатые агрегаты, актинолит — лучистые агрегаты. Кристаллы этих минералов нередко образуют тончайшие нити, отли-

чающиеся большой гибкостью; агрегаты таких тонких волокон тремолита и актинолита, большею частью встречающиеся в тальковых сланцах, известняках, образуют особую разность, называемую тремолитовым или актинолитовым асбестом. Волокна таких образований иногда расположены более или менее параллельно и довольно легко отделяются друг от друга *(горный лен)*, а иногда являются спутанными наподобие войлока *(горный войлок, горная кожа)* [1]).

Плотные разности актинолита, обладающие тонкой спутанно-волокнистой микроструктурой, носят название нефрита; под микроскопом нефрит оказывается обладающим той же чрезвычайно тонкой структурой, какую в грубом виде дает мягкая горная кожа. Нефрит обладает очень большой вязкостью и наощупь несколько жирен [2]).

Твердость этих минералов 5,5—6; уд. вес 2,9—3,0 у тремолита и 3,03—3,17 у актинолита; сн. по (110) совершенная; цвет у тремолита белый или серый, у актинолитов — зеленый разных оттенков (до почти черного у разностей, богатых FeO).

§ 188. Условия генезиса и изменения. Минералы этой группы являются чрезвычайно характерными по условиям своего образования. *Никогда и нигде они не выделялись из расплавленных силикатных магм.* Наиболее распространен из них актинолит. Условия генезиса их можно свести к следующим типам:

1. Главную область распространения этих тел составляют *кристаллические сланцы.* Актинолит нередко встречается среди них огромными массами, образуя актинолитовые сланцы. Такие сланцы очень распространены в Тироле, Альпах, на Урале. Актинолит входит в состав и некоторых других пород той же группы, например в хлоритовые сланцы и т. п. В той же группе пород — в кристаллических сланцах, в кристаллических известняках — находится тремолит, местами образующий большие скопления. Во всех этих случаях и актинолит и тремолит находятся в местах наиболее сильного *проявления регионального метаморфизма* и образовались, повидимому, при участии

---

[1]) Наименование *асбест* применяют к довольно большому числу минералов, отличных друг от друга как по химическому составу, так и по физическим свойствам, но имеющих один общий признак — длино- и тонковолокнистое сложение кристаллических агрегатов. Этот термин *не определяет собою самого минерала, а лишь форму его выделения.* Поэтому, употребляя слово «асбест», необходимо прибавлять к нему прилагательное, указывающее на минерал, слагающий асбест, например серпентиновый асбест, тремолитовый асбест, актинолитовый асбест и т. д.

[2]) Нефрит имеет большой интерес с точки зрения истории культуры. На заре человеческой культуры, когда люди еще не умели добывать металлы, нефрит являлся наилучшим материалом для самых разнообразных изделий. Торговля нефритом производилась в больших размерах.

Известны коренные европейские месторождения нефрита (Силезия, Альпы), которые разрабатывались в доисторическую эпоху. По этому вопросу существует обширная литература. В числе археологических находок на территории Европы попадаются нефритовые изделия, материал которых не европейского происхождения, а повидимому азиатского.

В Азии коренные месторождения нефрита встречаются в Сибири, Китае, северном Иране, окраинах Индии. На Востоке нефрит и до настоящего времени является весьма ценным поделочным камнем.

давления в сильно измененных и разрушенных породах. При аналогичных условиях среди метаморфических пород находятся отдельные выделения нефрита, известные в немногих местах земной коры — в китайском Туркестане, в хребте Куэнь-Лунь, Восточной Сибири (система р. Онот), на о-вах Полинезии, в Альпах и др.

2. Совершенно другой способ представляет *образование их при изменении авгитов и оливинов.* Авгиты нередко дают такие изменения; так например диаллаг габбро иногда переходит в актинолит; при превращении оливина в серпентин часть находящейся в нем извести нередко выделяется в форме тремолита. Аналогично изменение серпентина в нефрит, связанное с влиянием давления. Кальций приносится при этом из других минералов, подвергающихся изменению одновременно с магниевыми силикатами (например из алюмосиликатов или карбонатов).

3. Нередко эти минералы выпадают *из водных растворов,* — таковы выделения в пустотах и трещинах тремолитового асбеста и др. Среди таких месторождений асбеста известны старинные месторождения в Тироле, на о-ве Корсика, на Урале в Пышминских горах и др.

4. Иногда эти тела являются *минералами контакта,* например в известняках на контакте их с породами гранитного типа или с кварцевыми жилами. В обоих случаях, очевидно, они (главным образом тремолит) образовались при действии горячих кремневых растворов на $CaCO_3$. Подобного рода месторождения распространены во Франции.

Минералы этого рода, главным образом актинолит и тремолит, постепенно подвергаются изменениям, *по преимуществу в тальк.* Иногда это изменение идет так, что целые слои актинолитового сланца превращаются в тальковый сланец. Разности, богатые Ca, дают окенит, апофиллит и т. д. Нередко идут более глубокие изменения, большею частью в разностях, богатых Ca и алюмосиликатами: происходит образование кальцита, хлорита, эпидота и пр.

2. Ряд роговой обманки

§ 189. Химический состав. Ряд роговой обманки содержит наибольшее количество минералов и является наиболее сложным по своему химическому составу. Этот ряд по химическому составу своих минералов оказывается в известной мере параллельным ряду авгита семейства пироксенов — здесь так же, как и там, *большую роль играют подмеси алюмо- (ферри-) силикатов.* В роговых обманках всегда присутствуют щелочи, которые в некоторых разновидностях играют значительную роль, образуя переходы к ряду щелочных роговых обманок. В состав их входит также некоторое количество конституционной воды и иногда F, Ti и Cr. Химический состав членов этого ряда виден из таблицы пределов колебания процентного содержания входящих в них окислов (таблица 17).

Из рассмотрения этой таблицы видно, что мы имеем здесь пять типов соединений [1]).

---

[1]) Наиболее важны и обычны 1 и 2.

1. Обыкновенная роговая обманка является наименее определенным из всех членов этого ряда, может быть, потому, что в ней сосредоточены весьма разнообразные тела. По мере исследова-

Таблица 17

	Обыкновенные роговые обманки	Базальтические роговые обманки	Эденит	Паргасит	Баркевикит	Соретит
SiO_2	37,1—50,3	39,6—46,5	49,2—57,3	45,5—47,2	37,3—42,3	42,2—43,7
TiO_2	0—1,4	3,4—6,7	—	0,1—1,2	0,8—1,1	—
Al_2O_3	4,1—22,7	11,0—18,3	5,1—13,8	10,8—12,3	6,3—12,7	11,0—13,0
Fe_2O_3	0,2—9,3	5,1—15,3	0,1—2,8	0,2—0,8	6,7—10,5	9,6—10,5
Cr_2O_3	0—0,5	—	—	—	—	—
CaO	0,8—15,3	10,9—15,8	11,6—16,7	12,2—13,3	9,7—11,4	12,3—13,8
MgO	1,8—21,0	10,4—14,3	16,6—23,4	20,6—21,9	1,1—11,5	11,9—12,8
FeO	4,6—25,3	0,6—11,3	0—3,2	0,4—1,6	9,0—21,7	7,9—9,9
MnO	0—8,0	0—0,3	0,1—0,3	0,1—0,4	0,8—1,9	0,—0,2
K_2O	0—2,9	0,6—2,2	0—0,8	1,4—1,8	1,5—2,7	0,1—0,7
Na_2O	0—6,1	1,0—3,0	0—1,5	2,5—2,8	2,7—6,1	1,9—2,4
H_2O	0—2,5	0—0,5	0,4—2,5	0,4—0,9	0,8—1,9	—
F	0—0,7	0—1,1	—	1,8—2,8	—	—

ния из нее пришлось выделить другие члены этого ряда. Если мы обратим внимание только на постоянно присутствующие элементы, то химический состав ее может быть выражен:

$$p\mathrm{Ca(Fe,Mg)_3Si_4O_{12}}\,q\mathrm{(Fe,Mg)}\,\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{(Al,Fe)_2SiO_6}}$$

Разности ее, более богатые феррисиликатами, будут называться соретитом.

2. Вторым типом является базальтическая роговая обманка. Впервые Шнейдер указал на постоянное присутствие Ti в базальтической роговой обманке. Для нас совершенно неясна форма, в какой находится Ti в этих соединениях, может быть, он является аналогом $\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Fe}}$ и Al, а не Si. Следовательно формула базальтической роговой обманки будет:

$$p\mathrm{Ca(Mg,Fe)_3Si_4O_{12}} + q\mathrm{(Ca,Mg,Fe)}\,\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{(Al,Fe)_2SiO_6}} + r\ \text{соед. Ti}$$

Может быть, в состав ее всегда входят алюмо- и феррисиликаты щелочей $[\mathrm{Na_2(\overset{III}{Fe},Al)_2Si_4O_{12}}]$.

3 и 4. Очень близкую группу соединений представляют эденит и паргасит, бедные феррисиликатами, очень схожие по условиям своего образования. Паргасит отличается большим количеством $\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{Al_2SiO_6}$ и присутствием значительной подмеси неизвестного нам фтористого соединения.

5. Наконец, последний член ряда баркевикит представляет переход к ряду щелочных амфиболов. Это амфибол, богатый щелочами в форме алюмо- и феррисиликатов. Баркевикит близок к арфведсониту.

Кроме этих членов ряда, необходимо отнести сюда еще несколько тел, более или менее резко отличающихся своими оптическими свойствами, но химически плохо изученных. Такова, например, роговая обманка, названная катафоритом, которая является промежуточной между рядом роговых обманок и рядом щелочных амфиболов. Она резко отличается своими оптическими свойствами от всех роговых обманок, так что, повидимому, заключает в изоморфной смеси какое-то соединение с своеобразным составом; богата Fe, щелочами и Ti. К ней близок анафорит, несколько отличающийся от нее составом и положением оптического эллипсоида.

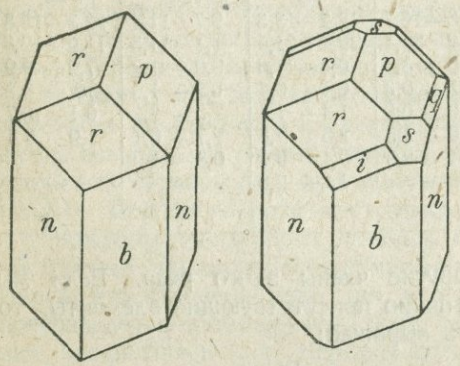


Рис. 16.

§ 190. Физические свойства. Некоторые физические свойства членов этого ряда колеблются весьма значительно, другие почти идентичны для минералов разного состава. Так, кристаллографические элементы, известные для всех членов ряда, позволяют без большой погрешности относить их к одной кристаллической сетке, например к сетке, выведенной Кокшаровым (главным образом на основании измерений Норденшильда): $a : b : c = 0{,}548 : 1 : 0{,}294$; $\beta = 75°02'$. С другой стороны, оптические свойства этих тел варьируют в значительной степени.

Роговые обманки нередко дают хорошо образованные столбчатые по оси Z кристаллы с конечными плоскостями (всего известно до 30 простых форм); на них обычно преобладают грани форм: (110), (010), (001), (011), (111). В случаях значительного развития форм (110) и (010) при отсутствии (100) кристаллы роговой обманки приобретают псевдогексагональный габитус (чем легко отличаются от кристаллов авгита, см. рис. 16). Нередки двойники по (100). Спайность довольно совершенная по (110).

Кристаллическая форма роговых обманок в целом ряде случаев возбуждала сомнения. Были измерены кристаллы всех разностей, и все они, в общем, дали одну и ту же кристаллическую сетку; однако, вместе с тем, нередко наблюдались отклонения, которые не вполне могли быть объяснены случайными ошибками[1]).

---

[1]) Впервые Бейтгаупт заметил в обыкновенных роговых обманках (то же известно для базальтических роговых обманок и баркевикита) откло-

Роговые обманки большею частью встречаются в *сплошном виде*, в зернистых, лучисто-параллельно- или спутанноволокнистых агрегатах. Тв. 5,5—6; уд. вес колеблется от 3,0 до 3,4, причем он наибольший для членов ряда, богатых $FeSiO_3$ или феррисиликатами (для баркевикита 3,3—3,4), наименьший — для эденита и паргасита. Цвет меняется в зависимости от химического состава, причем эденит и паргасит светлозеленые или бесцветные, все остальные на вид черные, причем обыкновенная роговая обманка в тонких *пластинках зеленая или* бурая, базальтическая роговая обманка и катафорит — бурые и красные, баркевикит — бурый.

§ 191. Очень интересны изменения, которые происходят в роговых обманках под влиянием химических процессов, идущих в твердом состоянии, без разрушения кристаллической сетки. Явления эти были открыты Шнейдером и позднее подтверждены другими исследователями. При нагревании обыкновенных роговых обманок в *атмосфере, содержащей* воду, они переходят, по своим оптическим свойствам, в базальтическую роговую обманку. При нагревании происходит окисление FeO и постепенно меняются оптические свойства роговых обманок; эллипсоиды оптической упругости изменяют свое положение, и угол одной из их осей с осью Z кристалла становится равным нулю. То же самое наблюдается для базальтических роговых обманок, в которых этот угол не был равен нулю. Эти работы *указали нам на одну из* причин колебания в оптических свойствах роговых обманок — на влияние температуры. Базальтическая роговая обманка всегда находится в условиях, указывающих на предшествовавшее влияние высокой температуры.

При дальнейшем нагревании роговая обманка переходит в авгит и плавится.

§ 192. Условия генезиса. Роговые обманки (в узком смысле этого слова) представляют чрезвычайно распространенные соединения, вхо-

---

нения в углах, непонятные для тел моноклинной системы, причем спайность таких роговых обманок была различной степени совершенства по разным плоскостям (110). Наблюдения эти были позднее подтверждены более точными измерениями Скакки и др. над некоторыми роговыми обманками из окрестностей Везувия. Эти отклонения *нельзя объяснять* случайными ошибками или, как это думал Скакки, принадлежностью роговых обманок к другому классу моноклинной системы. Более вероятно предположение, что они указывают на кристаллизацию этих роговых обманок в *триклинной системе* с большим приближением к системе моноклинной.

В форме кристаллов роговых обманок есть ясное сходство с кристаллической формой пироксенов. Впервые это было выяснено Розе: угол (001) : (100) роговой обманки (т. е. угол — 75°02′) почти равен углу (101) : (100) *авгита* (74°30′); *углы* призмы (110) роговой обманки [(110) : $(1\bar{1}0)$ = 55°49′] почти равны углам призмы (210) авгита [(210) : $(2\bar{1}0)$ = 55°26′] и т. д. Мы наблюдаем здесь очень близкое положение плоскостей в некоторых зонах (так называемый «изогонизм»), которое является очень характерным признаком для полиморфных веществ. При выбранном положении (001) эти плоскости в пироксенах и амфиболах почти параллельны (угол β для амфибола 75°02′, для пироксена 74°40′). При очень обычных сростках амфибола и пироксена плоскости (001) их становятся почти параллельными (т. е. оси Z параллельны друг другу).

дящие в значительном количестве в состав земной коры. Условия их генезиса весьма разнообразны:

Высокая t Высокое p	1) магмы 2) метаморфические породы 3) контакты
Низкая t Низкое p	4) изменение авгитов (вблизи земной поверхности)

1. Обыкновенно роговая обманка в форме зерен входит в состав некоторых, *главным образом плутонических и отчасти вулканических пород средней основности*. Так, она образует с ортоклазом сиенит, с ортоклазом и кварцем — роговообманковый гранит, с плагиоклазом — диорит и роговообманковый андезит и т. д.

В сиенитах количество ее доходит до 30—35%. Сиениты известны в большом количестве во многих местах земной коры.

Роговообманковый гранит встречается, вероятно, чаще сиенита; к нему, например, принадлежит гранит «раппакиви», занимающий значительные пространства в Финляндии, на юге Европейской части СССР и т. д.

К этим породам близки различные порфировые их разности, где роговая обманка выделяется в форме кристаллов первой генерации, давая нередко вполне образованные кристаллы. В неменьшем количестве входит она в состав некоторых жильных пород. В породах другого типа, например в гранитах, нефелиновых сиенитах, она редко находится в значительных количествах.

Диоритовые породы, вероятно, являются главным местом скопления роговой обманки — в них она составляет иногда до 40—50% породы.

Не менее распространены роговообманковые андезиты, к числу которых принадлежат лавы многих третичных и современных вулканов (например вулканы Оверни, Трансильвании, Канарских о-вов, Явы и т. д.).

Во всех этих случаях кристаллы роговой обманки образовались при условиях высокой t и высокого p, т. е. *в глубоких слоях литосферы*. В том случае, когда магма, содержащая кристаллы роговой обманки, поднимается из глубины к земной поверхности, то, понятно, параметры t и p уменьшаются. При своем дальнейшем поднятии магма может достигнуть, наконец, таких слоев земной коры, в которых величины температуры и давления уже не соответствуют условиям первичного возникновения в глубинах кристаллов роговой обманки. *Начинается процесс их растворения*. При сравнительно медленном подъеме магмы с кристаллами роговой обманки к земной поверхности, последние могут целиком раствориться и перейти в другие, более устойчивые при новых условиях, соединения. Однако в том случае, когда подъем магмы был быстр (лавы вулканов) и излившаяся на земную поверхность магма быстро застывает, процесс полного растворения кристаллов роговой обманки не успевает дойти до конца. Следы этого начавшегося растворения обнаруживаются в том, что кристаллы роговой обманки, находящиеся в таких вулканических породах, *бы-*

вают разъедены, края их как бы оплавлены и т. п. Явление это можно видеть во всех содержащих роговую обманку вулканических породах — базальтах, роговообманковых андезитах, вулканических туффах и пр.

2. Роговая обманка встречается также в *области развития гнейсов и кристаллических сланцев* (в амфиболитовых гнейсах, амфиболитах и т. п.).

3. На местах *контактов гранитных массивов* распространены нередко разности гранита, богатые роговой обманкой. Иногда роговая обманка образуется как минерал контакта и в пустотах лав, при реакциях веществ в парообразном состоянии.

4. Наконец, роговая обманка образуется и в *верхней зоне земной коры,* являясь промежуточной стадией распадения авгитов. Часть уралита принадлежит к обыкновенной роговой обманке. Породы, заключающие такую вторичную роговую обманку, чрезвычайно распространены. Местами авгитовые некогда породы целиком перешли в роговообманковые, например диабазы превратились в диориты с волокнистой роговой обманкой (таковы породы Пиренеев и др.) и т. п.

§ 193. Другие члены этого ряда значительно менее распространены: *паргасит* и *эденит* являются, главным образом, *минералами контакта* и находятся преимущественно в богатых Mg известняках или доломитах (о-в Паргас в Финляндии; эденит встречается в Эденвилле в штате Нью-Иорк). Они не образуют значительных скоплений, а дают большею частью отдельные рассеянные в породе зерна. К эдениту относятся некоторые вторичные роговые обманки, происшедшие путем изменений бедных Fe авгитов, главным образом диаллагов — так называемые с м а р а г д и т ы. Иногда диаллаговая порода (например габбро) переходит целиком в роговообманковую, содержащую вместо диаллага эденит (смарагдит), например в Корсике. Повидимому, к эдениту принадлежат некоторые бедные Fe роговые обманки различных пород области кристаллических сланцев и гнейсов.

Базальтическая роговая обманка, как показывает самое название, находится в *базальтах и других основных породах* [1]). Почти во всяком базальте мы видим такое выделение кристаллов базальтической роговой обманки. Базальтическая роговая обманка находится не столько в самом базальте, сколько в сопровождающих его туффах, бомбах, пепле и т. п. выделениях вулканов. Она образовалась на *некоторой глубине,* в верхних частях застывавшей на глубине магмы; эти части были выброшены, когда магма находилась еще в расплавленном состоянии. Точно так же в виде продукта первой генерации является она в некоторых жильных (средней основности) породах, например в жилах сиенитовой группы.

Аналогично распространение *баркевикита* — в некоторых богатых щелочами породах (например в авгитовых сиенитах Норвегии, мончикитах и т. п.); в нефелиновых сиенитах он встречается, но в небольших количествах.

---

[1]) Может быть встречается в некоторых диоритах.

Катафорит в заметных количествах (до 1,5%) встречается в некоторых щелочных породах (фойяитах, грорудитах южной Норвегии).

§ 194. Изменения. Под влиянием процессов метаморфизма роговые обманки в верхней зоне земной коры довольно быстро подвергаются изменению и переходят в *тальк, хлорит* [1]) и *минералы каолинового строения* [2]).

Наиболее обычен переход в хлорит, причем местами роговые обманки во всей породе переходят в хлорит. Менее часты переходы их в эпидот и в слюды биотита (эти последние изменения известны для обыкновенной роговой обманки и баркевикита).

3. Ряд щелочных амфиболов

§ 195. Химический состав. Этот ряд моноклинных амфиболов заключает в себе минералы, богатые щелочами, главным образом соединениями Na. Щелочи входят здесь в состав как группы M—(Na_2SiO_3), так и группы AL′—($Na_2Al_2Si_4O_{12}$, $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$). Кроме этих соединений Na (и в меньшем количестве аналогичных им соединений K), в состав минералов этого ряда входит в некоторых случаях и группа AL″ — $\overset{II}{M}(\overset{III}{Al,Fe})_2SiO_6$. Растворителем служит метасиликат, в составе которого большую роль обычно играет FeO.

Химический состав некоторых наиболее обычных членов этого ряда виден из таблицы пределов колебаний процентного содержания входящих в них окислов (таблица 18).

Таблица 18

	Арфведсонит	Рибеккит	Главкофан
SiO_2	43,9—49,1	49,5—51,8	52,8—58,5
TiO_2	—	0— 1,4	—
Al_2O_3	1,4— 5,5	0— 1,3	6,8—21,4
Fe_2O_3	1,7— 4,2	14,5—28,3	4,3—10,9
CaO	2,3— 4,7	1,2— 3,2	1,0— 4,8
MgO	0— 0,8	0,1— 0,4	4,0—13,1
FeO	27,7—33,4	9,3—21,4	0—15,5
MnO	0— 0,5	0,6— 1,8	0— 0,6
K_2O	1,1— 2,9	0,7— 1,4	0— 1,0
Na_2O	7,1—10,5	7,6— 8,8	4,8— 9,4
H_2O	0,1— 2,1	0— 1,3	0,2— 2,0

Арфведсонит является как бы промежуточным членом между рядом тремолита и типичными щелочными амфиболами. Щелочи в нем входят в состав метасиликата (растворителя), и формулу его можно представить в виде:

$$n\,(Na_2, Ca)\,Fe_3Si_4O_{12}\cdot m\overset{II}{(Fe, Mg)}\,(\overset{III}{Al, Fe})_2SiO_6,$$

причем отношение $n : m$ близко к 10.

[1]) Для роговой обманки с большою примесью алюмосиликатов хлоритового ряда.

[2]) Для роговой обманки с большою примесью алюмосиликатов каолинового ряда.

Рибеккит содержит значительное количество эгириновой молекулы $Na_2\overset{III}{Fe_2}Si_4O_{12}$ и в этом отношении является аналогом эгирин-авгита. Его формулу можно представить в виде:

$$n\overset{II}{Ca}(Fe, Mg)_3Si_4O_{12} \cdot m\overset{III}{Na_2Fe_2}Si_4O_{12}.$$

К нему очень близок по составу родузит, в котором содержание MgO поднимается иногда до 12%.

Главкофан по своему составу является аналогом рибеккита, но отличается от последнего тем, что в него входит не ферри-, а алюмосиликат, и его формулу можно представить в виде:

$$n\overset{II}{Ca}(Fe, Mg)_3Si_4O_{12} \cdot mNa_2Al_2Si_4O_{12}.$$

Однако в главкофанах, наряду с Al_2O_3, всегда присутствует и Fe_2O_3 и притом иногда в довольно значительных количествах. Поэтому можно различать две разности главкофана — обычные, бедные феррисиликатом $Na_2\overset{III}{Fe_2}Si_4O_{12}$ и богатые им — *железистые главкофаны*[1]); последние являются промежуточными членами ряда рибеккит — главкофан и им дают иногда особые названия (гастингсит, кроссит).

§ 196. Физические свойства. Минералы эти большею частью не встречаются в хорошо образованных кристаллах. Кристаллическая сетка их, повидимому, совпадает с сеткой других амфиболов. Они вытянуты по оси Z и имеют обычную для амфиболов спайность по (110) с характерным углом около 56°. Они образуют зернистые и часто шестоватые или жилковатые агрегаты. Параллельноволокнистая разность рибеккита носит название крокидолита (*синий асбест*). Тв. 5,5—6,5; уд. вес 3,1—3,5; цвет у арфведсонита вороново-черный, у рибеккита черный, черно-синий, синий, у главкофана синий, серовато- и голубовато-черный, черта голубоватая.

Как указывалось выше, оптические свойства представителей сем. амфиболов довольно непостоянны и, в зависимости от их химического состава, колеблются в довольно широких пределах. Общим свойством для них является *наличие плеохроизма*, который бывает почти всегда выражен весьма отчетливо (в отличие от минералов сем. пироксенов, которые, как правило, плеохроизмом не обладают); для щелочных амфиболов характерным признаком, по которому они отличаются от других амфиболов, является присутствие в цветах плеохроизма *синего* и *иногда фиолетового цвета*. Плоскость оптических осей у амфиболов параллельна второму пинакоиду (010) и только у некоторых щелочных амфиболов она перпендикулярна (010). В большинстве случаев амфиболы оптически отрицательны (в отличие от всегда положительных пироксенов). Показатели преломления Np, Nm, Ng, сила двойного лучепреломления $Ng - Np$, угол наклона острой биссектрисы относительно третьей кристаллографической оси (cNg) и угол оптических осей $2V$ колеблются в амфиболах в довольно широких пределах.

---

[1]) В таблице анализов они не разделены.

В таблице 19 приводятся оптические константы некоторых (наиболее обычных) амфиболов, с помощью которых они могут устанавливаться в шлифах под микроскопом.

Таблица 19

Название	*Np*	*Ng*	*Ng—Np*	*cNg*	2*V*	Знак
Антофиллит . .	1,62 —1,66	1,63 —1,70	0,013—0,024	0	+74 до —56°	±
Тремолит . . . . Актинолит . . .	1,606—1,628	1,620—1,650	0,020—0,028	10—20°	75—87°	—
Рихтерит	1,615	1,636	0,021	15—20°	68°	—
Обыкновенная роговая обманка	1,61 —1,67	1,63 —1,70	0,020—0,026	9—27°	82—90°	—
Базальтическая роговая обманка	1,680—1,692	1,752—1,760	до 0,068	0—10°	ок. 80°	—
Паргасит	1,613—1,633	1,633—1,652	0,019—0,020	26—30°	56—63°	+
Баркевикит . . .	1,680	1,701	0,021	10—14°	31—52°	—
Арфведсонит . .	1,676—1,695	1,686—1,708	до 0,012	14—20°	ок. 90°	±
Рибеккит	1,693	1,697	0,004	0— 5°	ок. 90°	±
Главкофан . . .	1,621	1,639	0,018—0,022	4—16°	0—70°	—

§ 197. Условия генезиса и изменения. Условия генезиса минералов ряда щелочных амфиболов представлены следующей схемой:

Высокая *t* { 1) *метаморфические породы* (нижние части)
Высокое *p* { 2) *магмы*

Низкая *t* { 3) *из пироксенов* (в результате их изменения)
Низкое *p* { 4) *из водных растворов* (жилы близ земной поверхности).

Арфведсонит входит в состав *щелочных горных пород*. Он очень распространен в нефелиновых сиенитах Гренландии и Кольского полуострова. Встречается и в ряде других пород (арфведсонитовый гранит, арфведсонитовый трахит и др.).

Рибеккит является также по преимуществу *магматическим минералом*. Он присутствует как составная часть в ряде щелочных горных пород, но редко в больших количествах (рибеккитовый гранит, рибеккитовый сиенит и др.). Такие породы были найдены среди гранитов о-ва Сокотры, известны и в других местах — западный берег Корсики, Добруджа, Колорадо, в сиенитах о-ва Ски, Ольбани США, в трахитах Бер-кума близ Бонна в Абиссинии. Повидимому, рибеккит может встречаться и в области кристаллических сланцев.

Крокидолит представляет собою минерал *области кристаллических сланцев*. Повидимому, он является продуктом вторичных реакций, образовавшимся в результате изменения авгитов (аналогично уралиту, смарагдиту). Известно значительное месторождение крокидолита (синий асбест) на Оранжевой горе в южной Африке, где он образует гнездо в кварцевых сланцах.

Главкофан в изверженных породах не встречается и является минералом, характерным для *кристаллических сланцев*. Иногда он образует целые пласты главкофановых сланцев, например на греческом

о-ве Сира; кроме того он известен в других местах Греции, в Еретани, в Швейцарии, на Урале и пр. Повидимому, он образовался здесь в некоторых случаях из авгита. К этому последнему типу принадлежат месторождения главкофана в некоторых основных породах (габбро), где он образовался из авгита, аналогично уралиту и смарагдиту (в Альпах, Корсике и т. д.).

Изменение этих тел мало изучено. На земной поверхности они довольно устойчивы. Указаны их изменения нацело в хлориты, может быть, в связи с метаморфическими процессами.

Триклинные амфиболы

§ 198. Группа несомненно триклинных амфиболов очень мало изучена. Повидимому, к ней относится несколько амфиболов (коссирит, энигматит), образующихся при особых условиях в плутонических или вулканических породах. Их можно соединить в одну группу, близкую по составу к арфведсониту, от которого она отличается богатством Ti. Химический состав ее выражается следующими числами (в процентах):

SiO_2	37,9—40,8
TiO_2	7,6— 8,2
Al_2O_3	0,2— 3,2
Fe_2O_3	5,3— 5,8
CaO	0,8— 1,4
MgO	0,3— 0,6
FeO	34,7—35,9
MnO	0,3— 0,6
K_2O	сл.— 0,5
Na_2O	5,3— 6,6
H_2O	1,3— ?

Тела эти черного цвета, имеют близкую кристаллическую сетку (для коссирита из Пантеллерии, по Зелльнеру: $a : b : c = 0{,}6686 : 1 : 0{,}3517$; $\alpha = 90°5'$; $\beta = 102°30'$; $\gamma = 90°18'$). Дают двойники по (010); сп. по (110) и ($1\bar{1}0$) с углом 113°56′; тв. 5,5; уд. вес 3,7—3,8; пл. оптических осей почти параллельна (010); оптически положительны.

Коссирит известен в пантеллерите [1]), куда он входит как составная часть породы, в большом количестве. На о-ве Пантеллерии коссирит собирается в значительном количестве в песке, происходящем от разрушения содержащих коссирит пород. Энигматит находится в нефелиновых сиенитах южной Гренландии и Кольского полуострова.

Соли метакремневой кислоты, заключающие молекулы воды

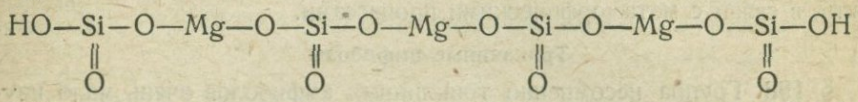
Тальк

§ 199. Химический состав. Мы встречаемся здесь с областью явлений, которые (см. Введение) в настоящее время не могут быть вполне определенно выяснены. Можно рассматривать эти тела как кислые соли метакремневых кислот или как оксисоединения. Оба возможные объяснения должны учитываться при нашей работе.

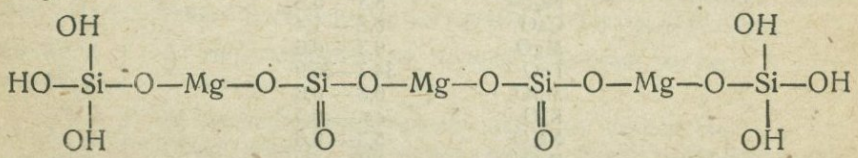
Водные соли, которые могут рассматриваться как кислые соли метакремневой кислоты, сравнительно мало известны в природе. По-

[1]) Вулканическая порода с о-ва Пантеллерии, близкая к липаритам.

видимому, мы имеем несколько соединений (солей Ca, Mg и др.), очень богатых SiO_2, которые являются какими-то производными метакремневых кислот. Однако все эти соединения мало изучены, химические формулы и условия нахождения их пока точно не определены. Только одно тело — т а л ь к — точно установлено и оказывается весьма распространенным. Это — кислая или оксиметакремневая соль магния [1]) — $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ или $3MgSiO_3 \cdot H_2SiO_3$, т. е. производное $(H_2SiO_3)^4$. Структурная формула этого соединения может быть написана в виде:



Многочисленные анализы талька показывают значительные колебания содержания в нем H_2O (от 2,9 до 6%). Поэтому, в случаях меньшего содержания воды, чем это требуется вышеприведенной формулой (4,8%), некоторые приписывают ему формулу $4MgSiO_3 \cdot H_2SiO_3$. Наличие во многих случаях бо́льшего количества воды показывает, что тальки образуют довольно легко разности, богатые водою, и переходят тогда в соединения типа ортосиликатов. К числу таких более богатых водою тел принадлежит р е н с е л л я р и т, представляющий собою как бы $H_2Mg_3Si_4O_{12} + 2H_2O$:

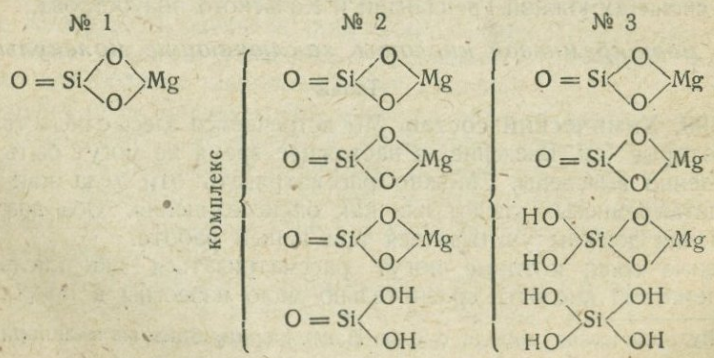


Он отличается от талька бо́льшею твердостью (до 4), более легкой разлагаемостью кислотами и пр. Очевидно, при приеме еще двух частиц воды, тальк перейдет в ортосиликат, т. е. исчезнут группы $> Si = O$ [2]).

---

[1]) Синтез должен решить этот вопрос. Оксигруппа может быть замещена F, а в случае кислой соли водород гидроксильной группы может быть замещен металлом.

[2]) Следующие параллели наглядно иллюстрируют постепенный переход от метасиликатов к ортосиликатам и обратно:



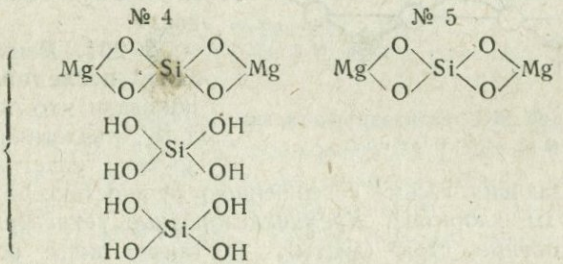
Анализы показывают также, что тальки, в которых незаметно физических примесей, все же содержат обычно некоторое количество FeO, MnO, NiO, CaO, Na_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3 и Cr_2O_3. Окислы двухвалентных металлов, вероятно, изоморфно замещают MgO; наличие R_2O_3 показывает, что в тальке, вероятно, могут быть растворены небольшие количества алюмо- (ферри-) силикатов.

Химический состав тальков виден из таблицы колебаний химического состава (таблица 20).

Таблица 20

	Получены анализами	Теоретич.
SiO_2	59,1—64,4%	63,5%
Al_2O_3	0 — 1,8	0
Fe_2O_3	0 — 1,3	0
CaO	0 — 1,4	0
MgO	27,1—33,2	31,7
FeO	0 — 5,1	0
MnO	0 — 0,6	0
NiO	0 — 0,5	0
Na_2O	0 — 0,2	0
H_2O	3,9— 6,4	4,8

§ 200. Физические свойства. Тальк кристаллизуется в моноклинной системе. Только в редких случаях он образует пластинчатые по (001) кристаллы, имеющие вид шестигранных табличек, которые, однако, не допускают точных гониометрических измерений [1]). Подобно слюде и хлориту, тальк обнаруживает весьма совершенную спайность



№ 1 — метасиликат магния $MgSiO_3$ — энстатит (формула растворителя)

№ 2 — кислая метакремневая соль магния $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ — тальк (формула растворителя.

№ 3 — кислая метакремневая соль магния $H_6Mg_3Si_4O_{14}$ — ренселлярит (формула растворителя)

№ 4 — кислая ортокремневая соль магния $H_8Mg_2Si_3O_{12}$ — сепиолит (формула растворителя)

№ 5 — ортосиликатовая соль магния Mg_2SiO_4 — форстерит (формула растворителя)

[1]) Вследствие этого кристаллическая система талька долго оставалась с точностью неизвестной; некоторые считали, что он кристаллизуется в моноклинной системе, некоторые — в ромбической системе.

по одному направлению (001); следы спайности наблюдаются еще и по (110). Тальк отличается чрезвычайной способностью к явлениям скольжения — спайные листочки его дают шестилучевую фигуру удара и часто обнаруживают прямолинейные трещины, параллельные линиям удара, по которым нередко листочки разламываются.

Обыкновенно тальк встречается в сплошном виде, образуя скорлуповатые, зернисто-листоватые, чешуйчатые и плотные агрегаты. Плотным разностям талька иногда дают особые наименования — стеатит, жировик.

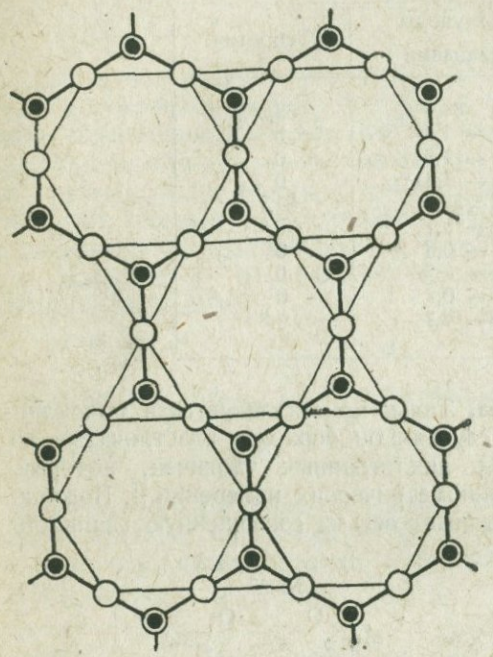


Рис. 17. Слой SiO_4 тетраэдров в тальке.
● атома Si; O атомы O

Тальк очень мягок (он занимает первое место в шкале твердости Мооса), и на плоскости (001) твердость его равна 1; по другим направлениям он, повидимому, несколько тверже, чем, может быть, и объясняется бо́льшая твердость (до 2) разностей талька, в которых пластинки расположены по разным направлениям. Тальк жирен на ощупь. Уд. вес его 2,6—2,8; блеск перламутровый или жирный; цвет его разнообразен: он бывает бесцветен, но чаще окрашен, большею частью в зеленовато-белый или светлозеленый цвет, а также в зеленовато-серый, желтовато-белый и желтовато-серый цвет.

§ 201. Рентгенометрические исследования талька показали, что он имеет структуру, аналогичную структуре других пластинчатых силикатов, обладающих весьма совершенною спайностью по (001) [пирофиллит, слюды, хлориты]. *Кремнекислородные тетраэдры в нем образуют плоскостные слои* (листы). В таком листе основания всех тетраэдров расположены в одной плоскости (рис. 17), вершины их обращены все в одну сторону. Атомы O, лежащие в основании тетраэдров, являются общим для двух смежных тетраэдров, и таким образом каждая смежная пара тетраэдров связана между собою одним общим атомом кислорода. В результате такой общей связи всех кремнекислородных тетраэдров по двум измерениям, получается плоская сетка, петли которой имеют форму шестиугольников. При таком расположении кремнекислородных тетраэдров, каждому атому кремния принадлежат три атома кислорода, общих с атомами кремния соседних тетраэдров и потому не имеющих свободных валентностей,

и один атом кислорода (расположенный в вершине тетраэдра), принадлежащий ему целиком и потому имеющий одну свободную валентность. В результате, для всего листа кремнекислородных тетраэдров получается пропорция, которая выражается формулой Si_2O_5. Атомы кислорода, принадлежащие одному лишь кремнекислородному тетраэдру (лежащие в вершине его) и соединенные с Si лишь одною связью, имея свободную валентность, могут соединяться с несколькими атомами металолв — этим путем отдельные кремнекислородные листы скрепляются друг с другом и строят решетку кристалла (рис. 18 — решетка талька).

В тальке (Паулинг, 1930 г.) два смежные листа кремнекислородных тетраэдров повернуты друг к другу своими свободными вершинами, т. е.

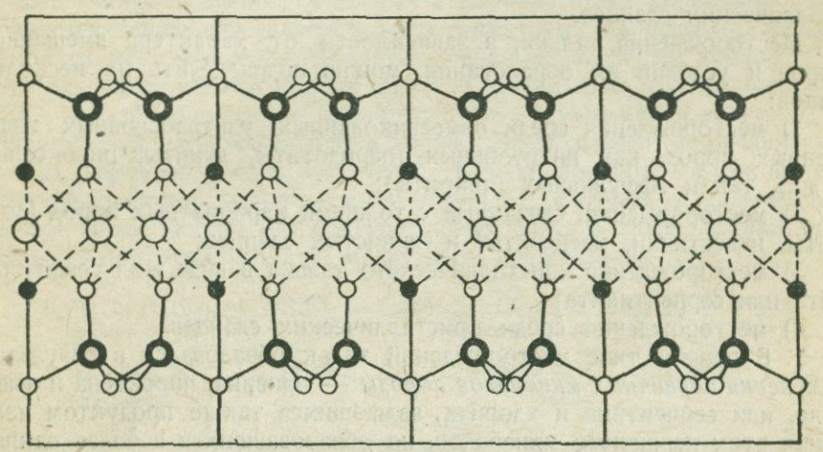


Рис. 18. Структура талька.
● атомы Si; ○ атомы Mg; O атомы O; ● атомы OH

атомами кислорода со свободными валентностями. Этими свободными валентностями атомы кислорода соединяются с атомами Mg, образующими в свою очередь слой, как бы зажатый между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров и параллельный им [все они параллельны (001) всего кристалла]. Таким образом кремнекислородные листы соединяются попарно друг с другом через слой атомов Mg. Центры гидроксильных групп (OH) лежат в плоскости атомов O, сидящих в вершине SiO_4-тетраэдров, но связаны с атомами Mg промежуточного слоя.

Такие сложные (из трех) слои, слагающие в основном структуру талька, расположены относительно друг друга основаниями своих кремнекислородных тетраэдров, где у O нет свободных валентностей. Поэтому между ними будут действовать лишь вторичные электрические силы (побочные валентности), а потому и связь между ними будет менее прочной; отсюда возникает весьма совершенная спайность талька (слюд, хлоритов и др.) по (001).

Исходя из структуры талька, установленной рентгенометрическими исследованиями, Паулинг так изображает его формулу:

$$(OH)_2Mg_3[Si_4O_{10}]$$

или, исходя из послойного расположения атомов, для одного сложного (из трех) слоя талька:

$$\ldots\ldots O_6Si_4O_4(OH)_2Mg_6(OH)_2O_4Si_4O_6 \ldots\ldots$$

§ 202. Условия генезиса и изменения. Тальк является минералом весьма частым и местами скопляется в больших количествах. Генезис его связан, главным образом, *с водными растворами* (по преимуществу горячими), а также в некоторых случаях с процессами *регионального* и *динамического метаморфизма*. Тальк встречается главным образом в *верхних частях* метаморфических пород и в областях развития кристаллических сланцев.

Месторождения талька, в зависимости от характера вмещающих пород и условий их образования, можно подразделить на несколько типов:

1) месторождения среди озмеевикованных ультраосновных изверженных пород, как интрузивных (перидотиты, дуниты, пироксениты и др.), так и эффузивных (пикриты);

2) месторождения, связанные с толщами карбонатных пород (доломиты, известняки, магнезиты) и глинистых сланцев;

3) месторождения кристаллического талька в виде жил среди стеатита или серпентинита;

4) месторождения среди кристаллических сланцев.

1. В первом типе месторождений тальк образовался в результате *изменения первичных минералов породы* — оливина, пироксена и амфибола, или серпентина и хлорита, являющихся также продуктом изменения этих первичных минералов, но образовавшихся в более раннюю фазу постмагматического процесса. Превращение этих минералов в тальк протекало под влиянием *горячих вод*, содержащих в растворе SiO_2 и CO_2. Схема протекавших при этом реакций может быть представлена в следующем виде:

$$\underset{\text{оливин}}{2Mg_2SiO_4} + 2SiO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + MgCO_3$$

$$\underset{\text{энстатит}}{4MgSiO_3} + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + MgCO_3$$

$$\underset{\text{амфибол}}{CaMg_3Si_4O_{12}} + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + CaCO_3$$

$$\underset{\text{серпентин}}{H_4Mg_3Si_2O_9} + 2SiO_2 \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + H_2O$$

$$\underset{\text{серпентин}}{2H_4Mg_3Si_2O_9} + 3CO_2 \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + 3MgCO_3 + 3H_2O$$

При образовании талька, как это видно из указанных реакций, происходит выделение углекислых солей Ca и Mg, которые или выносятся растворами или остаются на месте, образуя вместе с тальком породу, носящую название *талькового камня*. В случае нахождения

в породе талька совместно с другими силикатами, не подвергающимися превращению в тальк, и с карбонатами, такую породу называют *горшечным камнем*.

Источником горячих растворов, вызвавших отальковання ультраосновных пород, могла быть как сама магма этих ультраосновных интрузий, так и магма кислых интрузий, более молодых по возрасту сравнительно с ультраосновными; последнее в большинстве случаев является более вероятным.

Такого типа месторождения имеют широкое распространение в областях развития озмеевикованных массивов ультраосновных пород. Они известны в очень многих местах на Урале (почти по всему его протяжению с севера на юг), в Ю. Осетии, в США, в Канаде и др.

2. В месторождениях, связанных с карбонатными породами, тальк образуется также *под влиянием гидротермальных процессов*. Обыкновенно эти месторождения находятся в доломитах вблизи контакта их с интрузивными телами кислых пород. Горячие воды, содержащие SiO_2 и CO_2 и выделяющиеся из этих интрузивов, проникали в доломиты и, метаморфизуя их, превращали в тальк. Процесс этот в большинстве случаев, вероятно, шел в два этапа: сначала, при более высокой температуре, доломит превращался в тремолит, который в дальнейшем, уже при более низкой температуре, превращался в тальк. Схема протекавших при этом реакций может быть представлена так:

$$\underset{\text{доломит}}{3\,MgCa\,(CO_3)_2} + 4\,SiO_2 \rightarrow \underset{\text{тремолит}}{CaMg_3Si_4O_{12}} + 2\,CaCO_3 + 4\,CO_2$$

$$\underset{\text{тремолит}}{CaMg_3Si_4O_{12}} + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + CaCO_3$$

Однако не исключается возможность допущения, что тальк мог образоваться непосредственно из доломита по схеме:

$$\underset{\text{доломит}}{3\,MgCa\,(CO_3)_2} + 4\,SiO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} + 3\,CaCO_3 + 3\,CO_2$$

Такого типа месторождения талька, содержащие значительные скопления его, известны во многих странах (Канада, США, Франция, Австрийские Альпы и др.). В небольших количествах тальк встречается в очень многих контактовых месторождениях.

3. В месторождениях, имеющих вид жил среди тальковых или серпентиновых пород, скопляется обычно кристаллический, часто крупнолистоватый тальк. Образование его связано, повидимому, *со вторичной перекристаллизацией из водных растворов*.

4. В области кристаллических сланцев тальк встречается очень часто и образует иногда значительные скопления (тальково-слюдяный гнейс, тальково-слюдяный сланец, тальково-хлоритовый сланец и др.). Образование его здесь связано главным образом с *динамометаморфическими процессами*.

Тальк образует псевдоморфозы по очень многим минералам.

На земной поверхности тальк *неустойчив* и подвергается разложе-

нию, переходя в опалы и кварц, с одной стороны, и в карбонаты и сульфаты, с другой:

$$\underset{\text{энстатит}}{(Mg, Fe)\,SiO_3} \begin{cases} \nearrow \underset{\text{тальк}}{H_2Mg_3Si_4O_{12}} \\ \searrow \underset{\text{бурый железняк}}{Fe_2O_3 \cdot nH_2O} \end{cases} \left.\begin{matrix} \text{разности талька} \\ \text{богатые водой} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \rightarrow \text{опалы} \rightarrow SiO_2 \\ \rightarrow MgSO_4 \\ \rightarrow MgCO_3 \end{matrix}$$

Продукты присоединения к метасиликатам

Апофиллит

§ 203. Химический состав. Группа эта довольно распространена в природе, но до сих пор весьма загадочна. По своему характеру, она, несомненно, принадлежит к *диссоциационным системам.* Анализ относящихся сюда соединений представляет значительные трудности, чем, может быть, объясняется и неясность их формулы. Наиболее вероятная общая химическая формула группы апофиллита может быть представлена в виде: $nH_2CaSi_2O_6 \cdot A \cdot mAq$ (где mAq — цеолитная вода); в наилучше изученных случаях она приближается к

$$8H_2CaSi_2O_6 \cdot K_2O \cdot 8H_2O.$$

Как видно из этой формулы, взгляд на химическую конституцию апофиллита зависит от того значения, какое мы будем придавать $8H_2O$, которые выделяются при 240—260° и вновь поглощаются апофиллитом при стоянии на воздухе.

Химический состав апофиллитов виден из приводимых колебаний чисел анализов (в процентах):

SiO_2	50,2—53,3
Al_2O_3	0 — 1,8
Fe_2O_3	0 — 0,3
CaO	23,2—26,7
MgO	0 — 0,5
K_2O	3,1— 6,3
Na_2O	0 — 1,1
$(NH_4)_2O$[1]	0 — 0,5
H_2O	15,4—17,0
F	0 — 2,2

Повидимому, наиболее резкое отличие различных апофиллитов представляет нахождение и отсутствие в них фтора. Есть два апофиллита: 1) содержащий и 2) не содержащий фтор, т. е может быть:

$$8H_2CaSi_2O_6 \cdot K_2O \cdot 8H_2O \text{ и } 8H_2CaSi_2O_6 \cdot 2KF \cdot 8H_2O,$$

изоморфную смесь которых представляют обычные его разности.

Однако структура группы A, куда, повидимому, входят H, F, K, NH_4, неясна и данные формулы являются довольно гипотетическими схемами. Колебания оптических свойств апофиллитов (одни оптически

[1]) Нахождение в этой группе минералов аммония (неорганического происхождения) чрезвычайно характерно. Повидимому, N в форме NH_4 находится в глубоких частях литосферы.

положительны, другие — отрицательны) также указывают, что они представляют изоморфную смесь тел с разными оптическими свойствами (разной группой A?).

При действии кислот апофиллит разрушается и кремнезем выпадает в виде *слизи* (иногда порошковатый).

Многие исследователи относят апофиллит к цеолитам (в силу цеолитного характера части воды этого соединения), однако этому противоречит резкое различие алюмосиликатов (к которым принадлежат цеолиты) от простых силикатов [1]).

Мы будем различать два разных апофиллита — α и β, отличающиеся характером группы A: α-апофиллит не содержит фтора, а β-апофиллит содержит в группе A фтористое тело (KF?).

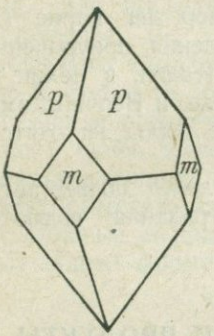


Рис. 19.

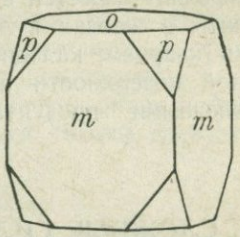


Рис. 20.

§ 204. Физические свойства. Физические (главным образом оптические) свойства α- и β-апофиллитов весьма своеобразны. Апофиллит, вследствие цеолитного характера части своей воды, при ее потере или поглощении распадается на участки разного состава и разных оптических свойств, правильно ориентированные и вызывающие своеобразные оптические аномалии.

Соединения эти кристаллизуются в квадратной системе и дают часто прекрасно образованные кристаллы, причем кристаллические сетки α- и β-апофиллита несколько отличаются ($a : c = 1 : 1{,}25\pm$). Господствующими формами являются (111), (100) и (001) (рис. 19). Угол ρ граней (111) у апофиллита равен 60°32′; у октаэдра этот угол равен 54°44′08″. Поэтому, при одинаковом развитии у апофиллита граней (100) и (001), в присутствии граней (111), получаются кристаллы, внешне весьма похожие на комбинацию куба с октаэдром (рис. 20). Апофиллит встречается иногда в кристаллах, очень богатых простыми формами, число которых для него известно до 50. Наиболее обычный облик кристаллов β-апофиллита *призматический*, а α-апофиллита — таблитчатый. Наблюдаются также зернистые, таблитчатые

[1]) В апофиллитах несомненно входит иногда в состав тела алюминий (какой-нибудь алюмосиликат?). Опыты Фромме (1909) не оставляют в этом никакого сомнения.

и реже лучистые агрегаты. Спайность по (001) совершенная и по (100) мало совершенная. Минерал хрупкий. Тв. 4,5—5; уд. вес 2.3—2,4; блеск стеклянный, но на плоскостях спайности (001) характерно перламутровый. Большею частью прозрачен или просвечивает. Бесцветен, иногда окрашен в различные светлые цвета.

§ 205. Условия генезиса и изменения. Месторождения апофиллита, аналогично цеолитам, приурочены частью к *вулканическим породам,* частью к *верхним частям конкреционных и пегматитовых жил.* Всякое вулканическое извержение, выделяющее магму, богатую кальцием, сопровождается образованием апофиллита; тот же апофиллит образуется на *контактах* таких пород. Апофиллит образуется также из *горячих водных растворов* в жилах или пустотах изверженных пород, богатых метасиликатами Са, и на их контактах. Жильные месторождения апофиллита известны, например, на Гарце (Андреасберг) около Фрейберга и Консберга. Месторождения, приуроченные к вулканическим породам, известны в верхней Италии, в Чехии, в Исландии. В СССР апофиллит известен в Прибайкалье, в Нерчинском округе.

Апофиллиты в жеодах вулканических пород находятся совместно с цеолитами, кварцем, кальцитом.

На земной поверхности апофиллит легко подвергается выветриванию. Конечными продуктами выветривания являются кальцит и кварц.

СЛОЖНЫЕ СИЛИКАТЫ (И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ)

ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

§ 206. Сложные силикаты представляют собою очень распространенные соединения. Подобно тому как белковые вещества играют в химии животных организмов первенствующую роль, так точно и сложные силикаты занимают первое место в общей химии земной коры. Сюда относится около половины всех известных в настоящее время для земной коры минералов. В состав сложных силикатов входят следующие элементы: Si, Al, O, H, Fe, Mn, Ni, Co, Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Li, Cs, Rb, Tl, Cl, F, B, Be, Ti, Zr, V, Pb, Ce, La, Pr, Y, Nd, U, Sn, Sb, Dy, Eu, Sc, N, S, C, Cr, Yt, Er, Ho, Cd, Tb, Nb, Sa, Ta, Th, Tu. Таким образом наиболее распространенные элементы (как O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H) входят в состав сложных силикатов. Очевидно, что, при таком разнообразии входящих в состав этих минералов элементов, химическая структура их также весьма разнообразна.

Химический характер многих сложных силикатов для нас неясен. Однако в настоящее время он выяснен в значительной степени по отношению к наиболее важным минералам этой группы. На них мы, главным образом, и остановимся.

Первые представления об этих соединениях были очень смутны.

В начале XIX столетия Берцелиус впервые указал на то, что SiO_2 надо считать кислотным ангидридом [1]).

Уже тогда он выяснил, что Al_2O_3 не имеет характера резко выраженного основания, а отдельные исследователи, как например Бонсдорф, придавали Al_2O_3 характер *кислотного ангидрида*. Господствовало, однако, представление об алюмосиликатах как о двойных солях кремневой кислоты. В них находили аналогию с квасцами, например:

$$pK_2O \cdot rSiO_3 + qAl_2O_3 \cdot sSiO_3$$

$$pK_2O \cdot rSO_3 + qAl_2O_3 \cdot sSO_3$$

Ошибочное, господствовавшее в то время представление о кремневом агидриде, как SiO_3, еще более способствовало укоренению такого взгляда. Для исследователей того времени казалось удобным такое представление. Но в скором времени убедились, что истинная формула кремневого ангидрида не SiO_3, а SiO_2. Аналогия с квасцами, на которой, в сущности, базировалось все первоначальное представление о кремнеглинозёмистых соединениях, была потеряна. Однако, долго и позже окись алюминия приравнивалась к другим окислам металлов, представляющим несомненные основания.

Этот взгляд в шестидесятых годах получил опору в теории Вюртца, по которой сложные силикаты являются солями сложных *поликремневых кислот* общей формулы:

$$Si_nO_{2n-p}(HO)_{2p}.$$

Но мы уже раньше видели, что никаких фактов, говорящих в пользу реального существования таких поликремневых кислот, мы не имеем.

В дальнейшем Чермак и его ученики, изучая действие кислот на различные силикаты, пытались выделить эти поликремневые кислоты. Выделенные ими «поликремневые кислоты» в действительности являются коллоидными соединениями, смесью твердого и жидкого тел. Их состав колеблется в зависимости от условий опыта и окружающей среды. Поэтому выводы Чермака и его учеников о существовании поликремневых кислот противоречат действительности, поскольку эти кислоты являются коллоидами. С другой стороны, из этой теории необходимо вытекает признание за Al_2O_3 основных свойств, что явно противоречит современным фактическим данным.

Но и признания поликремневых кислот было недостаточно для объяснения состава природных соединений. Пришлось допустить существование *сложных радикалов,* замещающих водород «поликремневых кислот», например $(\overset{III}{Al}O)$, (Fe_2O), (CrO) и др. Эти «радикалы» не проявлялись ни в каких свойствах тел и являлись совершенно произвольной гипотезой. Этим путем оказалось возможным кое-как объяснить состав многих природных соединений. Однако при этом каждый исследователь обыкновенно давал тому или иному природ-

---

[1]) В то время формулу кремневого ангидрида писали в виде SiO_3.

ному соединению этих классов свою собственную формулу; этот факт, неизбежно вытекающий из самого метода работы, вносит обыкновенно только лишнюю путаницу в далеко неясную и без того область исследований. И в то же время ряд природных соединений остается совершенно необъяснимым и непонятным. Поэтому в дальнейшем изложении мы не будем придерживаться этих воззрений и в основу рассмотрения сложных силикатов положим другую теорию.

В шестидесятых годах в неорганической химии возникло новое воззрение, данное Мариньяком и американским химиком Джиббсом. Развилась мысль о *комплексных соединениях*. Было указано на то обстоятельство, что целый ряд окислов способен соединяться между собою, не давая солей, образуя так называемые «комплексные группы» (*комплексные окислы*). Первые работы Джиббса и Мариньяка были произведены над окислами B, P, As, W, Mo, которые, как оказалось, обладают чрезвычайно резко выраженною способностью образовывать подобные группы. Эти комплексные окислы обладают всеми свойствами простых окислов, способны давать соли с другими окислами (комплексные соли) и т. д.

Свойства таких комплексных солей были изучены довольно хорошо для некоторых элементов. Оказалось вполне возможным приложить эту теорию и к сложным силикатам. Мы будем рассматривать их как *соли и производные сложных (комплексных) кремневых кислот*.

С катионами кремнезем дает простые силикаты. Соединения из трех элементов — металла (катион), кремния и кислорода — являются солями. Такие же соединения из трех элементов — металла или металлоида (анион), кремния и кислорода — дают сложные (комплексные) ангидриды. Гидратами и солями последних будут соединения из четырех элементов — катион (металл или водород с зарядом +), анион (металл или металлоид с зарядом —), кремний, кислород.

Среди сложных силикатов *на первом месте стоят алюмосиликаты*, что является следствием огромного количества алюминия в составе земной коры (более 9% по весу) и того, что подавляющая по весу часть атомов алюминия связана с кремнием. В термодинамических полях земной коры *и кремнезем и глинозем являются кислотными ангидридами и потому в алюмосиликатах играют одинаковую роль.*

Новые данные только все более и более упрочивают такое представление о природных алюмосиликатах и других их аналогах.

Итак, сложные силикаты представляют собою соли сложных (комплексных) кислот, которые в свою очередь являются производными комплексных ангидридов. Это наглядно можно уяснить себе из следующей схемы (см. табл. 21).

Число теоретически возможных производных [кислот и тем более солей (средние, кислые) и продуктов присоединения к ним] от каждого комплексного ангидрида, очевидно, будет очень велико и быстро возрастает с увеличением коэфициентов p и q в комплексном ангидриде.[1]) Однако, как мы увидим далее, не все теоретически возможные

[1]) Число теоретически возможных кислот, как это не трудно вывести, равно количеству атомов кислорода, находящихся в комплексном ангидриде т. е. $3p + 2q$ (для кремнеалюминиевых кислот и им подобных).

Таблица 21

Простой ангидрид	Простые кислоты	Простые силикаты
SiO_2	Мета $SiO(OH)_2$ Орто $Si(OH)_4$	$SiO(O\overset{I}{M})_2$ — метасиликат $Si(O\overset{I}{M})_4$ — ортосиликат
Комплексный ангидрид	**Комплексные кислоты**	**Сложные силикаты**
$p\,Al_2O_3 \cdot q\,SiO_2$	$p = 1$, $q = 1$: $Al_2SiO_4(OH)_2$, $Al_2SiO_3(OH)_4$ и т. д. $p = 1$, $q = 2$: $Al_2Si_2O_6(OH)_2$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ и т. д.	$Al_2SiO_4(O\overset{I}{M})_2$ $Al_2SiO_3(O\overset{I}{M})_4$ и т. д. $Al_2Si_2O_6(O\overset{I}{M})_2$ $Al_2Si_2O_5(O\overset{I}{M})_4$ и т. д.

комплексные ангидриды и их производные гидраты и соли существуют в природе.

Прежде чем рассматривать сложные силикаты (соли комплексных кислот), мы рассмотрим природные комплексные ангидриды и комплексные гидраты.

КОМПЛЕКСНЫЕ АНГИДРИДЫ

§ 207. Кремнезем образует в земной коре сложные ангидриды с большим числом окислов: с Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, B_2O_3, V_2O_3, ZrO_2, TiO_2, CO_2, P_2O_5, MoO_3 и т. д. Большею частью эти ангидриды находятся в природе в составе более или менее сложных солей или гидратов.

Большинство из них очень редкие тела, но два ряда сложных ангидридов представляют в этом отношении исключение; это:

$$p\overset{IV}{R}O_2\ qSiO_2, \text{ где } \overset{IV}{R} = Ti,\ Zr,\ Sn\ldots$$

$$p\overset{III}{R_2}O_3 \cdot qSiO_2, \text{ где } \overset{III}{R} = Al,\ \overset{III}{Fe},\ \overset{III}{Cr},\ Mn\ldots$$

В первой серии наиболее важны окислы, у которых $p = q = 1$, т. е. ангидриды $TiO_2 \cdot SiO_2$ и $ZrO_2 \cdot SiO_2$, дающие соли или находящиеся в свободном состоянии, как например кремнецирконие́вый сложный ангидрид, очень обычный минерал циркон ($ZrSiO_4$).

Но в общем масштабе геологических и геохимических явлений земной коры преобладает другая группа сложных ангидридов — ангидридов изоморфного ряда алюминия. Она заключает элементы, наи-

более распространенные после кислорода и кремния, как-то: алюминий и железо. Это комплексы:

$$p\overset{III}{R_2}O_3 \cdot qSiO_2, \text{ где } \overset{III}{R} = Al, \overset{III}{Fe}, Cr, Mn, Ti, V, B \ldots$$

Огромное большинство этих соединений известно в природе в виде их производных — гидратов и солей; однако существуют несколько довольно обычных минералов, представляющих собою сложные ангидриды в свободном состоянии. Между ними наиболее важны две группы: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ — группа *силлиманита* и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ *группа леверрьерита,* которая содержит в природных условиях более или менее значительное количество лабильной воды; эта вода почти не меняет свойств леверрьерита и выделяется уже при температуре ниже 300° С.

Леверрьерит был открыт Термье в 1889 г.[1]), но считался очень редким минералом. Это, повидимому, неверно. Есть ряд, к сожалению, мало изученных минералов, относящихся, вероятно, к той же группе ($Al_2Si_2O_7 \cdot n\,aq$). Существует мнение, которое, повидимому, отвечает действительности, что леверрьерит и близкие ему тела очень многочисленны и обычны в земной коре. Леверрьериты, вероятно, образуются в начальных стадиях метаморфизма каолина, сопровождаемого потерей воды

$$\underset{\text{каолин}}{H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O} \rightarrow \underset{\text{леверрьерит}}{Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O}$$

Может быть, существует еще несколько сложных ангидридов, редко обращающих на себя внимание минералогов; но, в общем, можно сказать, что сложные свободные ангидриды кремния, не связанные с окислами металлов, не могут быть сравниваемы по своему изобилию со свободным ангидридом простых силикатов, с SiO_2, который один образует 12,8% массы земной коры.

Свободные железокремневые ангидриды неизвестны. В общем, они гораздо менее устойчивы, так же как соответствующие им кислоты и соли.

Более подробно мы рассмотрим минералы группы силлиманита и циркона.

Группа силлиманита

§ 208. В природе известны три минерала — *силлиманит, дистен* и *андалузит,* состав которых может быть выражен формулой $Al_2O_3SiO_2$ или Al_2SiO_5. Тела эти не являются алюминиевою солью простого кремневого ангидрида SiO_2, а представляют собою *комплексный ангидрид,* кислород которого, как кислород всякого кислотного ангидрида, способен замещаться гидроксильными группами, образуя соответствующий гидрат ангидрида, т. е. кислоту; водород гидроксильных групп последней способен, в свою очередь, замещаться металлом, при-

[1]) Этот минерал был встречен несколько раз до Термье; его принимали за остатки организмов.

чем образуется соль; например простым сплавлением Al_2SiO_5 с поташом можно получить калиевую соль, т. е. алюмосиликат калия:

$$Al_2SiO_5 + K_2CO_3 = K_2Al_2SiO_6 + CO_2.$$

$K_2Al_2SiO_6$ можно рассматривать как калиевую соль кислоты $Al_2SiO_4(OH)_2$.

Эти минералы обычно заключают в своем составе некоторые примеси — часто некоторое количество Al замещено Fe, Mn, Cr. Раньше мы видели, что природные SiO_2 и Al_2O_3 обладают высоко развитою способностью растворять небольшие количества различных веществ (аметисты, морионы, рубины, сапфиры и пр.). Эта способность к образованию слабоокрашенных твердых растворов остается в полной силе и в том случае, когда Al_2O_3 и SiO_2 дают комплексный окисел — ангидрид.

Силлиманит, дистен и андалузит, имея одинаковую эмпирическую формулу Al_2SiO_5, обладают неодинаковой кристаллической структурой и обнаруживают большие различия в своих физических свойствах; несколько различны и условия, при которых они образуются в природе. Эти обстоятельства позволяли думать, что силлиманит, дистен и андалузит представляют собою различные полиморфные модификации Al_2SiO_5; это мнение подтверждалось также тем обстоятельством, что многие авторы указывали на превращение при высоких температурах дистена и андалузита в силлиманит. Считали, что дистен при нагревании его до 1300° превращается в тонковолокнистый силлиманит; что андалузит при нагревании сначала переходит в дистен, а при 1300° превращается в силлиманит (обратного перехода силлиманита в дистен и андалузит не наблюдалось).

Однако ряд работ, произведенных в последнее десятилетие различными исследованиями, главным образом Грейгом (1925 г.), по изучению системы Al_2O_3 — SiO_2 и изменений дистена, андалузита и силлиманита при высоких температурах, показал, что взаимных переходов друг в друга эти минералы не дают, а все превращаются в комплексный ангидрид состава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, носящий название *муллита*. По данным Грейга, муллит является единственным устойчивым при высоких температурах алюмокремневым комплексным ангидридом, в который при нагревании переходят все минералы состава Al_2SiO_5. У дистена такое превращение начинается около 1200° и заканчивается при 1360°; андалузит начинает превращаться в муллит при 1400°, а силлиманит только при 1550°.

Муллит и силлиманит чрезвычайно близки по своим физическим и химическим свойствам (см. ниже), и различать их является делом весьма не простым. Муллит, хотя и был открыт еще в 1865 г. С. Клер-Девиллем, долгое время не обращал на себя должного внимания и не был достаточно изучен, вследствие чего почти всегда определялся как силлиманит. Поэтому указания старых авторов на переход дистена и андалузита, при высоких температурах, в силлиманит не являются вполне достоверными, и более вероятно, что они наблюдали превращение этих минералов в муллит. Если к этому прибавить, что многие авторы приписывали силлиманиту, дистену и андалузиту неодинаковые

структурные формулы, то не исключается возможность предположения, что эти минералы не являются полиморфными модификациями, а представляют собою различные химические изомеры, т. е., имея одинаковый химический состав, отвечающий формуле Al_2SiO_5, они имеют различное химическое строение.

§ 209. Дистен (кианит) кристаллизуется в триклинной системе. Обычно содержит некоторое количество Fe_2O_3 (до 2%). Иногда образует столбчатые и таблитчато-призматические кристаллы, вытянутые по оси Z, богатые простыми формами (их известно около 25). Весьма обычны двойники (нередко полисинтетические) по (100). Кристаллы почти всегда не имеют ясно образованных концов; большею частью кианит встречается в широко-лучистых агрегатах. Сп. совершенная по (100) и менее совершенная по (010). Блеск стеклянный, а на плоскостях спайности (100) перламутровый. Окраска в большинстве случаев характерная синяя, почему минерал и получил название кианита («кианос» по-гречески синий); однако встречаются дистены и других цветов — бесцветные, зеленоватые, желтоватые. Для дистена весьма характерна резко выраженная анизотропия твердости — на плоскостях (100) параллельно (010) твердость равна 4,5, а параллельно (001) она достигает 7. Уд. вес 3,5—3,7.

§ 210. Андалузит кристаллизуется в ромбической системе. Очень часто содержит довольно значительное количество Fe_2O_3 (до 5,7%). Довольно обычно нахождение в нем небольших количеств Mn_2O_3 (до 0,4%); однако в отдельных редких случаях содержание Mn_2O_3 поднимается весьма значительно (до 6,9% — марганцовый андалузит). Иногда анализы обнаруживают в нем присутствие TiO_2. Поэтому для андалузитов, содержащих заметное количество Fe_2O_3, Mn_2O_3 и TiO_2, может быть дана формула $(Al, Fe, Mn)_2 (Si, Ti) O_5$.

Кристаллы андалузита, достигающие иногда довольно больших размеров, имеют столбчатый габитус и характеризуются преобладающим развитием форм (110), (001) и (101). Угол призмы (110) : (110) очень близок к прямому (89°12′), почему кристаллы андалузита имеют псевдоквадратный облик. Андалузит встречается также в лучисто-шестоватых и зернистых агрегатах. Отчетливой спайности не обнаруживает; следы ее обнаруживаются по (110). Излом неровный и занозистый. Блеск слабый, стеклянный; цвет разнообразный — бывает бесцветным, но чаще окрашен в серый, желтый, красный, бурый и зеленый цвет; тв. 7—7,5; уд. вес 3,1—3,2.

Необходимо указать на особую разновидность — хиастолит (крестовый камень), представляющий собою андалузит с углистыми включениями или пустотами, расположенными в кристалле так, что в поперечном сечении получается черный крест, лежащий на общем сером фоне.

§ 211. Силлиманит кристаллизуется также в ромбической системе. Анализы показывают обычно и в нем наличие небольших количеств Fe_2O_3 (до 2,3%). Обычно он встречается в виде бесцветных, реже серых или бурых тонких призматических по оси Z кристаллов, шестиков или тончайших игол (всегда без правильно ограниченных

концов), образующих включения в некоторых горных породах; иногда дает шестоватые, жилковатые и спутанно-волокнистые агрегаты. Спайность довольно совершенная по (010); тв. 6—7; уд. вес 3,23.

§ 212. Как указывалось выше, к силлиманиту чрезвычайно близок по своим внешним признакам и физическим свойствам муллит, представляющий собою также комплексный алюмокремневый ангидрид, состав которого может быть выражен формулою $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Он также кристаллизуется в ромбической системе и кристаллы его имеют удлиненный, игольчатый или волокнистый облик, очень напоминающий кристаллы силлиманита. До последнего времени, когда были точно установлены оптические константы муллита, он принимался, обычно, за силлиманит. Муллит известен в базальтах о-ва Мулл (западная Шотландия) и в составе глинистых включений некоторых третичных долеритов. Искусственно он постоянно получается при высокотемпературном обжиге глинистых каолиновых материалов, имеющем место в керамической промышленности (см. ниже об отношении каолина к высоким температурам).

В табл. 22 приводится сопоставление некоторых физических свойств дистена, андалузита, силлиманита и муллита.

Таблица 22

Название	Кристаллическая система	Отношение осей $a:b:c$	Тв.	Уд. вес	Ng	Np	$Np-Ng$	$2V$
Дистен . .	Триклинная	0,90 : 1 : 0,71	4,5—7	3,5—3,7	1,728	1,713	0,015	—82,5°
Андалузит .	Ромбическая	0,98 : 1 : 0,70	7—7,5	3,1—3,2	1,639	1,629	0,010	—(83—85°)
Силлиманит	„	0,97 : 1 : 1,34	6—7	3,23	1,677	1,657	0,020	+(30—25°)
Муллит . .	„	0,98 : 1 : ?	—	3,03	1,654	1,642	0,012	+(45—50°)

§ 213. Условия образования в природе. Месторождения этих минералов могут быть представлены следующей схемой:

Дистен . . { кристаллические сланцы
Андалузит . { контакты
Силлиманит . { кристаллические сланцы
магмы кислые или богатые Al.

Таким образом, мы видим, что минералы эти образуются или при высоком давлении, или при высокой температуре. Все эти тела по своей химической природе, как это, отчасти, было выше указано, тесно связаны с комплексными алюмокремневыми гидратами. Из них они, главным образом, в природе образуются и в них переходят (на земной поверхности).

Большинство глин, как мы увидим подробнее далее, в значительной

мере состоят из двухосновных гидратов теоретических ангидридов (комплексных окислов) или их солей:

$$Al_2Si_2O_7 \qquad Al_2Si_2O_6(OH)_2 \qquad Al_2Si_2O_6(O\overset{I}{M})_2$$

$$Al_2Si_4O_{11} \qquad Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \qquad Al_2Si_4O_{10}(O\overset{I}{M})_2$$

$$Al_2Si_6O_{15} \qquad Al_2Si_6O_{14}(OH)_2 \qquad Al_2Si_6O_{14}(O\overset{I}{M})_2$$

Повсюду в природе мы видим, что, как только такая глина начинает подвергаться высокому давлению или высокой температуре, комплексные гидраты, ее слагающие, начинают распадаться на более устойчивые, при данных условиях, минералы группы силлиманита, SiO_2 и элементы воды. Например, один из наиболее обычных минералов этого типа — каолин, формула которого $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$, распадается при высокой температуре или при высоком давлении по следующему уравнению:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2 + 2H_2O.$$

В аналогичных условиях иногда переходят в минералы этой группы и соли комплексных алюмокремневых кислот (алюмосиликаты), например слюды.

В силу этого, вообще характерно отсутствие комплексных алюмокремневых гидратов в слоях, подвергшихся большому давлению, — в этом случае они переходят или в алюмосиликаты или в минералы группы силлиманита, главным образом, в дистен. На контактах глинистых пород с расплавленною магмою эти процессы идут нередко в огромных размерах; иногда на несколько километров от плоскости контакта можно наблюдать переход глинистых пород в породы андалузитовые.

В настоящее время существует другой взгляд на генезис минералов группы силлиманита. Изучение некоторых крупных месторождений силлиманита, андалузита и кианита показало, что образование их обусловлено не только высокой температурой или высоким давлением, а также и *процессами пневмато-гидротермальной переработки* различных первичных пород. Несомненная генетическая связь этих месторождений с кислыми интрузивами и наличие в них таких минералов, как турмалин, топаз, гранат, корунд, пирит, рутил, иногда циркон, касситерит и др., показывают, что образование их связано с эманациями кислой магмы, под влиянием которых и происходило выделение минералов группы силлиманита. В некоторых случаях под влиянием постмагматических агентов происходила переработка первичных глинистых осадочных или полевошпатовых изверженных пород и метасоматическое замещение их андалузитом, силлиманитом или кианитом. Однако, иногда приходится допускать, что Al_2O_3 и SiO_2, из которых формировался Al_2SiO_5, выносились из магмы вместе с горячими флюидами H_2O, B и F. Процессы эти происходили при температуре ниже 575°, так как кварц, парагенетически связанный с минералами группы силлиманита, относится к низкотемпературной модификации (β-кварц).

Дистен встречается, главным образом, в *кристаллических сланцах,* часто совместно со ставролитом, гранатом, рутилом (кианитовый сланец, кианитовый гранулит). В контактах образуется реже. В изверженных породах, как магматический минерал, неизвестен. Крупные промышленные месторождения кианита известны в сев. Индии, в Сев. Каролине США и др. В пределах СССР месторождения кианита известны на восточном склоне среднего и южного Урала (Борисовское и Михайловское в Кочкарском р-не, Мало-Каслинское), в Шуерецком районе Сев. Карелии, на Кольском полуострове и др.

Андалузит — типичный контактовый минерал; наиболее часто встречается в контактах кислых интрузивных пород с глинистыми сланцами. В кристаллических сланцах встречается, но реже (андалузитовый гранулит, андалузитовый гнейс). Нередок в пегматитовых жилах, но, повидимому, образуется здесь при поглощении остаточным расплавом глинистых пород. Иногда образует крупные промышленные месторождения — Уайт Маунтин, Калифорния, США; урочище Семиз-бугу в Казахской АССР.

Силлиманит встречается *в изверженных породах,* где образуется, повидимому, в результате вплавления глиноземистых осадочных пород. Известен среди кристаллических сланцев (силлиманитовый гнейс, силлиманитовый гранулит) и в контактовых месторождениях. Крупные промышленные месторождения силлиманита известны в сев. Индии, где он встречается вместе с корундом.

Образование того или иного минерала группы силлиманита обусловлено, вероятно, главным образом, *величиною давления,* при котором оно происходило, — при наибольшем давлении образуется, повидимому, кианит, при среднем — силлиманит, при наименьшем — андалузит.

§ 214. В поверхностной зоне земной коры и на земной поверхности Al_2SiO_5 переходит в мусковит (под влиянием раствора щелочей), в хлоритоиды (под влиянием раствора солей Ca, Mg) и редко в каолин. Андалузит изменяется гораздо легче дистена, который, нередко, встречается в россыпях. Кристаллы андалузита часто бывают покрыты слоем слюды, вследствие начавшегося его превращения.

Группа циркона

§ 215. Химический состав. Как указывалось выше, химический состав у циркона отвечает формуле $ZrSiO_4$ и он может рассматриваться, как комплексный ангидрид ряда $p\overset{IV}{R}O_2 \cdot qSiO_2$, в котором $p = q = 1$, а $\overset{IV}{R} = Zr$ $(ZrO_2 \cdot SiO_2)$.

Согласно этой формуле, в цирконе должно содержаться 32,99% SiO_2 и 67,01% ZrO_2. Однако, химические анализы циркона всегда показывают колебания в нем SiO_2 (32,44—34,50%) и ZrO_2 (64,25—67,30%), а также присутствие Fe_2O_3 (до 0,35%) и небольших количеств H_2O, CaO, MgO, TR и др. Согласно работам Хевеши (1924 г.), в цирконах всегда находится гафний (HfO_2), содержание которого колеблется в пределах от 1,0 до 6,0%.

Известны разновидности циркона — малакон, альвит и циртолит, довольно заметно отличающиеся по своему химическому составу, внешнему виду и парагенезису. В таблице 23 дается их химический состав (в процентах).

Таблица 23

	Малакон	Альвит	Циртолит
SiO_2	22,53—24,33	26,10	26,38—27,66
ZrO_2	57,42—67,78	32,48	41,78—60,73
SnO_2	0—0,61	—	—
Al_2O_3	—	14,73	0—3,98
Fe_2O_3	3,47—4,93	5,51	—
Ce_2O_3	0—0,10	3,27	—
Y_2O_3	—	1,03	2,07—8,49
U_3O_8	0—0,33	—	0 - 1,59
CaO	0,41—3,93	2,44	0—5,06
MgO	0—0,70	1,05	0—1,10
FeO	—	—	0—3,63
MnO	0—0,27	0,27	—
H_2O	1,84—9,53	8,84	4,56—12,07

По данным Хевеши, они содержат также значительное количество HfO_2 (малаконы до 4%, альвит до 15% и циртолит до 5,5%). Как видно из таблицы 23, малакон, альвит и циртолит существенно отличаются от циркона и являются минералами колеблющегося химического состава. Прежде их считали продуктами выветривания или разложения циркона, однако, этот взгляд вряд ли отвечает действительности. Химическая формула этих минералов еще совершенно не выяснена и самая принадлежность их к цирконам остается неясной.

§ 216. Физические свойства. Циркон кристаллизуется в квадратной системе, в классе восьмигранной бипирамиды (c, L^4, $4L^2$, $5P$). Отношение осей $a : c = 1 : 0,6404$. Для цирконов характерна их большая способность к образованию правильных кристаллов и идиоморфных выделений, достигающих, иногда, довольно значительной величины (до нескольких сантиметров). Преобладающим развитием на них пользуются формы (100), (110), (111) и иногда (311); всего достоверно известно около 20 простых форм. Кристаллы циркона имеют чаще призматический габитус, но иногда (в щелочных породах) встречаются бипирамидальные кристаллы, на которых грани призматической зоны развиты незначительно или даже отсутствуют вовсе. Нередки двойники по (101). Спайность по (110) мало совершенная. Блеск циркона алмазный до стеклянного, в изломе несколько жирный. Цвет очень разнообразный — начиная от бесцветных, наблюдаются цирконы светложелтые, темножелтые, коричневые, коричнево-красные, серые, желто-зеленые, зеленые, желто-бурые, красно-коричневые и даже черные, но наиболее обычны желтые и бурые тона. Тв. 7—8, но у малакона, альвита и циртолита до 6 и даже ниже. Уд. вес циркона колеблется в широких пределах от 3,98 до 4,74 (чаще 4,3—4,6).

Цирконы, и особенно малакон, альвит и циртолит, в большинстве случаев радиоактивны.

Показатели преломления у циркона очень высокие и колеблются в широких пределах. $Ng = 1{,}968—2{,}01$, $Np = 1{,}923—1{,}96$. Двупреломление высокое и колеблется от 0,044 до 0,062. Однако, иногда наблюдается понижение двупреломления, даже до изотропности в некоторых разновидностях циркона. Так, малаконы характеризуются значительно более низким двупреломлением, циртолиты являются преимущественно изотропными или слабо двупреломляющими; их оптическая изотропия объясняется, быть может, *метамиктовым состоянием*.

§ 217. Условия образования в природе. Циркон является довольно распространенным минералом и типы месторождений его довольно разнообразны. Он встречается:

1) в изверженных породах,
2) в породах кристаллически слоистых,
3) в пегматитовых жилах,
4) в контактах,
5) в россыпях.

1. *В изверженных породах* (кислых и средних) циркон пользуется очень широким распространением, но почти исключительно, как акцессорный второстепенный минерал, в виде микроскопически малых выделений. Среди интрузивных пород циркон часто встречается в гранитах, сиенитах, нефелиновых сиенитах, гранодиоритах, гранитогнейсах; реже и менее всего обычен он в основных породах типа габбро. Среди эффузивных пород циркон наблюдается в базальтах, долеритах, трахитах и т. д. В этих породах циркон выделяется из магмы одним из первых, и потому кристаллы его оказываются включенными во все другие минералы застывшей породы и хорошо образованными.

Но в магматических породах наблюдается и другой способ происхождения циркона: он является иногда *новейшею* составною частью их, образуясь пневматолитически из каких-то летучих соединений. Так, в нефелиновых породах Мадагаскара, где количество циркона достигает 7%, он образовался из позднейших эманаций в породу, уже начавшую затвердевать (по Лакруа). В эгириновых гранитах того же острова он выделился при распадении ранее образовавшегося риббекита, по которому дает псевдоморфозы.

2. Циркон часто встречается также в *породах кристаллически слоистых* (гнейсы, слюдяные сланцы, глинистые сланцы и т. д.), но здесь он наблюдается, главным образом, в виде округлых, окатанных зерен или закругленных кристаллов. Это показывает, что он образовался не in situ и является здесь вторичным минералом.

По форме зерен циркона можно судить о происхождении кристаллического сланца и гнейса: если гнейс произошел из породы осадочной, то, обычно, цирконы в нем хорошо окатаны.

Для цирконов, входящих в состав горных пород, характерна их способность образовывать во включающих их минералах (биотит, пироксен, роговая обманка, кордиерит и некоторые другие), так называемые, *«плеохроичные дворики»*, т. е. более густо окрашенные

участки непосредственно около включений циркона. Эта способность объясняется, вероятно, их радиоактивностью.

3. Наибольшее значение имеет образование циркона в *пегматитовых жилах,* где он встречается, нередко, в крупных хорошо образованных кристаллах и дает иногда значительные скопления, имеющие промышленный интерес. Циркон встречается в *гранитных пегматитах* и в *пегматитовых жилах щелочных пород.*

В гранитных пегматитах *чистой линии* (по Ферсману) циркон встречается сравнительно редко. Его образование приурочено еще к магматическому этапу или к самому началу пегматитового этапа застывания остаточного расплава. Значительно большим распространением в этом типе жил пользуется малакон, альвит и циртолит, причем образование их приурочено к более поздней пегматоидо-пневматолитической стадии пегматитового процесса. Месторождения альвита известны в Норвегии (ломки Альве вблизи Арендаля), циртолита — в Канаде, сев. Карелии.

В гранитных пегматитовых *жилах контактных* или *мигматических* циркон встречается гораздо чаще. Примерами такого типа месторождений циркона могут служить месторождения Мадагаскара, Арриеж во Франции, Слюдянка, Ильменские горы на Урале и др.

Наиболее широко распространены месторождения циркона в *пегматитовых жилах щелочных пород* — нефелиновых сиенитов. Выделение циркона в пегматитовых жилах этого типа бывает во многих случаях весьма обильно и приурочено, как к ранней магматической, так и к более поздней пневматолитической стадии пегматитового процесса (Лангензундфиорд в Норвегии, Хибинские тундры, Вишневые горы, Ильменские горы и др).

Иногда в щелочных породах наблюдается выделение циркона в результате разрушения ранее образовавшихся сложных цирконо-силикатов — эвдиалита, катаплеита (Норвегия, Гренландия).

4. В месторождениях *контактово-метаморфических* циркон встречается, но довольно редко. Так, в Тироле он встречен в жиле среди хлоритового сланца, совместно с типичными контактовыми минералами — со сфеном, диопсидом, гранатом, везувианом, кальцитом. Иногда отдельные кристаллы циркона встречаются вместе с типично контактовыми минералами в осадочных породах в непосредственной близости от контакта их с кислыми интрузиями. Образование циркона в этих случаях связано, повидимому, с пневмато-гидротермальными процессами, приуроченными к кислой интрузии.

5. Циркон — *минерал очень стойкий.* Поэтому, при разрушении горных пород и пегматитовых жил, содержащих циркон, он *попадает в россыпи,* где скопляется иногда в значительных количествах. Такого типа месторождения циркона в промышленном отношении являются наиболее важными. Они известны во Флориде и Виргинии США, в Бразилии и Индии.

КОМПЛЕКСНЫЕ ГИДРАТЫ

§ 218. Гидраты сложных кремневых соединений — комплексных ангидридов — встречаются в природе в больших количествах и более многочисленны, чем свободные комплексные ангидриды.

В соответствии с существованием двух рядов сложных ангидридов — $p\overset{IV}{R}O_2 \cdot qSiO_2$ (где $R = Ti, Zr, Sn \ldots$ и $p\overset{III}{R_2}O_3 \cdot qSiO_2$ (где $R = Al, Fe, Cr \ldots$), можно ожидать существования двух рядов сложных гидратов. Однако, свободные сложные гидраты первого ряда, являющиеся производными $p\overset{IV}{R}O_2 \cdot qSiO_2$, пока в природе не встречены и известны лишь их соли (титаносиликаты, цирконосиликаты). Свободные сложные гидраты, являющиеся производными ангидридов $p\overset{III}{R_2}O_3 \cdot qSiO_2$ встречаются в природе очень часто, довольно многочисленны и разнообразны. Наиболее распространены и имеют наибольшее значение алюмокремневые гидраты; феррикремневые и хромокремневые свободные гидраты встречаются гораздо реже и чаще известны в форме изоморфных подмесей к алюмокремневым гидратам.

Поэтому, говоря о природных свободных комплексных гидратах, мы можем пока говорить только о *природных алюмо- (ферри,- хромокремневых гидратах*. Их общая формула может быть выражена так:

$$rH_2O \cdot p\begin{matrix} Al_2O_3 \\ \overset{III}{Fe} \\ \overset{III}{Cr} \end{matrix} \cdot qSiO_2 \qquad (1)$$

Однако, большинство природных алюмокремневых гидратов имеет более сложный состав. Усложнение состава выражается в том, что эти тела очень часто содержат цеолитную воду, а также дают продукты присоединения, включая в себе группу А, причем эта группа большею частью также представляет собою H_2O. Таким образом, в составе природных алюмокремневых гидратов может находиться вода различного характера: водород одной части воды («гидратной») *способен замещаться металлом,* причем образуются соли комплексных гидратов *(алюмосиликаты);* водород воды, входящей в состав группы А, *этим свойством не обладает* и представляет собою составную часть воды *иного характера* (выделяется, обычно, при более низкой температуре, чем первая вода); наконец, вода цеолитная обладает особыми свойствами воды растворенной и выделяется при еще более низкой температуре. Поэтому, более общая формула для природных алюмокремневых гидратов может быть представлена в виде формулы (2), причем коэфициенты n и m могут быть равны нулю:

$$rH_2O \cdot pAl_2O_3 \cdot qSiO_2 \cdot nA \cdot mAq. \qquad (2)$$

Может существовать много различных рядов алюмокремневых гидратов, являющихся производными различных рядов алюмокремневых ангидридов и химически отвечающих разным сложным кислотам. В природе особенно большое значение имеет ряд алюмокремневых гидратов, играющих большую роль в истории кремния, алюминия, водорода и кислорода и связанных между собою по своей химической структуре. Это ряд, который можно назвать *рядом алюмокремневых гидратов каолинового строения.* В дальнейшем, описывая природные

алюмокремневые гидраты, мы их разделим на ряд алюмокремневых гидратов каолинового строения и ряд алюмокремневых гидратов, не имеющих каолинового строения.

Алюмокремневые гидраты каолинового строения

§ 219. Все природные алюмокремневые гидраты каолинового строения имеют общую формулу:

$$rH_2O \cdot pAl_2O_3 \cdot qSiO_2 \cdot nA \cdot mAq,$$

в которой $r = p = 1$; $q = 2, 4, 6, (8) \ldots$; $n = 0, 1, 2$; m может быть равно нулю.

Таким образом, эти соединения являются гидратами комплексных ангидридов $pAl_2O_3 \cdot qSiO_2$, где $p = 1$, а $q = 2, 4, 6, (8) \ldots$, т. е. *четному числу*:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \ldots\ldots \quad Al_2Si_2O_7$$

$$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \ldots\ldots \quad Al_2Si_4O_{11}$$

$$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \ldots\ldots \quad Al_2Si_6O_{15} \text{ и т. д.}$$

Замещая один кислород этих ангидридов двумя гидроксильными группами (OH), мы получаем свободные двухосновные алюмокремневые кислоты:

$$Al_2Si_2O_6(OH_2) \ldots\ldots \quad H_2Al_2Si_2O_8$$

$$Al_2Si_4O_{10}(OH_2) \ldots\ldots \quad H_2Al_2Si_4O_{12}$$

$$Al_2Si_6O_{14}(OH_2) \ldots\ldots \quad H_2Al_2Si_6O_{16}$$

Такие свободные кислоты существуют и известны в природных условиях, но, как указывалось выше, они часто дают продукты присоединения, включая в себя группу A (обычно H_2O), причем число групп A в них не превышает двух, и иногда они содержат цеолитную воду (mAq). Al может изоморфно замещаться $\overset{III}{Fe}$ или $\overset{III}{Cr}$ (может быть, $\overset{III}{Ti}$), в силу чего мы имеем аналогичные ряды для железных и хромовых соединений:

$$H_2Fe_2Si_2O_8 \cdot nA \cdot mAq; \quad H_2Cr_2Si_2O_8 \cdot nA \cdot mAq$$

$$H_2Fe_2Si_4O_{12} \cdot nA \cdot mAq; \quad H_2Cr_2Si_4O_{12} \cdot nA \cdot mAq$$

$$H_2Fe_2Si_6O_{16} \cdot nA \cdot mAq; \quad H_2Cr_2Si_6O_{16} \cdot nA \cdot mAq$$

Все эти соединения, несомненно, *являются кислотами* и дают явно кислую реакцию на лакмус. Они вступают в реакцию с солями, вытесняя из них кислоту, например:

$$Na_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O = Na_2Al_2Si_2O_8 + CO_2 + 2H_2O$$

$$2KJ + \underset{\text{каолин}}{H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O} = K_2Al_2Si_2O_8 + 2HJ + H_2O$$

В природных условиях мы знаем огромное количество солей (алюмосиликаты каолинового строения), являющихся производными этих кислот.

Данные химии алюмосиликатов и история этих тел в земной коре дают основание придавать алюмокремневым гидратам каолинового ряда и всем их производным одно и то же строение, в котором характерно нахождение *одного и того же прочного ядра атомов*. Существование этого комплекса выявляется не только путем изучения химических и минералогических данных, — оно может сейчас быть выведено и из рентгенограмм, из данных кристаллохимии. Эмпирическая формула такого общего всем этим телам комплекса, сохраняющегося в огромном количестве химических реакций, выражается как $Al_2Si_2O_7$.

§ 220. Во всех этих соединениях легче разобраться, пользуясь структурными формулами. Для выведения соответствующих структурных формул можно использовать следующие основные свойства алюмокремневых гидратов каолинового строения.

1. Наиболее характерною чертою всех этих соединений является крайняя устойчивость частицы $H_2Al_2Si_2O_8$ (*каолиновой кислоты*) или, вернее, $Al_2Si_2O_7$, — так называемого, «*каолинового ядра*». Все соли, являющиеся производными этих сложных гидратов (алюмосиликаты каолинового строения), при своем распадении на земной поверхности переходят в эту каолиновую частицу. Синтетически получены десятки и сотни соединений, в которых сохранилось это ядро. При целом ряде химических реакций оно остается неизменным и необходимы особые усилия, особые формы энергии, чтобы разрушить это очень устойчивое «каолиновое ядро». Это свойство удобнее всего выразить, приняв для каолинового ядра «*кольцевое строение*», символически выражая этим трудность разрыва этой кольцевой цепи атомов — молекулы каолинового ядра — и сохранение связи между ними в огромной массе природных и искусственных химических реакций.

2. Второй характерной чертой этих алюмокремневых гидратов является *способность их давать соли*. Это свойство заставляет допускать существование в каолиновой частице двух гидроксильных групп — (OH), водород которых способен замещаться металлом. При этом все алюмокремневые гидраты каолинового ряда содержат *две гидроксильные группы*. Очень характерно при этом, что отношение между $\overset{I}{M}$ (металлом) и Al в каолиновом ядре *всегда равно единице*, следовательно, есть какое-то соотношение между двумя группами (OH) и двумя атомами алюминия, присутствующими всегда в этих сложных гидратах.

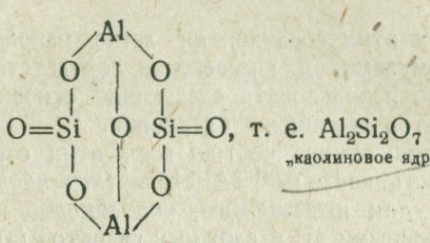
3. При разрушении каолиновой частицы, т. е. при разрыве связи между Al и Si, *образуются алюминаты*, а не силикаты. Следовательно, необходимо допустить, что гидроксильные группы тесно связаны с алюминием.

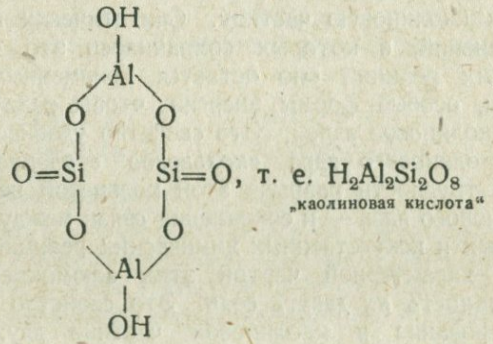
4. Количество частиц кремнезема, которые могут входить в состав соединений каолинового строения, *всегда четное*, причем для гидратов мы имеем $2SiO_2$, $4SiO_2$ и $6SiO_2$, тогда как для солей, в которых можно считать доказанным существование каолинового ядра, могут быть случаи 8, 10 и 12 SiO_2. Очевидно, такая способность присоединять четное количество молекул SiO_2 и терять их, без разрушения

каолинового ядра, должна быть выражена в структурной формуле алюмокремневых гидратов каолинового ряда.

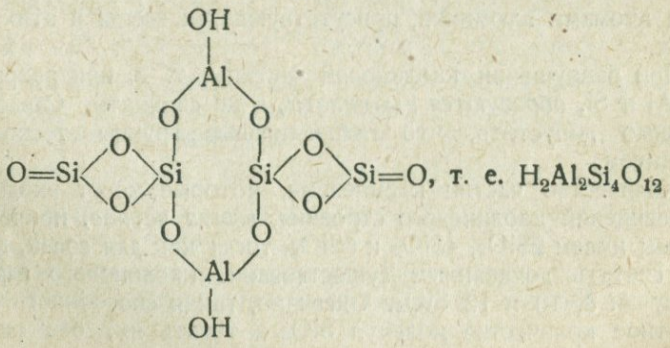
5. *Наконец, очень типична способность этих гидратов и их солей* давать продукты присоединения и включать оксигруппы (см. Введение), в которых на одну частицу гидрата или его соли (или на несколько частиц его соли) приходится *не больше двух частиц* постороннего ядру тела А. В гидратах известны только оксигруппы.

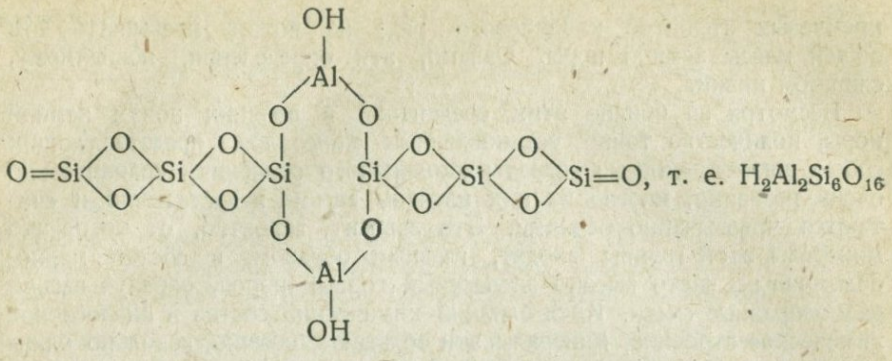
Принимая все это во внимание, структурную формулу каолинового ядра и каолиновой кислоты можно представить в следующем виде:



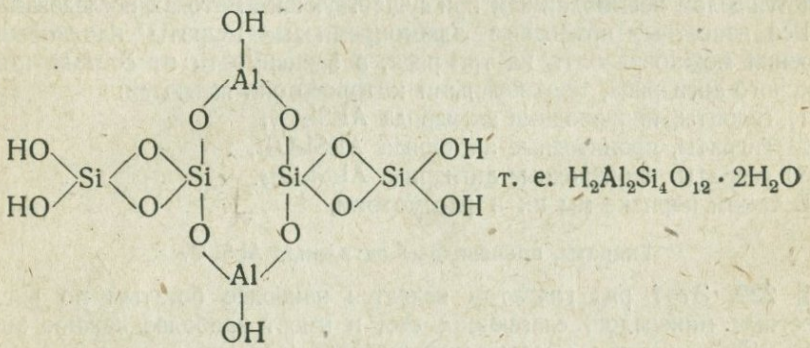


В случае присоединения к этому кольцу частиц SiO_2, они для сохранения симметричности в формуле должны присоединяться попарно:





Точно так же только в боковой цепи может присоединиться тело А и притом в числе не больше двух, например, H_2O:



Эти формулы устанавливают четыре положения: 1) замкнутая кольцевая форма химического строения каолинового ядра, объясняющая устойчивость этих тел; 2) все атомы O этих тел соединены с атомами Al и Si; 3) Al и Si не связаны непосредственно между собой, а связаны через кислород; 4) кислород или отвечающие ему группы гидроксила в кислотах соединены с атомами алюминия, а не кремния.

При допущении четырехвалентности алюминия в алюмокремневых гидратах и алюмосиликатах, эти формулы претерпевают некоторые изменения, однако, изменения эти не нарушают наших представлений о химическом строении этих тел и большинство основных положений остается в силе (см. Введение §§ 39—40).

§ 221. Алюмокремневые гидраты каолинового ряда широко известны в природе. Они играют большую роль в строении верхней геосферы земного шара. Мы их всюду встречаем в верхних слоях земной коры: в глинах, в конгломератах, в глинистых сланцах, в почвах, а также в лёссе. Они всюду находятся в изобилии, часто образуя главную часть осадочных пород. Они собираются в моренах ледников, на дне озер, в болотах, в дельтах рек. Они образуют илы дна океанических глубин и покрывают в еще больших количествах просторы континентов. В значительной части из них состоят мощные отложения последних оледенений Евразии, С. Америки, а также и Гренландии. Из состава осадочных пород, по Кларку, следует, что количество алюмо-

кремневых гидратов каолинового ряда не может превышать 1% общей массы земной коры. Однако, эти определения, повидимому, слишком низки.

Несмотря на обилие этих соединений в верхних зонах земной коры, количество точно установленных минералов, представляющих собою алюмокремневые гидраты каолинового строения, сравнительно очень невелико, многие из них изучены весьма недостаточно и считаются чрезвычайно редкими. Это зависит, вероятно, от того, что минералы этой группы входят, главным образом, в состав мелкообломочных, часто высоко дисперсных горных пород, образуя весьма разнообразные смеси. Имея близкий химический состав и аналогичное химическое строение, минералы эти обладают, обычно, довольно близкими химическими и физическими свойствами, поэтому выделение их и определение представляет большие трудности, а во многих случаях является делом невыполнимым при существующих методах исследования.

Все известные природные алюмокремневые гидраты каолинового строения можно разбить на три ряда, в зависимости от состава комплексного ангидрида, производными которого они являются:

1) гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_2O_7$,
2) гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_4O_{11}$,
3) гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_6O_{15}$.

В таком порядке мы их и рассмотрим.

Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_2O_7$

§ 222. Этот ряд гидратов является наиболее богатым по числу известных минералов, слагающих его, и имеет наиболее важное значение. Здесь известны следующие минералы:

Ректорит	$H_2Al_2Si_2O_8$ [1])
Каолин, диккит и накрит . . .	$H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$
Ньютонит	$H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ [1])
Галуазит	$H_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$
Фаратзиит	$H_2(Al, Fe)_2Si_2O_8 \cdot H_2O$
Милошит	$H_2(Al, Cr)_2Si_2O_8 \cdot H_2O$
Гизингерит	$FeO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ (?)
Волконскоит	$H_2Cr_2Si_2O_8 \cdot H_2O$

§ 223. Ректорит по составу близок к чистой каолиновой кислоте $H_2Al_2Si_2O_8$. Установлен в небольшом числе случаев в составе глин. Представляет собою белое, чешуйчатое, жирное на ощупь вещество. Твердость его меньше, чем твердость талька (меньше единицы).

§ 224. Каолин [2]) является самым распространенным и наиболее

---

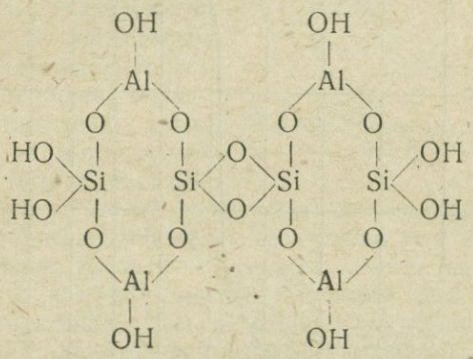
[1]) Новые работы требуют проверки этого соединения.

[2]) В названиях этого минерала и слагаемой им породы существует некоторая путаница — некоторые авторы минерал называют *«каолином»*, а породу, им слагаемую, *«каолинитом»*, другие, наоборот, — минерал называют «каолинитом», а породу — «каолином». В соответствии с существующей в петрографии номенклатурой горных пород, быть может, правильнее минерал этот называть каолином, а породу каолинитом, аналогично другим подобным случаям: минерал—лабрадор, порода—лабрадорит; минерал—альбит, порода — альбитит; минерал — серпентин, порода — серпентинит и т. д.

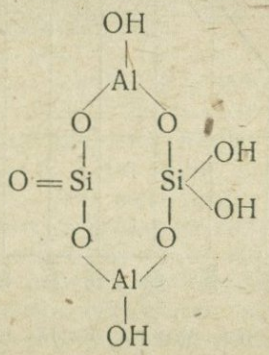
изученным из всех алюмокремневых гидратов. Он, как гидрат комплексного ангидрида $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, представляет собою кислоту и легко дает соли. Так например, простым сплавлением каолина с содой мы получаем натровую соль алюмокремневой кислоты, или, иначе говоря, алюмосиликат натрия. Реакция эта идет по следующему уравнению:

$$Na_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O = Na_2Al_2Si_2O_8 + 2H_2O + CO_2.$$

Однако, каолин не является чистой кислотой $H_2Al_2Si_2O_8$, соль которой получается при его сплавлении с Na_2CO_3. В нем есть еще одна частица H_2O, *водород которой не способен замещаться металлом — оксигруппа.* Какие бы реакции образования солей каолина мы ни изучали, всегда получаем из каолина тело состава $M_2^{I}Al_2Si_2O_8$ и $2H_2O$. Поэтому каолин мы должны считать продуктом присоединения к каолиновой кислоте ($H_2Al_2Si_2O_8$), где в боковой цепи находится H_2O [1]). Таким образом, состав каолина мы можем выразить формулой $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$, или, как ее часто пишут, — $H_4Al_2Si_2O_9$. Однако, может быть лучше брать удвоенную формулу $2H_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$, при которой структурная формула каолина принимает вид:



Структурная формула, соответствующая $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ (если две гидроксильных группы не являются оксигруппами), будет асимметричной:



[1]) Как указывалось во Введении (§ 63), здесь мы имеем, может быть, не продукты присоединения, а оксиалюмокремневые кислоты.

почему тело, ею выражаемое, должно быть мало устойчивым, между тем каолин, как мы увидим далее, является минералом очень устойчивым. Асимметричный, мало устойчивый изомер каолина, вероятно,

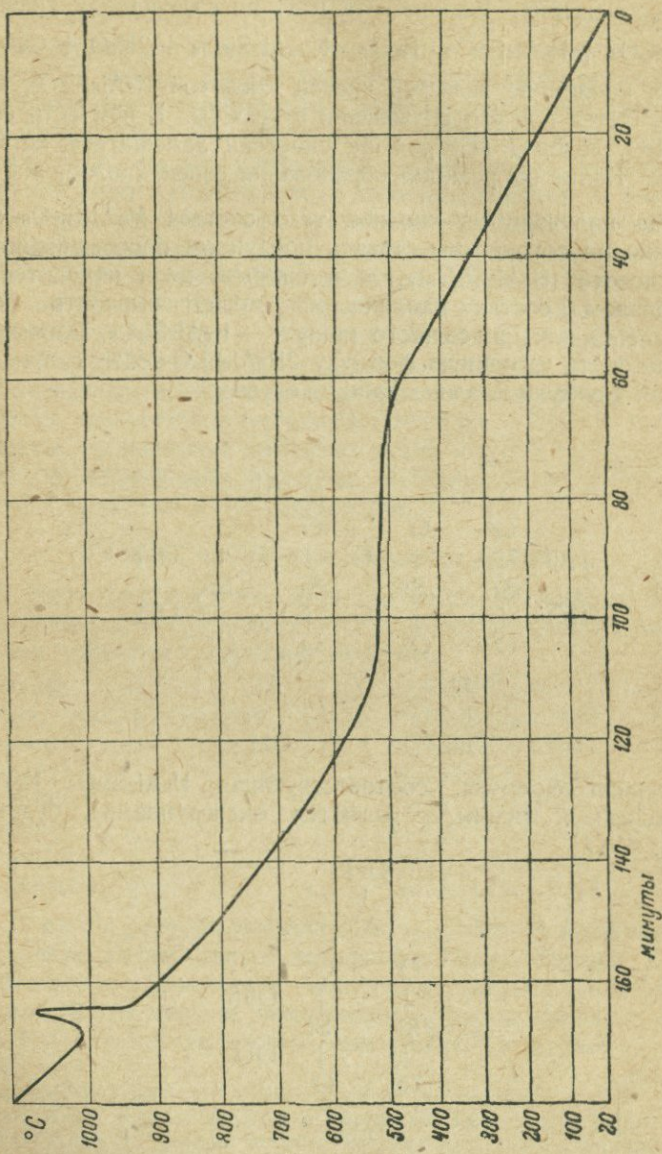


Рис. 21. Кривая нагревания каолина, записанная методом „постоянной разности".

встречается в природе и им, может быть, является редкий минерал ньютонит.

§ 225. Чрезвычайно интересно и важно изучение *отношения каолина к высоким температурам.* На основании большого ряда экспе-

риментов, произведенных многими исследователями, в настоящее время можно считать установленным, что на кривой нагревания каолина (рис. 21) около 530—560° наблюдается остановка (горизонтальный участок), отвечающая эндотермической реакции, и около 930—970° — резкий вертикальный скачок, указывающий на экзотермический характер процесса. Химизм этих двух процессов, благодаря ряду произведенных различными авторами исследований, можно считать в достаточной мере выясненным. Эндотермическая остановка при 530—560° отвечает дегидратации каолина. Специальные работы по изучению условий обезвоживания каолина (рис. 22) показали, что вода выделяется частью постепенно при нагревании, по мере повышения температуры, частью — на горизонтальном участке, при постоянной температуре; это подтверждает наличие в каолине двух типов воды, имеющих неодинаковый характер. При 550° выделение воды заканчивается, причем *распада каолиновой частицы на свободные кремнезем и глинозем не происходит,* а сохраняется алюмокремневый ангидрид состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ («каолиновое ядро»), которому некоторые авторы дают название *метакаолина (метанакрита).* Это каолиновое ядро (метакаолин) остается устойчивым при дальнейшем нагревании вплоть до 930°, когда происходит его распад на свободные окислы Al_2O_3 и SiO_2, причем *распад этот сопровождается значительным выделением тепла,* что и обнаруживается наличием на кривой нагревания экзотермического скачка. При дальнейшем нагревании, при температуре около 1000°, происходит соединение свободных SiO_2 и Al_2O_3 и образование силлиманитоподобного ангидрида состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, который при 1200—1300° превращается в муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

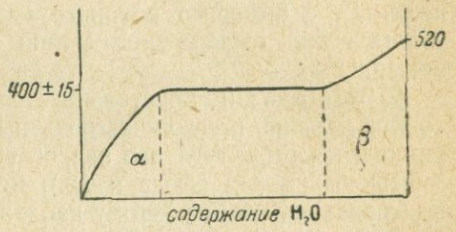


Рис. 22. Кривая обезвоживания каолина по Г. Г. Уразову.

Таким образом, всю схему изменений каолина при нагревании можно представить в следующем виде:

1) каолин $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ (< 100°),
2) каолиновый ангидрид $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (550°),
3) свободные окислы $Al_2O_3 + 2SiO_2$ (930°),
4) силлиманитоподобный ангидрид $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (ок. 1000°),
5) муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (1200—1300°).

Необходимо отметить, что некоторые авторы (А. С. Гинзберг, 1926 г.) возражают против образования силлиманитоподобного ангидрида $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и полагают, что при температуре > 1000° непосредственно из свободных окислов Al_2O_3 и SiO_2 образуется муллит.

Эти исследования каолина указывают на три весьма важных обстоятельства: 1) на наличие в каолине воды, имеющей неодинаковый характер; 2) на устойчивость каолинового ядра; 3) на выделение тепла, при разрушении каолинового ядра, указывающее, что каолиновое ядро, а стало быть и все соединения, его содержащие, *являются*

соединениями эндотермическими, т. е. образуются с поглощением тепла.

§ 226. Весьма интересно и имеет в некоторых случаях большое значение *отношение каолина к кислотам*. На свежий (не прокаленный) каолин кислоты почти не действуют; 10%-ной соляной кислотой он почти совершенно не разлагается. Если каолин прокалить при температуре в 600°, причем, как мы видели, образуется метакаолин, то 10% HCl разлагает его полностью и притом довольно легко. После прокаливания каолина при температуре выше 900°, когда происходит распад его на свободные окислы Al_2O_3 и SiO_2, или образование муллита, 10% HCl опять перестает на него действовать. На таком различном отношении кислот на свежий и прокаленный каолин, главным образом, основан так называемый «*рациональный анализ*» *глин* (П. А. Земятченский), с помощью которого удалось установить природу и минералогический состав многих глин и других мелкообломочных образований.

§ 227. Каолин кристаллизуется в моноклинной системе и дает тонкие, мелкие, псевдогексагональные пластинки (чешуйки). Кристаллохимическая структура его аналогична структуре других пластинчатых минералов (тальк, слюда и др.), кремнекислородные тетраэдры которых образуют слои; поэтому каолин обладает совершенной спайностью по (001). Чешуйки каолина бесцветны или имеют белый цвет; блеск их на спайных плоскостях перламутровый; тв. 1 или несколько больше; уд. вес 2,4—2,6; Ng — 1,567, Nm — 1,565, Np — 1,561, $Ng - Np = 0{,}006$, $2V = \pm 68°$.

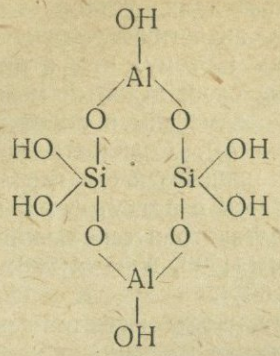
Различают три минерала — каолин, накрит и диккит, одинаковые по химическому составу, но несколько отличающиеся по своей структуре (рентгенометрически их можно различать) и по оптическим свойствам; условия образования их различны. Это явление требует сейчас точного исследования с химической точки зрения. Его нельзя объяснить полиморфизмом или полимерией. Вероятно, мы имеем здесь дело с изомерией.

В огромном большинстве случаев каолин не дает ясно образованных, сколько-нибудь значительных по размеру пластинок, а является в форме белых (или окрашенных посторонними примесями), рыхлых, землистых или плотных масс. Чаще всего он вместе с другими минералами входит в состав глин и других мелкообломочных образований. Глины, очень богатые каолином, носят название *каолиновых глин;* мелкообломочные горные породы, по преимуществу сложенные из каолина, носят название *каолинита*.

§ 228. Ньютонит, как указано выше, может быть, является асимметричным изомером каолина и состав его отвечает формуле $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$. Однако анализы показывают в нем содержание значительно большего количества H_2O (до 23,7%), почему необходимо допустить наличие в нем еще двух частиц цеолитной воды. Встречается очень редко.

§ 229. Галлуизит по своему химическому составу отвечает формуле $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$, т. е. может рассматриваться, как продукт присоединения к каолиновой кислоте, в котором на одну частицу

кислоты содержится две частицы группы А (т. е. $2H_2O$). Его структурная формула может быть представлена в виде:



Галлуизит обычно содержит некоторый избыток воды (вероятно, цеолитной или гидроскопической). Встречается в виде аморфных, белых или слегка окрашенных, похожих на воск, желваков, может быть, представляющих собою коллоидальные тела. С водою не дает пластичной массы. Тв. 1,5—2; уд. вес 2—2,2.

§ 230. Фаратзинит по своему составу отвечает формуле $H_2(Al, Fe)_2Si_2O_8 \cdot H_2O$, т. е. является аналогом каолина, в котором некоторая часть Al_2O_3 изоморфно замещена Fe_2O_3. Встречен на Мадагаскаре (Лакруа). Чрезвычайно редок.

Милошит по своему составу отвечает формуле $H_2(Al,Cr)_2Si_2O_8H_2O$, т. е. является аналогом каолина, в котором часть Al_2O_3 изоморфно замещена Cr_2O_3. Чрезвычайно редок.

Гизингерит по своему составу отвечает формуле $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$. Количество содержащейся в нем воды, а также характер ее точно не установлены. Представляет собою пример свободного феррикремневого гидрата каолинового строения. Очень редок.

§ 231. Волконскоит имеет весьма колеблющийся химический состав, но все же может рассматриваться, как каолин, в котором большая часть Al_2O_3 замещена Cr_2O_3 (содержит до 22,8% Cr_2O_3); таким образом, формула его приближается к $H_2Cr_2Si_2O_8 \cdot H_2O$. Образует плотные почкообразные, жирные на ощупь массы травяно-зеленого цвета с раковистым изломом. Тв. 1—2,5; уд. вес 2,2—2,3. Встречен в восточной части Горьковского края и в Вотской автономной области, в виде тонких пропластков в осадочных породах.

Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_4O_{11}$

§ 232. В этом ряду известны всего лишь два минерала — пирофиллит и монтмориллонит.

Пирофиллит по своему составу отвечает формуле $H_2Al_2Si_4O_{12}$. Вода из пирофиллита выделяется при 730°, причем на кривой нагревания получается отчетливая эндотермическая остановка (Н. С. Курнаков и В. В. Черных).

Пирофиллит образует пластинчато-шестоватые, пластинчато-лучистые или плотные агрегаты, похожие на тальк; встречается также

в виде плотных масс, похожих на тальковый сланец. Кристаллическая система точно не установлена — или моноклинная, или ромбическая. Рентгеновскими исследованиями установлено, что кристаллическая структура пирофиллита аналогична структуре талька (см. § 200), различие сводится лишь к тому, что атомы магния, составляющие в тальке промежуточный слой, зажатый между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров, заменены в пирофиллите атомами алюминия (3 атома Mg на 2 атома Al). Спайность, как и в тальке, весьма совершенная по одному направлению, параллельному оси шестиков [вероятно по (001)]. Блеск перламутровый; цвет светло-яблочно-зеленый или зеленовато, желтовато и серо-белый; тв. 1; уд. вес 2,8—2,9; оптически двуосен; $Ng = 1{,}600$, $Nm = 1{,}588$; $Np = 1{,}552$, $Ng - Np = 0{,}048$, $2V = -(53-60°)$.

Плотный пирофиллит иногда известен под именем агальматолита; однако это название нередко применяют и для других мягких поделочных камней иного состава.

Пирофиллит обычно считался редким минералом, однако за последние годы он обнаружен в ряде месторождений.

Монтмориллонит отвечает формуле $H_2Al_2Si_4O_{12}2H_2O$, т. е. представляет собою продукт присоединения к пирофиллитовой кислоте. Встречается редко и изучен недостаточно. Он указывается под целым рядом различных наименований, которые, по существу, являются синонимами монтмориллонита.

Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_6O_{15}$

§ 233. Алюмосиликаты, являющиеся солями кислоты $H_2Al_2Si_6O_{16}$ в природе, как увидим далее, довольно многочисленны и широко распространены. Однако, свободные алюмокремневые гидраты этого состава почти неизвестны. Единственным минералом, который может быть отнесен к этому ряду, является термьерит. Это очень редкий и плохо изученный минерал, состав которого выражают формулой $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 18H_2O$. Главная масса воды в нем имеет, вероятно, цеолитный характер и количество ее весьма непостоянно. В сухом состоянии он содержит лишь 6,68—6,86% H_2O, но при погружении в воду он может поглотить ее 72,4%. Цвет светлосерый; излом раковистый; тв. 2; уд. вес насыщенного водою термьерита равен 1,54. Оптически почти изотропен ($Ng - Np = 0{,}002$); $Nm = 1{,}403$. Требуется проверка. К сожалению, эти гидраты — важные минералы в биосфере — химически изучены недостаточно.

Нахождение, образование, изменение в природе

§ 234. Алюмокремневые гидраты каолинового строения, как указывалось выше, широко известны в природе. Они являются характерными поверхностными минералами, минералами коры выветривания и входят, главным образом, в состав глин[1]) и других осадочных мелкообломочных горных пород.

---

[1]) Прежде самое понятие «глина» отождествлялось с понятием об алюмокремневых гидратах каолинового строения и считалось, что всякая глина

Генезис их может быть сведен к следующим трем типам:

1. В огромном большинстве случаев алюмокремневые гидраты каолинового строения (из них наиболее часто каолин) являются *продуктом выветривания на земной поверхности алюмосиликатов, содержащих в своем составе каолиновое ядро*, — полевых шпатов, слюд и пр. Этот процесс выветривания полевошпатовых и других соответствующих пород в огромных размерах идет всюду и постоянно в природе. Под влиянием CO_2 и H_2O полевые шпаты разлагаются, «выщелачиваются»: в раствор переходят все щелочи (K, Na...) и вместе с ними часть SiO_2. Процесс этот можно наблюдать и при искусственных условиях, так например, если порошок какого-нибудь полевого шпата, например ортоклаза, поместить в обыкновенную, содержащую CO_2, воду, то уже через короткое время можно заметить, что вода обладает щелочной реакцией. Процесс этот идет гораздо быстрее, если мы станем взбалтывать порошок ортоклаза в воде или растирать его (тотчас вода обнаруживает щелочную реакцию). Сущность процесса можно выразить следующим уравнением:

$$\underset{\text{ортоклаз}}{K_2Al_2Si_6O_{16}} + 2H_2O + CO_2 = \underset{\text{каолин}}{H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O} + K_2CO_3 + 4SiO_2$$

В природе первая стадия выветривания полевых шпатов (или вообще алюмосиликатов каолинового строения) выражается в особого рода помутнении, что уже указывает на начавшийся процесс выщелачивания. При дальнейшем действии атмосферных агентов — CO_2 и H_2O — некоторые алюмосиликаты целиком переходят (по вышеприведенному уравнению) в нерастворимый каолин и растворимые в воде карбонаты щелочей + гидраты химически выделившегося от распада алюмосиликата кремнезема. Продукты этого разрушения часто не остаются на месте, а вымываются водами и отлагаются, нередко, далеко от места своего образования.

Кварц, который входит вместе с полевым шпатом в состав выветривающейся горной породы (например в состав гранита), при этом почти не растворяется в воде. Когда процесс каолинизации гранита нацело совершился, получается тесная смесь каолина с зернами кварца — первоначальной составной частью гранита. Такие зерна

непременно состоит, главным образом, из этого типа соединений; находящиеся в глине в бо́льшем или меньшем количестве минералы иного состава и строения трактовались, как *примеси к глине*. Однако, путем «рационального анализа» глин и их физикохимического исследования было установлено, что существует целый ряд глин, в состав которых вовсе не входят алюмокремневые гидраты каолинового строения, например, широко известная синяя кембрийская глина (П. А. Земятченский). Поэтому теперь под словом «глина» разумеют всякую осадочную мелкообломочную горную породу (независимо от ее минералогического состава), обладающую в бо́льшей или меньшей мере пластичностью; это свойство, присущее глинам, является, главным образом функцией высокодисперсного состояния частиц, их слагающих.

Однако употребляют название «каолиновые глины» для рассматриваемой группы гидратов, тем более, что применение рентгеновского анализа для почв и глин указывает на широкое распространение в них каолиновой структуры, не открываемой рациональным анализом.

кварца носят на себе, иногда, еще ясные следы соприкосновения различных граней полевых шпатов и угловаты. Только в случае дальнейшей переработки водой, вследствие взаимного перетирания, зерна кварца получают округлую форму и образуют обыкновенный кварцевый песок. В растворенном состоянии уносится, главным образом, тот SiO_2, который выделяется при изменении самого полевого шпата.

Таким образом, мы встречаемся здесь с тем фактом, что на земной поверхности CO_2 вытесняет не только простые кремневые кислоты из их солей, но и сложные алюмокремневые кислоты из соответствующих соединений. В природе этот процесс усиливается вследствие механического разрушения различных полевошпатовых и других горных пород, так как получается естественное истирание частиц в присутствии воды, распыление их действием ветров и т. д.

Этот процесс идет в огромных размерах в связи с механическою деятельностью текучей воды (рек, морского прибоя, приливов и отливов и т. д.) или ледников. Так он шел в грандиозных размерах на всей площади средней и северной Европейской части СССР (до областей Воронежской, Киевской, Полтавской и т. д.) в послетретичный период (так называемый «ледниковый период»). С севера надвигались огромные массы льда (в несколько сот метров мощностью), захватывая при своем движении на юг обломки массивных пород Финляндии, Карелии и пр., истирая их друг о друга и о дно движущегося ледника. С течением времени, климатические условия страны изменились, ледниковый покров начал подвергаться сильному таянию и отступать к северу. Обломки массивных финляндских и других пород, принесенные ледником, стали подвергаться еще более резкому действию текучих вод, причем шло их механическое и химическое разрушение. В результате этого образовались широко распространенные и всем известные продукты этого выветривания — пласты глин [1]) и пески, гранитные и другие валуны [2]) гальки, гравий и тому подобный материал ледниковой морены. В этой морене значительная часть глины является новообразованием.

2. Наряду с таким выветриванием, под влиянием H_2O и CO_2, в связи с механической энергией растирания, разложение алюмосиликатов каолинового строения в соответствующие алюмокремневые гидраты идет в почвах и в верхних слоях земной коры *под влиянием микроорганизмов и органических кислот* — продуктов жизнедеятельности организмов («гуммусовых тел»). К сожалению, этот процесс, играющий на земной поверхности огромную роль, очень мало изучен.

Действие организмов, повидимому, двоякого рода. С одной стороны, действует CO_2, выделение которой сопровождает их жизнь. Она разлагает алюмосиликаты каолинового строения по вышеприведенной схеме. С другой стороны, действуют более сложные тела, получаемые

---

[1]) Вполне понятно, что эта обыкновенная ледниковая глина содержит в своем составе не только каолин, но и ряд других различных минералов: зерна кварца, $CaCO_3$, водные и безводные окислы железа, остатки неразрушенных полевых шпатов, листочки слюды, FeS_2 и пр.

[2]) Окатанные обломки массивных или кристаллически-слоистых горных пород, уцелевшие от разрушения.

разложением организмов, скопляющиеся на земной поверхности и переходящие в водные растворы. Особенно много таких продуктов в болотных водах в виде различных производных гуминовых и креновых кислот. Непосредственное разложение ими алюмосиликатов до алюмокремневых гидратов вызывает сомнение у некоторых исследователей (Глинка), но несомненна своеобразная роль их в процессе отделения алюмокремневых гидратов от феррисиликатов. Эти тела дают легкорастворимые соединения с Fe_2O_3 и этим путем отделяют сложные продукты распадения алюмосиликатов, богатых феррисиликатами, как показал Стремме. И в этом случае получаются алюмокремневые гидраты, главным образом каолин, а феррисиликаты уходят в виде растворов или золя. Очень возможно, что этим путем в третичную эпоху образовалось известное месторождение каолинита около Мейссена. Участие микроорганизмов, приводящее дальше к разложению каолинов — к образованию бокситов и распадению каолинового ядра — несомненно имеет место и ведет к образованию каолиновых земель, например в Индиане, по Логану. Этот процесс требует изучения.

3. Наконец, образование алюмокремневых гидратов каолинового строения является иногда результатом разложения алюмосиликатов под влиянием действия на них горячей воды, фтористых, борных и других соединений, т. е. *под влиянием пневмато-гидротермальных процессов*. Этим путем образуется каолин, имеющий в этом случае, обыкновенно, явно кристаллическое строение (накрит) и пирофиллит. Для последнего этот способ образования является наиболее характерным — во всех месторождениях, где пирофиллит встречен в более значительных количествах (Березовский завод на среднем Урале, Чистогоровское месторождение вблизи Миаса на южном Урале, Арканзас и Сев. Каролина США и др.); образование его под влиянием постмагматических процессов, связанных с кислой интрузией, несомненно. Необходимо отметить, что образование пирофиллита связано, повидимому, с превращением альбита ($Na_2Al_2Si_6O_{16}$). Процессы этого рода дают, нередко, огромные скопления каолина, примером чего могут служить значительные месторождения каолинита среди Корнваллийского гранитного массива, связанные с выделением турмалина, цинвальдита и пр.

Необходимо подчеркнуть, что во всех вышеуказанных случаях алюмокремневые гидраты каолинового строения *образовались путем превращения алюмосиликатов, уже содержавших «каолиновое ядро»*, созданное раньше в фреатических или ювенильных областях. Каолиновое ядро, как это отмечалось выше, является соединением *эндотермическим*, т. е. образуется с поглощением тепла. Поэтому оно может образоваться только в среде, *обладающей большой свободной энергией*. При высоких температурах каолиновое ядро устойчиво и может образоваться в результате простого взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 (идет синтез каолинового ядра). Самая низкая температура, установленная для его синтеза, равна 170° (при высоком давлении). Поэтому алюмокремневые гидраты каолинового строения, равно как вообще все вадозные минералы с каолиновым ядром, являются про-

дуктами превращения других (фреатических или ювенильных) минералов каолинового строения.

§ 235. Алюмокремневые гидраты каолинового строения являются соединениями, довольно *устойчивыми на земной поверхности и, в общем, постоянно здесь скопляются.* Однако, есть ряд процессов, ведущих к их разрушению. Это реакции, связанные с разрушением каолинового ядра. Они происходят частью под влиянием организмов, частью под влиянием действия сильных кислот, выделяющихся в связи с вулканическими извержениями (SO_3, SO_2, HF и др.) или некоторыми своеобразными химическими процессами выветривания. Так, H_2SO_4, выделяющаяся при выветривании пирита, разрушая каолин, образует квасцы и сульфат глинозема. Тот же процесс идет в сольфатарах в местах выделения SO_3 и SO_2. Всюду диатомовые водоросли и, может быть, радиолярии, усвояя SiO_2, способны разрушать взмученные частицы каолина. Наконец, в почвах тот же процесс идет под влиянием других организмов, дающих гидрат глинозема. В более *глубоких частях земной коры* алюмокремневые гидраты каолинового строения *неустойчивы* и постепенно переходят, главным образом, в слюды, частью в минералы группы силлиманита. Этот процесс выделения H_2O и образования соли алюмокремневой кислоты (например слюды) идет очень энергично под влиянием увеличения давления и температуры.

Все сказанное об изменении алюмокремневых гидратов каолинового строения может быть представлено следующей схемой:

А. Процессы разрушения каолинового ядра	1) действие H_2SO_4 — образование сульфатов Al 2) действие организмов (диатомей, радиолярий . . .) 3) действие гуминовых кислот (процессы, идущие в почвах) 4) контакты с магмами (образование минералов гр. силлиманита)
В. Процессы перехода в алюмосиликаты без разрушения каолинового ядра	5) образование слюд и других алюмосиликатов каолинового строения

Алюмокремневые гидраты, не имеющие каолинового строения

§ 236. Гидраты этого ряда теоретически могут быть очень разнообразны и многочисленны. Однако мы знаем очень немного сравнительно, редких минералов, которые могут быть отнесены в эту группу, причем обычно они содержат в своем составе *нечетное число частиц* SiO_2. Причина малочисленности и редкости этих минералов, может быть, лежит в их малой устойчивости (они не имеют кольцевого строения) и потому недолговечности. Однако, может быть, они не так малочисленны и редки в природе, как это нам кажется, но мы не знаем их, вследствие трудности выделения из мелкообломочных

пород, в состав которых они входят, и недостаточности методов определения.

Более обычными и лучше изученными из них являются следующие.

§ 237. Аллофан. Химический состав его может быть выражен формулой $Al_2SiO_5 \cdot 5H_2O$, т. е. минерал этот представляет собой свободный алюмокремневый гидрат, являющийся производным ангидрида ряда силлиманита. Содержание H_2O в нем несколько колеблется и иногда бывает меньше. Кривые нагревания и кривые обезвоживания показывают, что вода из аллофана выделяется легко при температуре 100—220°. Значительное количество воды, иногда до двух третей ее содержания, выделяется крайне легко при низких температурах, уподобляясь цеолитной воде. На кривой нагревания при 940—970° получается экзотермический эффект, связанный, вероятно, с распадом Al_2SiO_5 и превращением его в муллит. Аллофан легко разлагается кислотами с выделением студнеобразного кремнезема.

Аллофан обычно встречается в аморфных стекловатых массах, внешне похожих на опал. Иногда бесцветен, но часто окрашен в желтый, бурый, черный, чаще всего в голубой или зеленый (от примеси меди) цвет; блеск стеклянный; излом раковистый до неровного; хрупок; тв. 3; уд. вес 1,8—2; просвечивает или полупрозрачен; оптически изотропен; $Nm = 1{,}47 - 1{,}49$.

Аллофан является продуктом поверхностного разложения некоторых алюмосиликатов и входит, вероятно, в состав некоторых особого типа «аллофаноидных» глин. В более крупных выделениях он известен в трещинах и пустотах некоторых руд, по преимуществу медных, бурых железняков, иногда в месторождениях бурого угля. В некоторых из этих случаев возможно гидротермальное образование аллофана (в самые последние стадии этого процесса). Месторождение аллофана известно в Хакасской области западной Сибири.

§ 238. Кочит по своему составу отвечает формуле $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$. Минерал такого состава был указан еще в 1870 г. Шерером, который, однако, не обратил на него внимания и не дал ему особого названия. Только в 1924 г. Шукузуке Коцу вновь встретил этот минерал в Японии, довольно тщательно изучил его и дал название кочита. Кочит обнаружен в хорошо образованных кристаллах кубической системы, или в виде их агрегата, в липарите. Цвет его белый или розовый (вследствие присутствия Fe); уд. вес 2,93; оптически изотропен: $Nm = 1{,}59$.

§ 239. Бейделлит по своему составу отвечает формуле $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$. Известна разновидность бейделлита, богатая железом — феррибейделлит; в нем содержится до 18,34% Fe_2O_3 и 12,22% Al_2O_3, почему формула его может быть представлена в виде $(Fe, Al)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$. Образует тонкие пластинки, вероятно, ромбической системы. Цвет белый, красноватый, буровато-серый; блеск от стеклянного до смоляного; $Ng = 1{,}536$; $Np = 1{,}494$; $Ng - Np = 0{,}042$; $2V = 9—16°$. Встречен в глинах — Бейделль, Колорадо, США.

§ 240. Нонтронит по своему составу приближается к формуле $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$. Химические анализы нонтронитов указывают на

почти постоянное присутствие в них Al_2O_3, содержание которого колеблется от 0 до 10,9%. Поэтому мы имеем, по существу, изоморфный ряд бейделлит — нонтронит, для которого можно дать следующую формулу: $R_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$, где $R = Al, \overset{III}{Fe}$, а n колеблется от 2 до 6. Нонтронитом можно называть минералы, в которых отношение $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ больше 1,5 : 1.

Изучение условий дегидратации нонтронита показывает, что вода из него удаляется очень легко и уже при температуре в 50° он теряет более 50% H_2O; при нагревании до 100° он теряет около 85% содержащейся в нем воды. Обезвоженный при низких температурах, нонтронит при стоянии на влажном воздухе впитывает воду обратно. Поэтому главную массу воды нонтронита можно принять за воду цеолитную.

Кислотами нонтронит легко и полностью разлагается, причем выпадает студнеобразная кремневая кислота.

Встречается, бо́льшею частью, в скрытокристаллическом виде, образуя плотные или землистые массы. Под микроскопом представляется в виде неправильных мелких листочков или тонких волоконец. Кристаллическая система точно не установлена — ромбическая или моноклинная. Спайность по одному направлению, вероятно, по (001). Цвет зеленовато-желтый, фисташково-зеленый, буровато-зеленый; матовый, излом землистый. Обычно несколько жирен на ощупь. Тв. 1—2. Уд. вес 2,27—2,29. Оптические константы колеблются: $Np = 1{,}560—1{,}625$; $Ng = 1{,}585—1{,}655$; $Ng - Np = 0{,}025—0{,}030$.

Хлоропалом называют нонтронит в смеси с опалом (его пронизывающим). Тв. его значительно больше (до 4,5); излом раковистый.

Нонтронит образуется при разрушении роговых обманок, богатых феррисиликатом, и других силикатов, богатых Fe (пироксенов, железистых змеевиков и пр.). Выделение его связано с процессами выветривания, а также с последними, самыми холодными, фазами гидротермального процесса. Сколько-нибудь значительных скоплений не образует, но встречается во многих месторождениях: Нонтрон во Франции — на буром железняке; некоторые рудники Андреасберга на Гарце в Германии; Баженовские асбестовые копи на Урале; Изумрудные копи на Урале и др.

Нонтронит — минерал *мало устойчивый* и легко разлагается с образованием лимонита и опала.

К этому же ряду относится не малое число других минералов (самоит, ионит, анюксит и др.), но находки их единичны, не всегда достоверны и минералы изучены совершенно недостаточно.

АЛЮМОКРЕМНЕВЫЕ ГАЛОИДАНГИДРИДЫ

§ 241. Топаз представляет собою оксифтористое соединение, состав которого может быть выражен формулою $Al_2SiO_4(F, OH)_2$. Это соединение является производным алюмокремневого ангидрида Al_2SiO_5, и его можно рассматривать, как изоморфную смесь фтористого ангидрида $Al_2SiO_4F_2$ и оксиангидрида $Al_2SiO_4(OH)_2$. Фтористый ангидрид

$Al_2SiO_4F_2$ всегда значительно преобладает и является как бы растворителем; содержание частицы $Al_2SiO_4(OH)_2$ колеблется в пределах от 0 до 25%. Колебания в составе топазов можно видеть из следующих чисел содержания в них различных окислов:

SiO_2	30,0—33,5%
Al_2O_3	54,5—57,4 »
F	14,4—19,5 »
H_2O	0— 2,1 »

В редких случаях анализы показывают содержание в них незначительных количеств Na_2O, K_2O и CaO.

Топаз кристаллизуется в ромбической системе, в классе ромбической бипирамиды (C, $3L^2$, $3P$), и образует, обычно, кристаллы, часто весьма совершенные по своему образованию и иногда весьма значительные по величине (до нескольких десятков килограммов весом). Облик кристаллов обычно призматический, вследствие преобладающего развития форм (110) и (120) (рис. 23); призматические грани обычно бывают покрыты тонкими вертикальными штрихами. Число простых форм, известных для топаза, весьма велико (до 140). Спайность совершенная по (001).

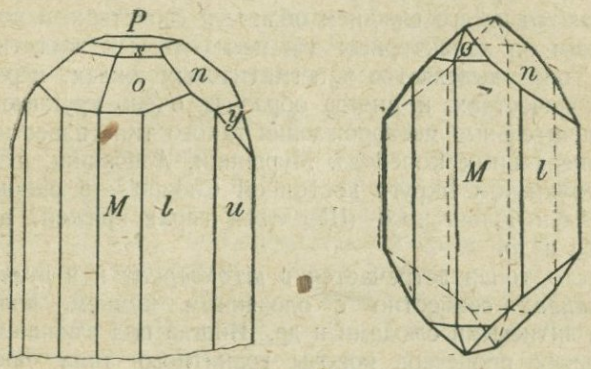


Рис. 23.

Цвет топазов довольно разнообразен — они бывают бесцветны и иногда водянопрозрачны, но часто окрашены в светлые оттенки желтого, голубого, розового, фиолетового и зеленого цветов. Блеск стеклянный, на спайных плоскостях перламутровый. Излом раковистый (как у кварца) до неровного. Тв. 8; уд. вес 3,5; $Ng = 1{,}618 - 1{,}637$; $Nm = 1{,}610 - 1{,}631$; $Np = 1{,}607 - 1{,}629$; $Ng - Np = 0{,}008 - 0{,}010$; $2V$ от $+49$ до $+66°$.

Способы образования топаза довольно определенны. Он образуется *из летучих фтористых соединений при пневматолитических процессах*, связанных с кислыми интрузиями. Многие элементы (Si, Al, W, Sn, Be, Li и др.) в соединении с F (SiF_4, AlF_3, SnF_4 и т. д.) являются легко летучими; в этом виде они выделяются из глубин магматического очага и скопляются в различного типа месторождениях. Таким путем образуется и топаз, частью непосредственно выделяясь из летучих

продуктов, частью — при действии паров фтористых соединений на алюмосиликаты. Кроме того, топаз образуется из горячих водных растворов, богатых F, B, Sn, W и др., т. е. в первые наиболее горячие фазы гидротермальных процессов. Парагенезис топаза очень характерен — он встречается совместно с кварцем, полевым шпатом, слюдами (часто литиевыми), оловянным камнем, турмалином, флюоритом, бериллом, вольфрамитом и шеелитом.

Топаз является *весьма обычным минералом пегматитовых жил,* где он образуется в различные моменты их формирования. Он выделяется в пневматолитический этап застывания остаточного расплава (фазы D, E, F и G, по Ферсману), а также и в более поздний этап, когда происходят процессы гидротермального замещения пегматитового тела под влиянием эманаций и растворов, поднимающихся из глубин магматического очага. Время и условия образования топаза довольно отчетливо сказываются на его внешнем облике и свойствах, а потому топаз является одним из характерных для пегматитовых жил типоморфных минералов. Топаз выделяется в пегматитовых жилах, нередко в значительных количествах, и иногда образует очень крупные кристаллы. Наиболее значительные месторождения такого типа известны на Урале в районе минеральных копей дд. Мурзинки, Алабашки, в Ильменских горах; в Нерчинском округе восточной Сибири — в районах Борщовочного и Адун-Чолонгского (Шерловая гора) кряжей; в Монголии, на о-ве Эльба и др.

Весьма часто топаз встречается в *штокверках* и в *рудных пневматолитовых жилах* совместно с оловянным камнем, вольфрамитом, турмалином, литиевыми слюдами и др. Иногда под влиянием пневматогидротермальных процессов породы гранитного типа превращаются в так называемый «грейзен», представляющий собою бесполевошпатовую мелкозернистую породу, состоящую, главным образом, из кварца и слюды и содержащую обычно топаз и оловянный камень. Такого типа месторождения топаза довольно многочисленны; наиболее известные находятся в Рудном кряже (Альтенберг), в Корнваллисе, в Тасмании, в Мексике и пр.

Иногда *сланцы в контакте* с гранитом метаморфизуются под влиянием фтористых эманаций и обогащаются топазом, образуя так называемый топазовый роговик.

Топаз является *минералом очень устойчивым* и с большим трудом подвергается процессам вторичного изменения. Известны случаи «разъедания» топаза, причем на гранях его получаются естественные фигуры вытравления, или, более редко, вся верхушка кристалла топаза оказывается разъеденной. Процесс такого рода разъедания приурочен, повидимому, к более холодным фазам гидротермального процесса и связан со щелочными растворами; при этом топаз сопровождается выделениями вторичной калиевой слюды (серицита), которая иногда проникает по трещинкам спайности и во внутрь кристалла. На земной поверхности по отношению к процессам выветривания топаз очень устойчив, поэтому *он часто встречается в россыпях,* где иногда скопляется в заметных количествах (р. Санарка на южном Урале, россыпи Рудного кряжа, Минас-Гераэс в Бразилии и др.).

Топаз употребляется как драгоценный камень второго класса, а также в качестве абразивного материала.

СЛОЖНЫЕ СИЛИКАТЫ

(Продолжение)

§ 242. На основании характера кислотного комплекса, все сложные силикаты можно подразделить на следующие отделы:

I. К первому отделу можно отнести соединения, являющиеся производными комплексных ангидридов общей формулы:

$$pR_2O_3 \cdot qSiO_2, \text{ где } R = Al, Fe, Cr, Mn, (Ti?), (V?)$$

$$pR'_2O_3 \cdot qSiO_2, \text{ где } R' = B.$$

Таким образом, это будут алюмо-, ферри-, хромо-, мангано-, титано- (?), ванадио- (?) и боросиликаты [1]). Сюда же можно отнести очень характерную группу соединений общей формулы:

$$pR''_2O_3 \cdot qSiO_2, \text{ где } R'' = [Y], [Ce],$$

причем символ [Y] означает все иттровые элементы (т. е. Y, Yt, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Sc, [Ce] — все церовые элементы (т. е. Ce, La, Pr, Nd, Sa). Эта группа имеет большую аналогию с первой группой и образует иттро-, церосиликаты. Значительное число иттро-церовых минералов относится к этому отделу.

Необходимо заметить, что Ce совсем не представляет собою редкого элемента; он гораздо более распространен, чем, например, такие обычные элементы, как Pb, Zn, Cu, Ag и т. д.; то же относится и к La, который является более распространенным, чем Cu и т. д. Если же рассмотрение этих элементов не входит в обычные курсы химии, то только вследствие некоторой неясности их химических свойств. В настоящее время едва ли можно считать ошибочным тот вывод, что формулу главных природных соединений, в которых встречаются [Ce] и [Y], мы можем дать с достаточной точностью, если будем соединять все элементы каждого ряда вместе.

II. Второй отдел составляют соединения, являющиеся производными комплексных ангидридов общей формулы:

$$pRO_2 \cdot qSiO_2, \text{ где } R = Ti, Zr, Sn,$$

т. е. титано-цирконо-станносиликаты.

III. Наконец, есть еще отдел сложных силикатов, являющихся производными комплексных ангидридов общей формулы:

$$pR_2O_5 \cdot qSiO_2, \text{ где } R = V, P, Sb.$$

Вероятно, этот отдел сложных силикатов окажется гораздо более распространенным, чем это известно в настоящее время. Фосфорно-кремнеземистые соединения получены искусственно; они входят, например, в состав «томасовых шлаков» (известное удобрительное ве-

---

[1] Боросиликаты, в силу некоторых особенностей своего состава, генезиса и пр., стоят несколько особо от алюмо- ферри- и т. д. силикатов.

щество). Для ванадиосиликатов не совсем ясен характер ванадия и, может быть, эти соединения могут быть сведены к производным комплексного ангидрида типа $pV_2O_3 \cdot qSiO_2$. Группа эта очень мало изучена.

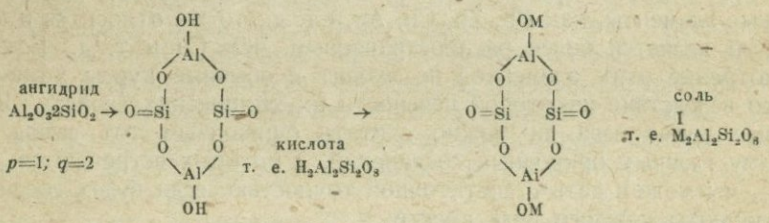
АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ

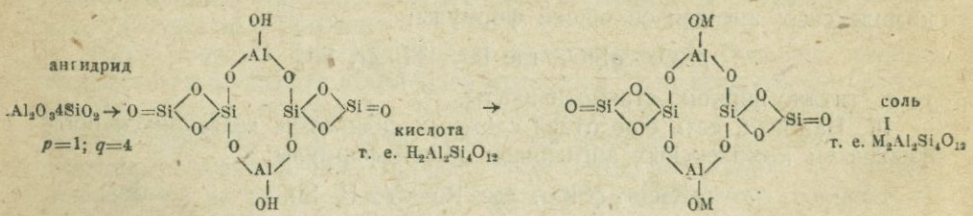
Введение

§ 243. Соединения, относящиеся к этому отделу, являются самыми важными и обычными среди всех сложных силикатов, в частности, и всех минералов земной коры, вообще. В зависимости от своего состава и химической структуры, соединения этого отдела могут быть подразделены на 5 подотделов:

1) соли алюмокремневых кислот каолинового строения и продукты присоединения к ним;
2) диссоциационные системы этих тел;
3) слюды;
4) хлориты;
5) хлоритоиды.

Из этих подотделов наиболее важными являются соли алюмокремневых кислот каолинового строения и продукты присоединения к ним. Структуру этих соединений легко уяснить себе, исходя из свойств алюмокремневых гидратов каолинового строения. Строение этих алюмосиликатов видно из следующих структурных формул:





и т. д.

Исходя из этих формул, можно отметить, что общая формула солей комплексных кислот каолинового ряда будет: $M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}$. Количество атомов Si, отнесенное к M_2 (количество атомов одновалентного металла), никогда не бывает больше 12, а равно 2, 4, 6, 8,

10 или 12. Таким образом, количество атомов Si, приходящихся на $\overset{I}{M}_2$, всегда четное. Отсюда следует, что $n = 0, 2, 4, 6, 8, 10$. Как мы видели, *это стоит в связи с кольцевым строением каолинового ядра.*

Очевидно, все, что мы говорим об алюмосиликатах, может быть отнесено и к аналогичным им соединениям Fe, Cr, $\overset{III}{Mn}$ и т. д., т. е. и для них существуют комплексные соли —

$$\overset{I}{M}_2\overset{III}{Fe}_2Si_{2+n}O_{8+2n},\ \overset{III}{M}_2\overset{III}{Cr}_2Si_{2+n}O_{8+2n},\ \overset{I}{M}_2\overset{III}{Mn}_2Si_{2+n}O_{8+2n} \text{ и т. д.}$$

Однако в природе, кроме феррисиликатов, эти тела известны лишь в форме изоморфных подмесей к алюмо- и феррисиликатам. С другой стороны, в виде изоморфных примесей наблюдаются алюмотитаниты, алюмоцирконаты и т. д., которым мы вынуждены придавать такие же формулы:

$$\overset{I}{M}_2Al_2\overset{IV}{Ti}_{2+n}O_{8+2n} \text{ и т. д.}$$

Обращаясь к наиболее важным солям каолинового ряда — алюмосиликатам, можно различить среди них три группы:

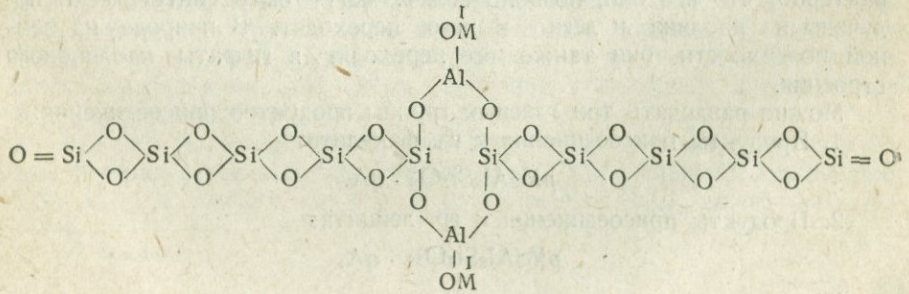
1. $\overset{I}{M}_2Al_2Si_2O_3$ гр. факелита
2. $M_2Al_2Si_4O_{12}$ гр. *лейцита*
3. $\overset{I}{M}_2Al_2Si_6O_{16}$ гр. полевых шпатов

$\overset{I}{M}$ = K, Na, Li, Rb, Cs, Ti
$\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr

Несомненно, существуют соединения (соли или ядра в продуктах присоединения) типа:

$$\overset{I}{M}_2Al_2Si_8O_{20}$$
$$\overset{I}{M}_2Al_2Si_{10}O_{24}$$
$$\overset{I}{M}_2Al_2Si_{12}O_{28}.$$

Некоторые, отвечающие им, соединения легко получаются синтетическим путем. В природе они являются *редкими неустойчивыми минералами* (известны только для Li, H и K). Все эти соединения могут быть легко приведены, путем некоторых реакций к каолиновому ядру, как наиболее устойчивому на земной поверхности соединению. Неустойчивость их, может быть, связана с большой сложностью их молекулы. Так например, для $\overset{I}{M}_2Al_2S_{10}O_{24}$ мы должны представить себе следующую структурную формулу:



Очевидно, на земной поверхности эти боковые цепи SiO_2 неустойчивы и при выветривании минерала отпадают.

Для всех солей каолинового ряда, как искусственных, так и природных, характерно, что они могут быть легко синтетически получены из каолина при действии на него различных солей. Все природные минералы этого ряда переходят на земной поверхности в алюмокремневые гидраты каолинового строения. Они легко теряют металлы и искусственным путем, тоже давая близкие к гидратам этого типа тела.

Чрезвычайно характерным свойством этих тел является их способность давать изоморфные смеси. При этом тела разных групп дают их иногда так же легко, как тела одной группы. Так например, $CaAl_2Si_2O_8$ (гр. факелита) легко дает изоморфную смесь с $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ (гр. полевых шпатов) и т. д.

Все эти свойства солей каолинового ряда характерны для тел кольцевого строения, как это выяснено в химии углерода.

§ 244. Наряду с солями, мы встречаем в природе еще *продукты присоединения к солям алюмокремневых кислот каолинового строения*. При рассмотрении гидратов этого типа мы уже встречались с таким явлением. Продуктом присоединения к гидратам было H_2O, например:

$H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ — каолин,

$H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$ — монтмориллонит и т. д.

То же самое мы видим здесь. Однако, продуктом присоединения в сложных силикатах может быть не только H_2O, но и целый ряд других комплексов элементов — NaCl, $Ca(OH)_2$ и т. д. (аналогично тому, что было указано для ортосиликатов).

Общая формула продуктов присоединения будет:

$$p\overset{1}{M}_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n} \cdot qA,$$

где q всегда равно 1 или 2. Это тесно связано с характером каолинового ядра. Очень своеобразно то, что в продуктах присоединения, обычно, соединяются вместе несколько каолиновых ядер (аналогичные явления известны в органических соединениях, например, для нафталинов). Наиболее обычны тела, где $p = 1$, 2 или 3, например гроссуляр — $CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$, эпидот — $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$ и т. д.

Для продуктов присоединения к солям каолинового строения характерно, что все они, подобно солям, могут быть синтетически получены из каолина и легко в него переходят. В природе на земной поверхности они также все переходят в гидраты каолинового строения.

Можно различать три главных группы продуктов присоединения:

1. Продукты присоединения к гр. факелита:

$$pM_2Al_2Si_2O_8 \cdot qA.$$

2. Продукты присоединения к гр. лейцита:

$$pM_2Al_2Si_4O_{12} \cdot qA.$$

3. Продукты присоединения к гр. полевых шпатов:

$$pM_2Al_2Si_6O_{16} \cdot qA.$$

Вопрос о существовании продуктов присоединения к более сложным ядрам, например:

$$pM_2Al_2Si_8O_{20} \cdot qA \text{ и т. д.},$$

является, при современном положении наших знаний в этой области, совершенно невыясненным. В природе этих тел, повидимому, нет.

§ 245. Итак, общая формула этих соединений может быть выражена следующим образом:

$$p\overset{\mathrm{I}}{M_2}\ (Al\ldots)_2\,(Si\ldots)_2 + {}_nO_{8+2n} \cdot qA,$$

где $p = 1, 2, 3\ldots$ (повидимому, до 5); $q = 1$ или 2; $n = 0, 2, 4$; $A = NaCl$, $Ca(OH)_2$ и т. д.

Необходимо заметить, что она представляет собою лишь схему для удобного выражения химического состава. Так например, формула содалита с этой точки зрения будет:

$$2Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaCl.$$

Однако, на самом деле в содалите нет частицы NaCl, элементы Na и Cl находятся там в других формах, т. е. мы отнюдь не имеем здесь молекулярного соединения.

На это указывает, между прочим, окраска продуктов присоединения, в том числе и содалита. Для всех продуктов присоединения к каолиновому ядру чрезвычайно характерна их окрашенность. Очевидно, продукты присоединения к солям глин образуют *своеобразные хромогенные структуры*. В частности, для содалита, как $Na_2Al_2Si_2O_8$, так и NaCl, вещества в отдельности бесцветные, однако, содалит окрашен в голубой цвет. Очевидно, окраска зависит здесь от конституции данного тела, а не от свойств, входящих в это соединение элементов.

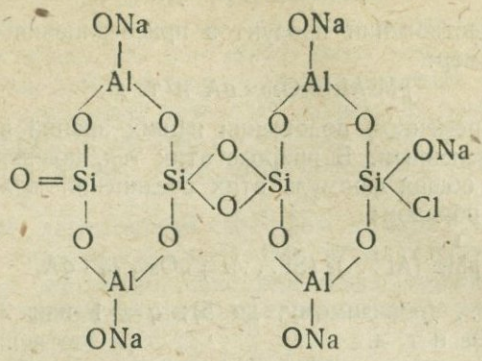
С другой стороны, эти соединения сохраняют многие черты алюмосиликатов каолинового строения, т. е. присоединение группы A происходит в них без нарушения структуры прежнего соединения. Так, путем простых реакций отщепления (например при нагревании и т. п.) эти продукты легко возвращаются к исходному каолиновому ядру; действие некоторых веществ (например, H_2O, CO_2) приводит их к одним и тем же продуктам — к алюмокремневым гидратам каолинового ряда.

Кроме того, крайне характерно отношение между коэфициентами p и q: никогда не наблюдается, чтобы q было больше 2. Доказательством того, что группа A не входит в ядро соединения, служит то обстоятельство, что группа эта подвижна и может замещаться другими соединениями; при этом, основное соединение, составляющее ядро, не разрушается.

Все это указывает на то, что элементы группы A находятся в боковой цепи основного каолинового ядра. Так например, соединение: $2Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaCl$[1]), где $p = 2$, $q = 1$ и $A = NaCl$, может быть вы-

[1]) Содалит.

ражено следующей структурной формулой, передающей все вышеупомянутые особенности данных тел вообще, а содалита в частности:



Из этой формулы ясно видно отсутствие здесь NaCl как такового.

В состав алюмосиликатов каолинового строения (и их аналогов) и продуктов присоединения к ним входят почти все те элементы, которые входят вообще в состав сложных силикатов.

Классификация их может основываться с одной стороны на химическом составе того ядра, в боковой цепи которого расположены элементы группы А, с другой стороны, на характере самой группы А.

а) Наиболее распространены продукты присоединения к ядру $M_2Al_2Si_2O_8$. В этой группе мы имеем целый ряд очень важных минералов, например:

Группа нефелина:

$p\overset{I}{M}_2(Al, Fe, Cr)_2Si_2O_8 \cdot qA$
$p = 2, 3, 4, 5$ (может быть и больше)
$q = 1$

$M = Na$ (Ca, K)
$A = SiO_2$, NaCl, Na_2S, NaHS, Na_2CO_3, $CaCO_3$, Na_2SO_4 и т. д.

Группа эпидота:

$p\overset{II}{M}(Al, Fe, Cr)_2Si_2O_8 \cdot qA$
$p = 3$; $q = 1$

$\overset{II}{M} = Ca$, (Fe), (Mg), (Mn)
$A = Ca(OH)_2$
Fe
Mg

Группа гранатов:

$p\overset{II}{M}(Al, Fe, Cr)_2(Si, Ti)_2O_8 \cdot qA$; $\overset{II}{M} = Mg$, Ca, $\overset{II}{Fe}$, Mn

$p = 1$; $q = 1$; $A =$ ортосиликаты Ca, Mg, $\overset{II}{Fe}$, Mn.

Кроме этих трех групп минералов, имеются и другие, например, группа везувиана, пренита, кордиерита и т. д. Относящиеся сюда минералы играют крупную роль в истории земной коры. Для хлора, серы, углерода они являются одной из первичных форм соединений, выделяясь в связи с магматическими процессами.

Ядро их обычно содержит Na и Ca. Характерна бедность его K и Mg.

b) Среди продуктов присоединения к солям типа $\overset{I}{M_2}Al_2Si_4O_{12}$ мы имеем только одну распространенную группу — это группа берилла:

$$BeAl_2Si_4O_{12} \cdot 2A,$$

где $A = BeSiO_3$, Cs_2SiO_3, Li_2SiO_3, Na_2SiO_3, может быть, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$ и BeH_2SiO_4. Другие продукты присоединения к ядру группы лейцита почти неизвестны.

c) В столь же малом числе известны продукты присоединения к более богатому SiO_2 ядру $\overset{I}{M_2}Al_2Si_6O_{16}$.

Можно отметить лишь только одну группу скаполита:

$$3Na_2Al_2Si_6O_{16} \cdot NaCl,$$

которая, обычно, является в изоморфной смеси с $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$. Уже на этом примере мы видим, что, подобно солям, и продукты присоединения к разным ядрам способны давать изоморфные смеси.

§ 246. Среди наиболее изученных групп следующего подотдела производных алюмокремневых кислот каолинового строения — *диссоциационных систем* — очень важной является *группа цеолитов*. Цеолиты являются солями группы факелита, лейцита и полевых шпатов, в которых растворены, главным образом, элементы воды, т. е. общая формула этих тел будет:

$$p\overset{I}{M_2}Al_2Si_{2+n}O_{8+2n} \cdot mA',$$

где A' — подвижная составная часть (большею частью H_2O).

В числе цеолитов есть, однако, одна группа, в которой помимо соли каолинового строения находится и продукт присоединения к ней, т. е.

$$p\overset{I}{M_2}Al_2Si_{2+n}O_{8+2n} \cdot qA \cdot mA'.$$

Это *группа натролита*, возбуждающая, однако, споры в своем химическом составе и строении.

В диссоциационных системах мы имеем алюмосиликаты Na, K, NH_4, Ca, Ba, Sr, Cs, Li, богатые водой.

§ 247. Следующий подотдел алюмосиликатов — *слюды* — содержит довольно большое число наиболее обычных и в то же время чрезвычайно сложных по своему составу минералов. Слюды тесно примыкают к подотделу диссоциационных систем — они во многих случаях являются телами переменного состава и, нередко, несомненно, содержат цеолитную воду. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению слюд, их химический состав и химическая конституция до настоящего времени не могут считаться окончательно установленными.

Слюды, несомненно, содержат в своем составе каолиновое ядро, что вытекает как из химического их изучения, так и из положения их в природе — многие слюды образуются в результате метаморфизации *алюмосиликатов каолинового строения* (полевые шпаты, лейцит и др.) и, в свою очередь, сами *превращаются в каолин*. Ядро слюды,

каол. ядр. хос. изв. химич. изучения

имеющему каолиновое строение (мусковит), приписывали состав $(\overset{I}{H}\overset{I}{M})_2Al_2Si_2O_8$, где $\overset{I}{M} = K, Na$, т. е. считали его кислою солью каолиновой кислоты, в которой та или иная часть водорода замещена металлом. Однако пересчет большого числа наиболее достоверных анализов слюд, произведенный рядом авторов, показывает, что отношение в них OH : K всегда равно 2, что позволяет для мусковита дать общую эмпирическую формулу в виде $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$ или $(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$. В слюдах всегда содержатся две гидроксильных группы (OH), водород которых неспособен замещаться металлом (аналогично гидроксильным группам каолина, стоящим в боковой цепи). Поэтому, вряд ли возможно считать мусковит кислою солью каолиновой кислоты и можно предполагать, что гидроксильные группы (OH) обладают здесь какими-то иными химическими функциями. Как указывалось в Введении (§§ 63, 71 и 72), в этом случае можно предполагать наличие оксисоединения и считать мусковит производным оксиалюмокремневой кислоты каолинового строения.

Сложность состава и строения этих тел увеличивается еще вследствие того, что в них входят магнезиальные алюмосиликаты *иного, не каолинового строения,* — хлориты, изученные, как увидим ниже, недостаточно, почему их химический состав и конституция являются еще менее ясными. Неясен и характер соединений в слюдах мусковитовой и хлоритовой частиц — может быть, мы имеем здесь двойные соединения или их изоморфную смесь. Некоторые слюды представляют собою как бы переход к хлоритам.

Слюды в настоящее время довольно хорошо изучены рентгенометрически. На основании этих исследований им приписывается определенная кристаллохимическая структура и они все укладываются в довольно стройный ряд. Однако, эти структуры стоят в противоречии с наличием в слюдах каолинового ядра и части Al_2O_3 приходится приписывать функции основного окисла (две трети атомов Al занимают в структуре место, аналогичное месту атомов Mg в тальке). Поэтому, как указывалось в Введении (§ 44), правильность кристаллохимической структуры слюд возбуждает сомнение и требует проверки.

§ 248. Следующий подотдел алюмосиликатов — *хлориты* — содержит, вероятно, очень большое число различных минералов, причем минералы эти пользуются широким распространением в природе. Несмотря на наличие нескольких крупных и ценных работ, посвященных изучению хлоритов, изученность этого подотдела алюмосиликатов весьма недостаточна. В настоящее время мы не только не имеем сколько-нибудь определенного представления о химическом составе и химической конституции хлоритов, но, во многих случаях, оказываемся не в состоянии различать друг от друга отдельные минеральные виды этого подотдела алюмосиликатов, несмотря на значительное, повидимому, различие в их составе.

Можно считать несомненным, что *хлориты не имеют кольцевого каолинового строения* и химическая конституция их иная. Переходы от производных алюмокремневых гидратов каолинового строения в хлориты совершаются в исключительных условиях, при применении большой энер-

гии, и связаны с полным разрушением каолинового ядра. Так, мы никогда не наблюдаем перехода в них минералов группы лейцита, или полевых шпатов, или соответствующих продуктов присоединения, путем обычных процессов выветривания. Хлориты образуются лишь иногда из этих тел при сложных явлениях метаморфизма. *Хлориты не переходят в алюмокремневые гидраты каолинового строения и из них не образуются.*

Для некоторых хлоритов установлено, что они являются солями, производными комплексного ангидрида $pAl_2O_3 \cdot qSiO_2$, где $p = 1$, а $q = 3$ ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$), т. е. алюмокремневого ангидрида с *нечетным числом* SiO_2 в его частице. Может быть, в этом и заключается существенное отличие алюмосиликатов хлоритового строения от алюмосиликатов каолинового строения, в которых, как мы видели, число SiO_2 в частице всегда четное.

В хлоритах всегда содержится некоторое число гидроксильных групп (OH), водород которых не замещен металлом, почему их считали кислыми солями многоосновных алюмокремневых кислот; вероятнее, что здесь, как и в слюдах, мы имеем *оксисоединения*. Усложнение состава хлоритов выражается еще в том, что в некоторых случаях они содержат цеолитную воду и, может быть, иногда являются продуктами присоединения, включая в свой состав, аналогично алюмосиликатам каолинового строения, некоторые группы A. В состав хлоритов входят, главным образом, Mg, Fe, (Mn), тогда как *щелочи и кальций никогда не играют в них заметной роли* (в алюмосиликатах каолинового строения мы видели обратную картину). Очень часты примеси соответствующих феррисиликатов, иногда хромсиликатов и манганосиликатов. Хромсиликаты хлоритового строения, в отличие от хромсиликатов каолинового строения зеленого цвета, *имеют розовый цвет*. Очень характерно отношение к выветриванию железистых, богатых феррисиликатом, хлоритов — закись железа в них окисляется, и хлориты этого рода легко распадаются, давая гидраты окиси железа и производные опалов.

Химия этого подотдела алюмосиликатов оставляет открытыми очень много вопросов, на которые пока нельзя дать ответа.

§ 249. Химический характер *хлоритоидов* так же во многом неясен, как и характер хлоритов, и во многих случаях их, вероятно, путают друг с другом [1]). Хлоритоиды с химической точки зрения можно рассматривать, как соли *алюмокремневых ангидридов группы силлиманита* ($Al_3O_3 \cdot SiO_2$) и продукты присоединения к ним:

$$M^{II}(Al^{III}, Fe)_2SiO_6, \text{ где } M^{II} = Ca, Mg, Fe, Mn, H_2.$$

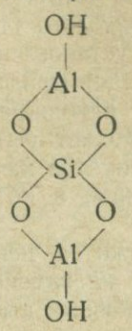
$$M(Al, Fe)_2SiO_6 rA; \; A = \text{алюминаты и ферраты.}$$

---

[1]) Большой запутанности этих соединений способствовали, между прочим, случайные роковые ошибки двух выдающихся исследователей — Чермака и Клерка, которые независимо друг от друга как исходные тела для исследования хлоритов, взяли не хлориты, а разные хлоритоиды. Очевидно, все выводы их покоились на ложном основании и только еще более затемнили для позднейших ученых истинную природу этих соединений. По внешнему виду хлориты и хлоритоиды очень сходны и отличать их на вид является иногда делом очень трудным, почти невозможным.

Структурные формулы этих тел резко отличаются от структурных формул солей каолинового строения.

Все последние заключают в себе каолиновое ядро кольцевого строения. Между тем в хлоритоидах никакого кольцевого строения не наблюдается и «хлоритоидное ядро» имеет совершенно другой вид:



Сложность химического характера хлоритоидов обусловлена большим процентным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3, в количествах, заставляющих допускать присутствие в боковой цепи алюминатов. Однако, необходимо указать, что эта группа тел химически изучена очень мало и их строение не может считаться установленным.

Наконец, необходимо указать, что известно небольшое число редких алюмосиликатов, в которых *весьма велико содержание* Al_2O_3. Эти алюмосиликаты, вероятно, нужно рассматривать, как производные алюмокремневых ангидридов $pAl_2O_3 \cdot qSiO_2$, где $p > q$.

Соли алюмокремневых кислот каолинового строения

Группа факелита

§ 250. Чистые представители солей $H_2Al_2Si_2O_8$ в природе не играют заметной роли. Соли калия — $K_2Al_2Si_2O_8$ и лития — $Li_2Al_2Si_2O_8$ являются очень редкими минералами (факелит и эйкриптит), образовавшимися в каких-то особых, неповторяющихся часто условиях. Соли кальция — $CaAl_2Si_2O_8$ (анортит) и может быть натрия — $Na_2Al_2Si_2O_8$ (карнегит), обычно, встречаются в изоморфной смеси со щелочными солями кислоты $H_2Al_2Si_6O_{16}$, образуя важную группу плагиоклазов, и потому их удобнее рассмотреть с солями этой кислоты — полевыми шпатами. Другие химические элементы не дают в природе солей этой кислоты или их соли являются исключительно в виде изоморфных подмесей в той же группе полевых шпатов (например, $BaAl_2Si_2O_8$, $SrAl_2Si_2O_8$ и т. д.).

Причина этого нам неясна, так как соли кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$ искусственно получаются чрезвычайно легко и очень характерны и своеобразны в своих свойствах. В то же время и продукты присоединения к ним очень обычны в природе.

Можно думать, что отсутствие или редкость их в чистом виде в природе обусловлены сложностью природных магм — главного источника средних солей алюмокремневых кислот. Соли $K_2Al_2Si_2O_8$ и $Na_2Al_2Si_2O_8$ искусственно образуются *при отсутствии избытка* SiO_2; поэтому они, вероятно, и не могут выделиться в кислых магмах. В магмах же основных и средних присутствие Ca, Mg и Fe вызывает образование силикатов, а не алюмосиликатов.

Необходимо здесь привести некоторые данные, полученные синтезом. Алюмосиликат калия известен в двух полиморфных разностях: α-$K_2Al_2Si_2O_8$ — кристаллизуется в ромбической системе и устойчив при температурах выше 1540° и β-$K_2Al_2Si_2O_8$ — кристаллизуется в гексагональной системе и устойчив при температурах ниже 1540°. Чрезвычайно своеобразна слабая способность его давать продукты присоединения. Опыты Лемберга и Вейберга показали, что при всех условиях, при которых натровая соль дает продукты присоединения, калиевая выпадает в чистом виде (например, при избытке K_2CO_3, KCl, KF и т. д.). И в природе, как мы увидим далее, продукты присоединения к ядру $K_2Al_2Si_2O_8$ известны лишь в изоморфной подмеси. При высокой температуре $K_2Al_2Si_2O_8$ разлагается на $K_2Al_2SiO_6$ и SiO_2 (опыты Вейберга).

Алюмосиликат натрия искусственно получен в трех полиморфных модификациях: гексагональная модификация $Na_2Al_2Si_2O_8$ устойчива при температурах ниже 1248°; при нагревании до 1248° она переходит в триклинную модификацию, которая при более низких температурах является метастабильной (получена Тугутом и позднее Боуеном); при охлаждении этой модификации до 62° Боуен и Грейг получили новую разность, кристаллизующуюся в кубической системе. Алюмосиликат натрия — $Na_2Al_2Si_2O_8$, в отличие от $K_2Al_2Si_2O_8$, чрезвычайно легко дает продукты присоединения типа $p(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot qA$; такого типа продукты присоединения очень легко получаются искусственно, а также известны и в природе, где они образуют важную группу нефелина. Алюмосиликат кальция $CaAl_2Si_2O_8$ также очень легко дает продукты присоединения; чистая соль этого состава кристаллизуется в триклинной системе и по физическим свойствам близка к щелочным солям кислоты $H_2Al_2Si_6O_{16}$.

Характерно, что $FeAl_2Si_2O_8$, $MgAl_2Si_2O_8$ и $MnAl_2Si_2O_8$ дают исключительно продукты присоединения, преимущественно в среде богатой SiO_2, образуясь сложными процессами, частью связанными с давлением, частью с пневматолизом. Только в этих условиях встречаются и соответствующие производные $H_2Fe_2Si_2O_8$, $H_2Cr_2Si_2O_8$ и т. д., неизвестные совсем для щелочных металлов.

Ф а к е л и т (к а л и о ф и л л и т) по составу близко отвечает теоретической формуле (содержит небольшое количество Na_2O и CaO). Легко разлагается HCl с выделением студенистого кремнезема. Кристаллизуется в гексагональной системе и образует кристаллы, имеющие вид тонких игл. Обыкновенно бесцветен, прозрачен и обладает стеклянным блеском. Спайность по (0001); тв. 6; уд. вес 2,63.

Минерал очень редкий. Известен на Монте-Сомма в породе, состоящей из авгита и слюды, и реже в сером зернистом известняке.

Эйкриптит встречен лишь в виде микроскопических кристаллов в Браншвилле в Коннектитуте совместно с альбитом, с которым он образует сплошную массу, возникшую в результате изменения сподумена. Полностью разлагается HCl с выделением студенистого кремнезема. Кристаллизуется в гексагональной системе. Тв. 5—6; уд. вес 2,67.

Группа лейцита

§ 251. Минералы группы лейцита с химической точки зрения можно рассматривать, как производные пирофиллита, т. е. кислоты.

$$H_2Al_2Si_4O_{12}.$$

Общая их химическая формула будет:

$$\overset{I}{M}_2(Al, Fe)_2Si_4O_{12},$$

где M = K, Na, Li, (Ca), (Cs, Rb).

Они играют видную роль в истории Li и K в земной коре. В меньшем количестве наблюдается в них Na, Cs, Rb, Ca, Mg, Mn, Fe, Cr.

В состав группы входят следующие минералы:

Лейцит — $K_2Al_2Si_4O_{12}$ (растворитель)
Жадеит — $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ »
Эгирин — $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ »
Сподумен — $Li_2Al_2Si_4O_{12}$ »

Группа эта с химической точки зрения очень проста. В природе, обыкновенно, наблюдаются изоморфные смеси нескольких аналогичных соединений. Так, лейциты заключают Ca, Na, в сподуменах находят Na, K и Ca, в эгиринах Ca и т. д. Количество этих примесей бо́льшею частью невелико, но все же можно различать кальциевые и натровые лейциты, натровые сподумены и т. д.

Для эгирина и жадеита характерна способность давать изоморфные смеси с метасиликатами Mg, Fe, (Ca), (Na), главным образом, с авгитами (эгиринавгит). Кристаллическая сетка этих минералов близка к сетке пироксенов.

В таблице 24 приводятся крайние числа анализов этих минералов.

Таблица 24

	Лейцит	Жадеит	Эгирин	Сподумен
SiO_2	54,5—57,8	50,8—59,8	49,5—53,8	61,9—64,4
TiO_2	—	0—0,3	0— 1,2	—
Al_2O_3	22,1—25,1	19,1—27,1	0,8— 3,9	23,4—29,8
Fe_2O_3	0— 0,7	0,2— 6,4	22,2—32,1	0— 2,5
Cr_2O_3	—	0— 0,1	—	0—0,18
CaO	0— 1,8	0,4— 5,1	0— 5,9	0— 1,0
MgO	—	0— 3,2	0— 1,5	0— 0,2
FeO	—	0,3— 1,9	0,8— 5,2	0— 1,1
MnO	—	—	0,1— 1,5	0— 0,6
Li_2O	—	—	—	3,8— 7,6
Na_2O	0,3— 6,4	11,4—15,6	9,5—13,6	0,3— 1,8
K_2O	12,5—21,1	0—1,1	0— 0,5	0— 1,4
H_2O	0— 2,1	0—2,3	0— 0,6	0— 0,5

§ 252. Лейцит. *Наибольшее значение из всех вышеуказанных минералов принадлежит лейциту.* Он гораздо более распространен, чем остальные минералы этой группы. Некоторые горные породы («лейцитовые») на 30—40% состоят из лейцита.

Искусственный алюмосиликат калия $K_2Al_2Si_4O_{12}$ известен в двух полиморфных разностях: α-$K_2Al_2Si_4O_{12}$ — кристаллизуется в кубической системе и устойчив при температурах выше 629°; β-$K_2Al_2Si_4O_{12}$ — устойчив при температурах ниже 620° и кристаллизуется в какой-то из двуосных систем, повидимому, в ромбической.

Природный лейцит, обыкновенно, встречается в виде прекрасно образованных отдельных полиэдров, внешне довольно точно отвечающих форме трапецоэдра (211) кубической системы (рис. 24), развитых со всех сторон, что стоит в тесной связи с условиями его генезиса (одна из первых генераций при застывании магмы — отсюда свободное развитие граней). Сростки полиэдров или зернистые их агрегаты встречаются сравнительно редко.

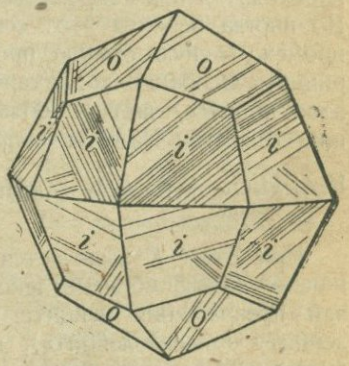


Рис. 24.

Однако, исследования показали, что трапецоэдры лейцита при обыкновенной температуре не представляют собою формы, которую действительно можно было бы отнести к полногранному классу кубической системы. Гранные углы их не вполне соответствуют углам трапецоэдра (211) кубической системы; они действуют на поляризованный свет и в действительности состоят из полисинтетических двойниковых пластинок (ромбической (?) системы; система штрихов, ясно выраженная на гранях полиэдров лейцита, является прямым следствием полисинтетического двойникового сложения. При нагревании кристаллов лейцита до 630° двойниковое строение их исчезает, кристаллы уже не действуют на поляризованный свет, они изотропны — мы имеем перед собою тело кубической системы. При охлаждении совершается обратный процесс — кристаллы становятся двоякопреломляющими, твердое вещество снова приобретает полисинтетическое двойниковое строение. Все это совершенно определенно показывает, что при выделении из магмы при температуре выше 630° образуется α-лейцит, кристаллизующийся в трапецоэдрах кубической системы; при охлаждении (ниже 620°) α-лейцит превращается в β-лейцит и однородный монокристалл α-лейцита превращается в полисинтетический двойник, сложенный из массы неделимых ромбического β-лейцита. Иными словами, в трапецоэдре лейцита мы имеем псевдоморфозу β-лейцита по α-лейциту.

Цвет лейцита серовато-белый или пепельно-серый, реже желтовато- и красновато-белый. Блеск стеклянный, в изломе жирный. Тв. 5,5—6; уд. вес 2,45—2,50; полупрозрачен или просвечивает в краях; $Ng = 1{,}509$; $Np = 1{,}508$; $Ng - Np = 0{,}001$.

Лейцит является *характерным магматическим минералом* и встре-

чается очень часто в *основных и средних вулканических породах*, образовавшихся в третичный период или в таких, образование которых относится уже к современной эпохе; в этих породах нередко образуются шлиры, состоящие почти сплошь из лейцита. Обыкновенно, магмы (лавы), бедные Si и богатые K, выделяют всегда K в форме лейцита, причем лейцит совместно с кварцем не встречается (лейцитовый базальт, лейцитовый фонолит, лейцитовый трахит, лейцитовый сиенит и др.).

Лейцит — *минерал неустойчивый* и быстро подвергается процессам изменения. Этому способствует то обстоятельство, что при переходе кристаллов лейцита из кубической системы в ромбическую (при охлаждении лав) меняются их удельные объемы. В силу этого, кубические кристаллы — сростки лейцита — обыкновенно бывают покрыты трещинами, что, конечно, еще больше способствует процессам изменения. В поверхностной зоне земной коры лейцит, в конечном итоге, переходит в алюмокремневые гидраты каолинового строения (каолин). Но иногда переход этот совершается постепенно и можно наблюдать промежуточную стадию процесса — переход лейцита в мусковит (серицит). Особенно характерен переход лейцита в цеолиты (анальцим); этот процесс, часто в больших масштабах, идет в почвах, содержащих лейцит и Na-соли, например:

$$\underset{\text{лейцит}}{K_2Al_2Si_4O_{12}} + Na_2CO_3 + mH_2O \rightarrow \underset{\text{анальцим}}{Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O} + K_2CO_3$$

При этом *K* выделяется в легко усвояемой для растений форме, почему почвы, богатые лейцитом, бывают плодородны. Известны случаи превращения лейцита в ортоклаз. Нередки псевдоморфозы по лейциту («псевдолейцит»), выполненные ортоклазом, серицитом, альбитом и нефелином в разных комбинациях и в разных соотношениях.

§ 253. Жадеит по своим кристаллическим свойствам весьма близок к пироксенам, к которым его многие и причисляют (частица $Na_2Al_2Si_4O_{12}$, как мы видели, весьма часто входит, как изоморфная подмесь, в пироксены — гр. AL′).

В отдельных кристаллах жадеит не известен; он образует, обыкновенно, плотные массы тонковолокнистого строения, весьма вязкие и обнаруживающие занозистый излом (по внешнему виду напоминает нефрит). Микроскопические исследования показывают, что он кристаллизуется в моноклинной системе и обладает спайностью по двум направлениям с углом около 87°, вероятно, по (110). Цвет жадеита от яблочно- до изумрудно-зеленого, иногда голубовато-зеленый и зеленовато-белый. Тв. 6,5—7; уд. вес 3,2—3,4; просвечивает; блеск слабый стеклянный, иногда перламутровый; Ng — 1,667; Nm — 1,659; Np — 1,655; $Ng—Np$=0,012; угол погасания cNg = 30—35°; $2V$ до +72°.

Генезис жадеита тесно связан с процессами, *идущими в метаморфических породах*; он известен среди кристаллически-слоистых пород, образовавшихся под влиянием регионального метаморфизма, и на контактах (аналогично нефриту, с которым он вместе иногда и наблюдается). Коренные месторождения жадеита немногочисленны; он известен в Альпах близ Нейенбургского озера, на восточной окраине

Памира — на реке Тунге, притоке Аркем-дарьи, и в Бирме; в виде валунов он встречается чаще.

Жадеит, подобно нефриту, благодаря своей вязкости и твердости, служил доисторическому человеку каменного века материалом для орудий охоты и домашнего обихода.

§ 254. Эгирин является феррисиликатом — аналогом жадеита и, подобно ему, по своим кристаллическим свойствам, близок к минералам группы пироксена, куда его многие и относят. Частица $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ также весьма часто входит, как изоморфная подмесь, в пироксены и амфиболы. Наблюдается постепенный переход от диопсида к эгирину и получается изоморфный ряд диопсид-эгирин, члены которого имеют постепенно меняющиеся свойства (эгирин-авгиты).

Эгирин кристаллизуется в моноклинной системе и образует вытянутые, столбчатые или игольчатые, по оси Z, кристаллы, иногда богатые простыми формами (их известно до 30), причем преобладающим развитием пользуются грани (100), (110) и (010). Подобно пироксенам, эгирин дает иногда двойники по (100); спайность у него по (110) с углом около 87°; иногда отдельность по (001). Часто образует шестоватые и лучистые агрегаты. Цвет зеленовато-черный до луково-зеленого; разновидность эгирина — акмит имеет бурый цвет. Черта светлозеленая; блеск стеклянный; тв. 5,5—6; уд. вес 3,4—3,6; Ng от 1,813 до 1,820; Np от 1,763 до 1,777; $Ng - Np$ до 0,050; угол погасания $cNg = 85—90°$; $2V = —62°$. Всегда наблюдается отчетливый плеохроизм.

Эгирин является по преимуществу *магматическим минералом* и входит в состав различных щелочных изверженных пород (как интрузивных, так и эффузивных), богатых Na и Fe (нефелиновые сиениты, эгириновый гранит, эгириновый трахит и др.). Очень часто эгирин выделяется в *пегматитовых отщеплениях щелочной магмы,* образуя крупные кристаллы и значительные скопления (ю. Норвегия, Гренландия, Хибины, Вишневые горы на Урале и пр.); он образуется в разные фазы пегматитового процесса и может давать в этого типа месторождениях несколько генераций. Иногда эгирин образуется *на контактах* щелочных магм с окружающими породами. Кроме того, он встречается изредка в *кристаллически-слоистых* горных породах (эгириновые сланцы, эгирино-нефелиновый гнейс и др.).

Эгирин, изменяясь в поверхностной зоне земной коры под влиянием процессов выветривания, дает в конце концов лимонит и SiO_2. Однако, имеются указания на переход его в своеобразные продукты присоединения к силикатам, например в Гренландии он переходит в ильваит. Неясно, является ли этот переход метаморфическим процессом (что вероятнее), или процессом выветривания.

§ 255. Сподумен, по своим кристаллическим свойствам, подобно эгирину, очень близок к пироксенам. Он кристаллизуется в моноклинной системе и встречается в ясно образованных и иногда весьма крупных кристаллах (до нескольких метров длины при 1—2 *м* в диаметре), вытянутых по оси Z и уплощенных по (100). На кристаллах сподумена известно более 30 простых форм; из них наибольшим развитием пользуются обычно грани (100), (110) и (111). Иногда

встречаются двойники по (100). Спайность по (110) с углом около 87°; иногда отдельность по (100). Цвет зеленовато-белый, яблочно-зеленый и светлый зеленовато-серый; разности изумрудно-зеленого цвета (от присутствия Cr_2O_3) дают название гидденита; кунцитом называют розовый или лиловый сподумен (содержит редкие земли). Блеск стеклянный, тв. 6,5—6; уд. вес 3,1—3,2; Ng—1,677; Np—1,651; $Ng - Np = 0{,}026$; угол погасания $cNg = 24—26°$; $2V = +(54—60°)$.

Сподумен встречается *в гранитных пегматитах,* для которых является характерным типоморфным минералом. Образование его приурочено к концу пневматолитического этапа формирования пегматитовых жил (фазы F и G по Ферсману) на границе этапа гидротермального, хотя возможно, что выделение его частично начинается и несколько ранее. Иногда он скопляется в контактовой зоне пегматитовых жил, где его образование может быть связано с процессами гидротермального замещения. Весьма характерен парагенезис сподумена — вместе с ним в пегматитовых жилах встречаются: кварц (с которым он дает иногда пегматитовые структуры), полихромный турмалин, светлые слюды (очень часто литиевые — лепидолит), топаз, берилл, касситерит, альбит и др. Пегматитовые жилы, содержащие сподумен, известны в Дакоте (оловянный рудник Этта), в окр. Дублина в Шотландии, в Восточном Забайкалье близ дер. Завитой, в Туркестанском хребте и др.

В более *холодные фазы гидротермального этапа* сподумен изменяется и превращается в сложный комплекс альбита, эйкриптита и мусковита. В дальнейшем сподумен превращается в слюды, цеолиты и алюмокремневые гидраты каолинового строения.

Сподумен имеет практическое значение, так как, вместе с литиевой слюдой, служит главным материалом для добычи Li. Некоторые его разности (гидденит и кунцит) являются драгоценными камнями.

Группа полевых шпатов

Группа полевых шпатов является самой важной и самой распространенной из всех силикатов. Она составляет по весу, примерно, около половины всей массы земной коры. Минералы этой группы входят в состав большинства изверженных, многих метаморфических и некоторых осадочных горных пород [1]).

§ 256. Химический состав и классификация членов группы. С химической точки зрения минералы этой группы являются производными двух алюмокремневых кислот. С одной стороны, это соли кислоты, теоретическая формула которой:

$$H_2Al_2Si_6O_{16}.$$

Сюда принадлежат соли K и Na, реже, в виде небольших примесей, соли Li, Rb, Cs, Tl. С другой стороны, мы встречаемся в этой группе тел с солями каолиновой кислоты:

$$H_2Al_2Si_2O_8.$$

[1]) По Кларку полевые шпаты составляют 59,5% изверженных пород, 30% кристаллических сланцев и 11,5% пород осадочных.

Сюда относятся, главным образом, соли Ca, реже Ba и Sr (быть может иногда Na).

Некоторые из приведенных элементов, например, K, Ba, Rb, сосредоточены в земной коре в значительной мере в телах этой группы.

Соли указанных выше кислот обладают в природе высокоразвитой способностью давать друг с другом разнообразные изоморфные смеси. В силу этого общая химическая формула полевых шпатов может быть представлена в следующем виде:

$$p\overset{I}{M}_2Al_2Si_6O_{16}\cdot q\overset{II}{M}Al_2Si_2O_8,$$

где

$$\overset{I}{M} = K,\ Na,\ (Li, Rb),\ [(Cs, Tl)] \text{ и } \overset{II}{M} = Ca,\ Ba,\ (Sr).$$

Коэфициент p или q в некоторых случаях бывает равным нулю.

Чрезвычайно характерно, что Fe и Mg в состав полевых шпатов, обычно, не входят [1]). Однако, искусственно получены Mg, Fe, Zn и Pb — полевые шпаты. Небольшие количества MgO и FeO, устанавливаемые иногда при анализах в полевых шпатах, связаны, повидимому, с наличием в них случайных механических подмесей соответствующих соединений. Несколько различный характер имеет Fe_2O_3, наблюдаемый иногда в полевых шпатах в небольшом количестве (до 0,8%). Присутствие Fe_2O_3 в одних случаях указывает на примесь соответствующих феррисиликатов; в других случаях, например в так называемых «солнечных камнях» (ортоклаз, микроклин, олигоклаз), это явление обусловлено, повидимому, наличием тонких включений гематита (пойкилитические вростки).

Вашингтон и Райт (1910 г.) указали еще на одно усложнение в составе полевых шпатов, которое, вероятно, необходимо ввести для того, чтобы объяснить наблюдаемый иногда в них недостаток SiO_2. Приходится допустить для некоторых известково-натровых полевых шпатов примесь $Na_2Al_2Si_2O_8$, наряду с $Na_2Al_2Si_6O_{16}$. Этот более бедный кремнеземом алюмосиликат натрия, являющийся производным алюмокремневой кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$, они назвали к а р н е г и т о м.

Состав полевых шпатов легче всего было бы объяснить, исходя из представления о них, как об изоморфных смесях. Однако, теория изоморфных смесей не охватывает целиком всех случаев полевых шпатов и требует некоторых дополнений. Теория строения полевых шпатов, как изоморфных смесей, впервые была высказана в 30-х годах XIX столетия немецким ученым Гесселем; но она не была понята современниками и вновь, независимо от Гесселя, открыта в 1853 г. Стерри Гентом. И, наконец, еще раз, независимо от них, она была установлена Чермаком (в 1864 г.).

Полевые шпаты по их химическому составу можно разбить на три подгруппы:

I подгруппа — K -Na полевых шпатов,
II подгруппа — Ca-Na полевых шпатов,
III подгруппа — K -Ba полевых шпатов,

---

[1]) Они входят, главным образом, в состав авгитов, роговых обманок, оливинов и других силикатов.

Кали-натровые полевые шпаты

§ 257. K-Na полевые шпаты являются солями кислоты $H_2Al_2Si_6O_{16}$. Среди минералов этой подгруппы соединение состава $K_2Al_2Si_6O_{16}$ имеет преобладающее значение и полевые шпаты эти являются *по преимуществу калиевыми полевыми шпатами*. Однако, почти всегда в них содержится в бо́льшем или меньшем количестве натровая частица состава $Na_2Al_2Si_6O_{16}$. Вопрос о взаимоотношении калиевой и натровой частиц в этих полевых шпатах до сих пор не является вполне ясным. Существует мнение, что калинатровые полевые шпаты представляют собою изоморфные смеси соединений $K_2Al_2Si_6O_{16}$ и $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, однако смесимость этих компонентов ограничена и они не дают одного непрерывного ряда изоморфных смесей, а образуют несколько (два, а может быть, и более) прерывных ряда. При этом считают, что изоморфные смеси с содержанием $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ более 30% при температурах ниже 900° неустойчивы и распадаются на отдельные компоненты, причем образуются физические смеси, называемые пертитовыми срастаниями. Учитывая, что натрий и калий при обычных температурах не являются элементами одного изоморфного ряда (радиус иона Na = 0,98Å, K = 1,33Å) и, обычно, не замещают друг друга в соединениях, что калинатровые полевые шпаты не обнаруживают отчетливой аддитивности свойств в зависимости от содержания в них натрового и калиевого компонентов, что смесимость этих компонентов ограничена и мы не имеем одного непрерывного ряда таких изоморфных смесей, — можно сомневаться в изоморфизме $K_2Al_2Si_6O_{16}$ и $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ и рассматривать K-Na полевые шпаты, как твердые растворы. Однако, и взаимная растворимость натрового и калиевого полевых шпатов в обычных условиях оказывается ограниченной — такой твердый раствор, устойчивый при температурах выше 900° для любого соотношения компонентов, при более низких температурах частично распадается с выделением натрового компонента в виде пертитовых вростков альбита. Следует указать, что альбит пертитовых вростков отвечает, примерно, плагиоклазу № 4—5, следовательно, в составе K-Na полевых шпатов всегда присутствует небольшое количество CaO в виде анортитовой молекулы.

В зависимости от состава, кристаллического строения и отчасти от условий образования, все калинатровые полевые шпаты обычно подразделяют на три ряда:

1) ряд санидина,
2) ряд ортоклаза,
3) ряд микроклина.

1. К первому ряду относят санидин и натровый санидин; оба они кристаллизуются в моноклинной системе и богаты натровым компонентом (в санидине натровой частицы до 25%, в натровом санидине до 75%). Минералы эти характерны для новейших эффузивных пород и образуются при высоких температурах (выше 900°), когда растворимость $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ и $K_2Al_2Si_6O_{16}$ неограничена. Однородный при высоких температурах, калинатровый полевой шпат, при

быстром охлаждении магмы, что мы имеем при образовании эффузивных пород, подвергается как бы «закалке» и потому не распадается на отдельные компоненты. Поэтому санидин и натровый санидин, образовавшиеся в таких условиях, представляют собою *гомогенные калинатровые полевые шпаты* состава $(K, Na)_2Al_2Si_6O_{16}$.

2. Ко второму ряду относят ортоклаз и натровый ортоклаз. Это, по преимуществу, калиевые полевые шпаты, кристаллизующиеся в моноклинной системе; состав их колеблется от почти чистого $K_2Al_2Si_6O_{16}$ до разности с содержанием $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ до 30%. Оба они устойчивы при температурах ниже 900°.

3. К третьему ряду относят микроклин, являющийся специфически калиевым полевым шпатом и анортоклаз, более богатый натрием (до 75% $Na_2Al_2Si_6O_{16}$). Минералы этого ряда кристаллизуются в триклинной системе. Оба они образуются и устойчивы при температурах ниже 900°. В микроклине химические анализы обычно устанавливают довольно значительное содержание Na_2O (до 25% $Na_2Al_2Si_6O_{16}$). Однако микроскопическое изучение микроклинов показывает, что только незначительное количество $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ (около 7—9%) находится в твердом растворе; остальное количество натрового компонента, в результате распада бо́льшей части твердого раствора, выделилось в виде альбита, образующего закономерные прорастания микроклина, называемые пертитами.

Рентгенометрические исследования показывают (опыты Коцу и Зуцуки 1921 г.), что и кажущийся гомогенным K-Na полевой шпат дает две различных решетки, и только после длительного нагревания выше 900° и быстрого охлаждения рентгенограммы показывают одну решетку.

Необходимо отметить, что некоторые исследователи не выделяют ортоклаз в самостоятельный минеральный вид. Они возражают против существования для $K_2Al_2Si_6O_{16}$ (кроме санидина) двух полиморфных разностей — моноклинной (ортоклаз) и триклинной (микроклин). По их мнению, ортоклаз представляет собою тонко сдвойникованный микроклин; повышение симметрии у ортоклаза является следствием двойникования. Подтверждением этого взгляда являются данные рентгенометрического анализа — рентгенограммы ортоклаза и микроклина полностью совпадают (Гаддинг 1921 г.).

Известково-натровые полевые шпаты (плагиоклазы)

§ 258. Известково-натровые полевые шпаты представляют собою один непрерывный изоморфный ряд $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ — $CaAl_2Si_2O_8$. В этом ряду известны все переходы от чистого $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, называемого альбитом (Ab), до чистого $CaAl_2Si_2O_8$, называемого анортитом (An). Поэтому, общая химическая формула для известково-натровых полевых шпатов может быть представлена в следующем виде:

$$pNa_2Al_2Si_6O_{16} \cdot qCaAl_2Si_2O_8$$

или

$$p\mathrm{Ab} \cdot q\mathrm{An}.$$

Изоморфизм альбита и анортита и образование ими непрерывного изоморфного ряда известково-натровых плагиоклазов был установлен

венским профессором Густавом Чермаком в 1864 г. на основании аддитивности свойств (удельного веса) минералов этого ряда. Теория химического строения известково-натровых плагиоклазов, предложенная Чермаком, встретила вначале многочисленные возражения и вызвала длительную полемику по этому вопросу. Большой ряд работ, выполненных в связи с этим, полностью подтвердил теорию Чермака и *в настоящее время изоморфизм* Ca-Na *полевых шпатов не вызывает сомнений.*

Весь плагиоклазовый ряд, обычно, делят на шесть участков, границы которых не вполне совпадают у различных авторов, но названия их во всех случаях одни и те же. Наиболее общепринятым является следующее подразделение плагиоклазов: альбит, олигоклаз, андезин, лабрадор, битовнит, анортит.

Проф. Е. С. Федоров предложил иную классификацию Ca-Na плагиоклазов: каждый член изоморфного ряда он условно обозначает номером (№), который соответствует процентному содержанию в плагиоклазе анортитовой молекулы (An). Так например, плагиоклаз № 50 представляет собою изоморфную смесь из 50% альбита и 50% анортита.

Границы участков, на которые делят изоморфный ряд Ab — An в связи с их наименованиями, и сопоставление этих участков с классификацией, предложенной Е. С. Федоровым, даны в таблице 25.

Таблица 25

Наименование	Пределы колебаний в молекулярном составе	Пределы колебаний в процентном содержании An молекулы
Альбит	от Ab до Ab_9An_1	от № 0 (чистый Ab) до № 10
Олигоклаз . . .	„ Ab_9An_1 „ Ab_7An_3	„ № 10 „ № 30
Андезин	„ Ab_7An_3 „ Ab_1An_1	„ № 30 „ № 50
Лабрадор . . .	„ Ab_1An_1 „ Ab_3An_7	„ № 50 „ № 70
Битовнит . . .	„ Ab_3An_7 „ Ab_1An_9	„ № 70 „ № 90
Анортит	„ Ab_1An_9 „ An	„ № 90 „ № 100 чистый An

В таблице 26 приводится теоретический химический состав некоторых представителей этого изоморфного ряда и их удельный вес.

Таблица 26

	Ab (№ 0)	Ab_3An_1 (№ 25)	Ab_1An_1 (№ 50)	Ab_1An_3 (№ 75)	An (№ 100)
SiO_2	68,81	62,43	56,05	49,66	43,28
Al_2O_3	19,40	23,70	28,01	32,31	36,62
CaO	—	5,03	10,05	15,08	20,10
Na_2O	11,79	8,84	5,89	2,95	—
Уд. вес	2,624	2,643	2,669	2,705	2,758

Как видно из таблицы 26, количество SiO_2, по мере повышения в содержании плагиоклаза анортитовой молекулы, убывает. Поэтому весь изоморфный ряд по степени кислотности можно разбить примерно на три части: *кислые, средние и основные плагиоклазы*. К кислым плагиоклазам относят изоморфные смеси с содержанием An, примерно от 0 до 30%, к средним — от 30 до 60% и к основным — от 60 до 100%.

Необходимо отметить, что в составе Ca-Na плагиоклазов почти всегда присутствует $K_2Al_2Si_6O_{16}$, частью в виде твердого раствора (до 7%), частью в форме антипертитовых вростков (см. ниже). Наряду с этим плагиоклазы нередко заключают небольшую примесь соответствующих Ba и Sr соединений.

Чрезвычайно характерно отношение известково-натровых плагиоклазов к кислотам. В то время как альбит является почти нерастворимым в кислотах (10% HCl на него почти совершенно не действует), анортит очень легко разлагается ими. При действии кислот на изоморфные смеси Ab — An, последние разлагаются тем легче, чем большее в них содержание анортитовой молекулы. При этом если обрабатывать смеси 10% HCl, анортитовая молекула разлагается и извлекается из смеси, тогда как альбитовая частица остается более или менее устойчивой и ею обогащается оставшаяся нерастворенной часть плагиоклаза.

Все известково-натровые плагиоклазы кристаллизуются в триклинной системе.

Кали-бариевые полевые шпаты (гиалофаны)

§ 259. Подгруппа K-Ba полевых шпатов является очень редкой и значение ее, по сравнению с другими полевыми шпатами, совершенно ничтожно. Минералы этой подгруппы обычно считают изоморфными смесями $K_2Al_2Si_6O_{16}$ и $BaAl_2Si_2O_8$, почему общую формулу их можно представить в следующем виде:

$$pK_2Al_2Si_6O_{16} \cdot qBaAl_2Si_2O_8,$$

где:

$K_2Al_2Si_6O_{16}$ — ортоклазовая молекула (Or) и

$BaAl_2Si_2O_8$ — цельзиановая молекула (Ce).

В зависимости от содержания в смеси бариевого компонента, весь ряд условно делят на три участка:

Бариевый ортоклаз — от Or до $Or_{75}Ce_{25}$
Гиалофан — от $Or_{75}Ce_{25}$ до $Or_{25}Ce_{75}$
Цельзиан — от $Or_{25}Ce_{75}$ до Ce,

но в природе известны лишь представители первой трети изоморфного ряда, а именно: от Or до $Or_{65}Ce_{35}$ и почти чистый цельзиан.

Минералы этой подгруппы, за исключением цельзиана, кристаллизуются в моноклинной системе и по своим свойствам близки к ортоклазу. Цельзиан кристаллизуется в триклинной системе.

§ 260. Физические смеси. В группе полевых шпатов весьма обычны физические смеси, среди которых наиболее характерными являются:

1) зонарные структуры;

2) пертитовые структуры.

1. Зонарная структура, как и вообще все физические смеси (в отличие от смесей механических), является результатом вполне закономерного химического процесса и связана для полевых шпатов со сложными процессами застывания магмы. Зонарная структура *весьма обычна для плагиоклазов* и стоит в тесной связи с явлениями изоморфизма. Причины, обусловливающие образование зонарных структур, заключаются в том, что кристаллы одного химического соединения продолжают расти в растворе другого вещества, изоморфного с ним. Структура эта, обычно, не видна простым глазом и устанавливается лишь микроскопически. При рассматривании в шлифе однородный на вид кристалл оказывается состоящим из тончайших оболочек (зон), облекающих друг друга со всех сторон, причем каждая зона представляет различную по химическому составу изоморфную смесь. Изменение в химическом составе оболочек, впервые установленное Торнебомом, идет постепенно от внутренних зон к наружным, причем внутренние зоны сложены, обычно, более основным плагиоклазом, по сравнению с зонами поверхностными.

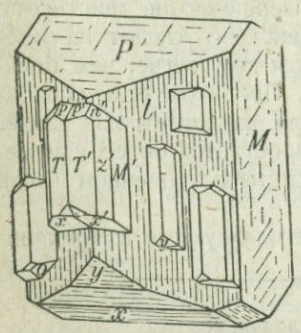


Рис. 25.

2. Пертитовые структуры. Калиевые полевые шпаты (ортоклаз и микроклин при высоких температурах (выше 900°), как указано выше, могут растворять большое количество натровой частицы. При понижении температуры происходит распад этих твердых растворов, в результате которого возникают, широко распространенные в группе полевых шпатов, своеобразные закономерные прорастания ортоклаза или микроклина альбитом, называемые *пертитами* (рис. 25). Прорастания альбита К-полевым шпатом называются *антипертитами*. Оба, срастающиеся между собою, полевые шпаты *ориентированы закономерно* относительно друг друга — грани их (010) и оси призматической зоны (Z) совпадают.

Размеры одного из компонентов подобной физической смеси оказываются, обычно, микроскопически мелкими, т. е. обычно, мы имеем дело с *микропертитовой* структурой. По мере уменьшения размера пертитовых вростков, они могут стать на границе нашего видения [1]) и мы не сможем различать их ни при каких увеличениях микроскопа — *криптопертитовые* структуры. Криптопертиты, состоящие из таких тончайших неделимых, в пределе ничем не будут отличаться от твердых растворов.

[1]) Известно, что кристаллы могут достигать размеров долей длины световой волны.

Опыты, произведенные над пертитами, показали, что при высоких температурах (около 1000°) они вновь превращаются в однородный твердый раствор $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ и $K_2Al_2Si_6O_{16}$. Рентгенометрическое изучение криптопертита с о-ва Цейлона (опыты Коцу и Зуцуки 1921 г.) показало наличие в нем двух различных кристаллохимических решеток [1]); после продолжительного нагревания при высокой температуре (до 1180°) и быстрого охлаждения была получена одна, общая для всего кристалла, кристаллохимическая решетка.

Эти опыты свидетельствуют, с одной стороны, что полевые шпаты, кажущиеся однородными, в действительности могут являться криптопертитами, т. е. физическими смесями; с другой стороны, они указывают на полную однородность полевых шпатов, прокаленных при высокой температуре и подвергшихся закалке путем быстрого охлаждения.

Относительные количества компонентов в такого рода физических смесях непостоянны и колеблются в очень широких пределах. Здесь мы имеем все переходы от пертитов к антипертитам.

Среди K-Na полевых шпатов можно наблюдать *различные типы пертитовых структур* [2]), из которых наиболее обычными и характерными являются следующие: *волокнистый жилковый* и *пятнистый пертиты* [3]). Структура «волокнистого» пертита не видна простым глазом и устанавливается лишь микроскопически. При рассматривании шлифа однородный на вид полевой шпат оказывается состоящим из двух компонентов — микроклина и альбита. Последний образует систему тончайших волокон, залегающих в плоскости (010) микроклина и ориентированных под некоторым углом к спайности его по (001). Содержание альбита в этом типе пертита бывает довольно высоким и достигает иногда 30% общего количества полевого шпата.

Структура «жилковых» и «пятнистых» пертитов иногда отчетливо наблюдается в лупу, а, в редких случаях, даже и невооруженным глазом. Как показывает самое название, пертитовые вростки, в случае жилкового пертита, имеют форму пластин и в разрезе представляются в виде жилок или полосок, ориентированных параллельно (100), либо (110) микроклина. В так называемых пятнистых пертитах вростки имеют совершенно неправильную форму и подметить какую-либо закономерность в их ориентировке относительно микроклина не удается. Содержание пертитовых вростков здесь весьма непостоянно и достигает иногда 40% и более от общего количества полевого шпата. На рис. 26 дана микроструктура жилкового пертита в разрезе по (010).

Отмеченные типы пертитовых структур различаются между собою не только морфологически, *они резко различны и по генезису*. Волокнистые пертиты образовались в результате *распада* гомогенного при высоких температурах K-Na полевого шпата при медленном его охлаждении; при этом, бо́льшая часть $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ обособилась в виде

---

[1]) Из которых одна отвечала ортоклазу, другая — альбиту.

[2]) Особенно отчетливо это явление выражено в полевых шпатах гранитных пегматитов (южная Норвегия, северная Карелия и др.).

[3]) В основу такого подразделения, как это будет видно из дальнейшего, положены *не исключительно* морфологические признаки.

пертитовых вростков альбита, и только небольшая часть (около 9%) осталась в твердом растворе в калиевом полевом шпате [1]).

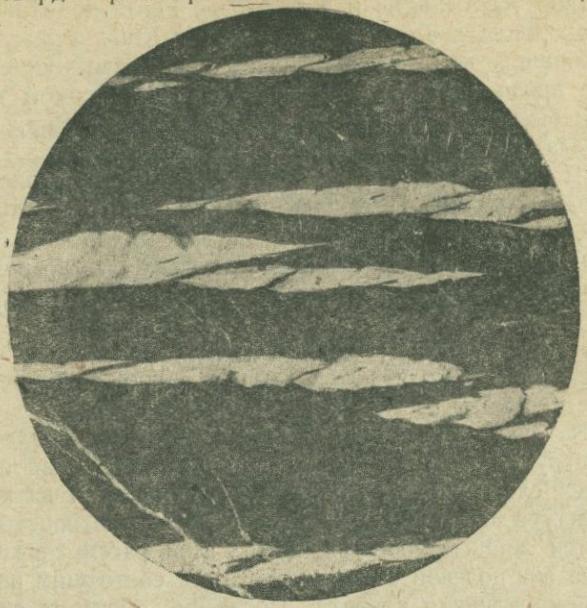


Рис. 26.

Жилковые и пятнистые пертиты являются *пертитами замещения;* они образовались под влиянием остаточных растворов, проникших по капиллярным трещинам полевого шпата; эти растворы разъедают калиевый полевой шпат и частично замещают его натровым полевым шпатом. В зависимости от степени замещения калиевого полевого шпата альбитом, возникает жилковый, либо пятнистый пертит.

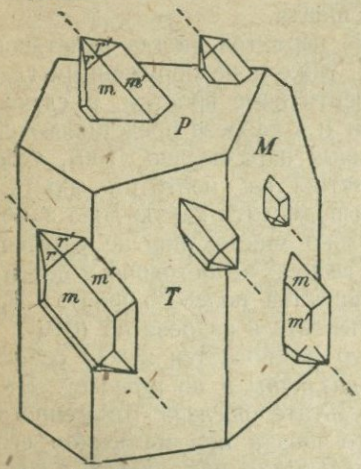


Рис. 27. Схема пегматитового срастания кварца и ортоклаза по А. Е. Ферсману.

§ 261. Необходимо указать также на то, что полевые шпаты часто содержат большое число *различных включений.* Об обычных включениях гематита уже упоминалось («солнечные камни». Весьма обычны также включения циркона, слюды, кварца и других минералов, причем иногда эти включения располагаются поясами.

[1]) Не исключена возможность, что и эти 9% $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ находятся не в твердом растворе, а в виде криптопертитовых вростков альбита (см. выше — опыты Коцу и Зуцуки).

Особо нужно отметить весьма характерные для полевых шпатов случаи своеобразного закономерного срастания их с кварцем, которое получило название *структурного пегматита* или *письменного гранита*. Полевой шпат образует в этих случаях как бы губку, в которой расположены кристаллы кварца; последние параллельны между собою и закономерно ориентированы относительно полевого шпата (установлено несколько законов такого срастания). На рис. 27 представлена схема одного из случаев такого срастания (закон А по А. Е. Ферсману). Неделимые кварца обычно видны простым глазом и в отдельных случаях достигают довольно значительных размеров, но иногда они микроскопически мелки и тогда наблюдается *микропегматитовая структура*.

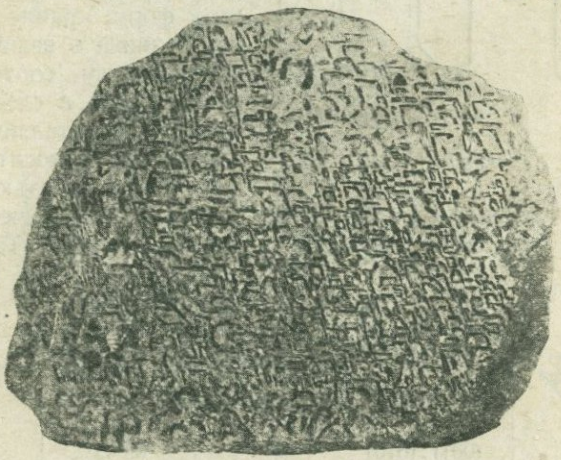


Рис. 28.

Кварц при этом не имеет обычных кристаллических очертаний, которые мы привыкли для него видеть, а бо́льшею частью вытянут в форме веретенообразных тел, покрытых мелкой штриховкой. Расположение таких кристаллов кварца в полевом шпате в совокупности напоминает древние еврейские письмена, откуда произошло название такого пегматита — *еврейский камень* (рис. 28). Аналогичные пегматитовые срастания полевые шпаты дают иногда со слюдою, с нефелином и другими минералами [1]).

По поводу образования такого рода «пегматитовых структур» существует несколько мнений. Относительно срастания полевого шпата и кварца наиболее общепринятым оказывается предположение, что срастание это является следствием одновременной эвтектической кристаллизации обоих компонентов из остаточного пегматитового расплава соответствующего состава.

§ 262. Физические свойства полевых шпатов. Полевые шпаты кристаллизуются в моноклинной (санидин, ортоклаз, гиалофан) и триклинной (микроклин, анортоклаз, плагиоклазы и цельзиан) системах.

---

[1]) Подобного характера срастания известны для целого ряда других минералов: слюда-кварц, пирит-халькопирит и пр.

Кристаллы их имеют призматический или таблитчатый облик (рис. 29). Наиболее обычными формами на них являются следующие: P — (001), M — (010), l — (110), T — ($1\bar{1}0$), x — ($\bar{1}01$); всего на кристаллах полевых шпатов установлено 85 различных простых форм.

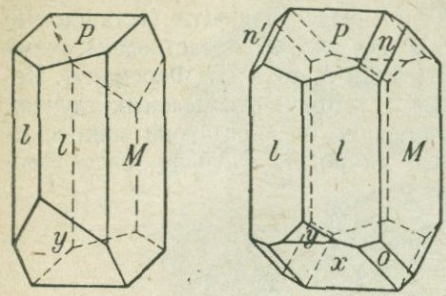


Рис. 29.

Одной из наиболее резко бросающихся в глаза особенностей полевых шпатов является чрезвычайная близость их между собой с точки зрения кристаллографической. Облик кристаллов, развитие одних и тех же простых форм, крайне незначительная разница в величине гранных углов между соответственными плоскостями, а следовательно, и близость кристаллической сетки, заставляют относиться с большой осторожностью к определению их кристаллической структуры, к кристаллографическому разделению их на тела моноклинной и триклинной систем. Таблица 27 на

Таблица 27

Угол	Ортоклаз	Микроклин
(001) : (010)	90°	89°43′
(100) : (010)	90°	89°19′
(001) : (100)	63°56′	64°10′

глядно иллюстрирует крайнюю близость сетки микроклина с сеткой ортоклаза.

Отсюда мы видим, что разница в величине двугранных углов для ортоклаза и микроклина лежит на границе точности наших измерений, и, с обычной точки зрения, сетку этих соединений можно считать идентичной.

§ 263. Характерным свойством полевых шпатов является способность их *образовывать двойники* по многим законам. Нередко оказывается, что однородные на вид кристаллы не являются простыми неделимыми, а представляют собою сложные полисинтетические двойниковые сростки; при этом отдельные двойниковые пластинки оказываются чрезвычайно мелкими и ясно различаются только под микроскопом.

Триклинные полевые шпаты обычно образуют полисинтетические, реже простые двойники; у моноклинных полевых шпатов обычно наблюдаются простые двойники из двух или трех, реже бо́льшего числа индивидуумов.

В настоящее время для полевых шпатов известно до 20 различных двойниковых законов, причем некоторые из них одновременно участ-

вуют в сложении кристаллов полевого шпата. Среди этих двойниковых законов наиболее важными являются следующие шесть.

1. *Альбитовый закон* известен только для триклинных полевых шпатов, особенно, для плагиоклазов. Двойниковою плоскостью и плоскостью срастания в них является плоскость (010); двойниковая ось перпендикулярна к (010). Угол поворота одного индивидуума относительно другого равен 180°. На рис. 30 представлен монокристалл плагиоклаза «альбитового» типа [1]). На рис. 31 представлен двойник альбита, образованный по альбитовому закону, — плоскости P и P', x и x' образуют входящие углы, а на противоположном конце двойника те же плоскости образуют выходящие углы.

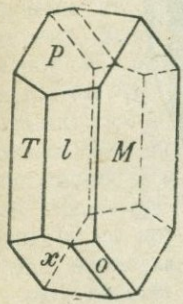


Рис. 30.

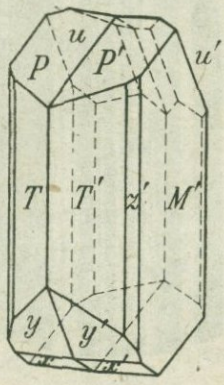


Рис. 31.

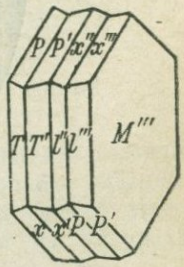


Рис. 32.

Обыкновенно, по этому закону образуются полисинтетические сростки, отдельные неделимые которых представляются в виде чрезвычайно тонких пластинок (иногда в доли микрона) (рис. 32). Входящие и выходящие углы проявляются при этом лишь в виде характерной *полисинтетической двойниковой штриховки* на плоскостях спайности (001). Плагиоклазы почти всегда имеют такую штриховку, в силу чего под микроскопом, а часто и простым глазом легко отличить плагиоклаз от натрово-калиевых полевых шпатов. В виду различной оптической ориентировки смежных неделимых двойника, повернутых относительно друг друга на 180°, эти неделимые в поляризованном свете гаснут разновременно, причем получается чрезвычайно характерная картина для такого полисинтетического двойника (рис. 33).

2. *Периклиновый закон* известен для триклинных полевых шпатов. Двойниковой осью здесь является ось Y; плоскость срастания близка к (001). Двойники, образованные по этому закону, дают большею частью неделимые так называемого «периклинового» типа [2]). Плоскость срастания совпадает здесь с так называемым «ромбическим се-

[1]) Неделимыми альбитового типа называют многогранники, вытянутые по оси Z, с сильно развитыми плоскостями M (010).

[2]) Неделимыми периклинового типа называются многогранники, вытянутые по оси Y, с развитыми плоскостями P (001).

чением»[1]) триклинной ячейки полевых шпатов. Это сечение обладает тем свойством, что половинки кристалла, разрезанного по этому сечению, повернутые одна относительно другой на 180°, дадут возможность ребрам и граням обоих неделимых совпасть между собою. Эта

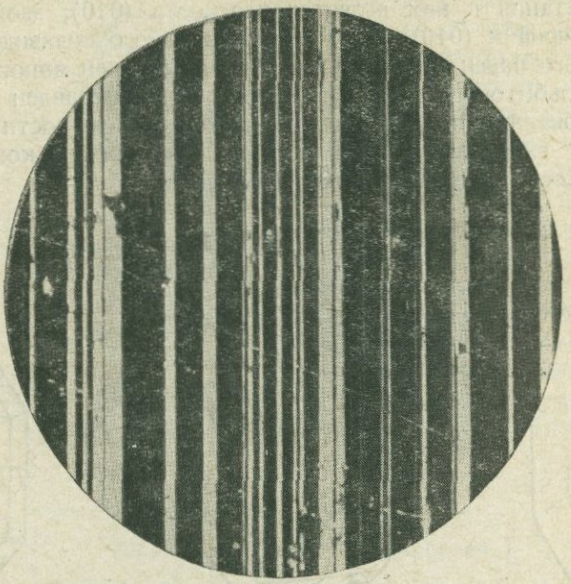


Рис. 33.

плоскость срастания не имеет себе параллельной среди возможных плоскостей обоих неделимых двойника, т. е. не имеет простого индекса, не параллельна ребру P/M, но наклонена к нему на угол от 13 до 22°. На рис. 34, изображающем подобный двойник, мы видим, что в двойниковом шве сходятся плоскости T $(1\bar{1}0)$ и I' $(\bar{1}\bar{1}0)$, T' $(\bar{1}10)$ и I (110), образуя тупые входящие и выходящие углы.

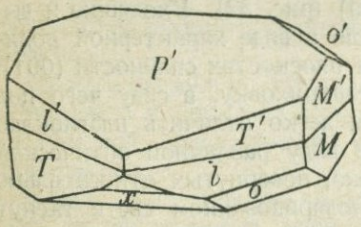


Рис. 34.

3. *Карлсбадский закон* характерен для моноклинных полевых шпатов, но нередок и среди плагиоклазов. Двойниковою осью здесь является ось Z, а плоскостью срастания — (010); однако срастание индивидуумов по (010) наблюдается редко; в большинстве случаев неделимые *прорастают* друг друга неправильной поверхностью, сохраняя двойниковую ось. Впервые эти двойники были установлены на ортоклазах гранитов Карлсбада (отсюда и название

[1]) Ромбическим сечением называется сечение, близкое к (001), пересечение которого с гранями (110), $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0$ и $(\bar{1}10)$ дает фигуру ромба. У андезинов угол между этим сечением и плоскостью (001) почти равен 0°, у крайних членов изоморфного ряда Ab-An он доходит до 20°.

закона). Чтобы ориентироваться в строении подобного рода двойников, можно представить себе, что одно неделимое повернуто относительно другого вокруг вертикальной оси Z на 180° (рис. 35). Отсюда ясно, что вертикальная ось и все грани вертикального пояса одного неделимого параллельны оси Z и соответствующим граням другого неделимого; другие плоскости обоих неделимых совпадают под разными углами.

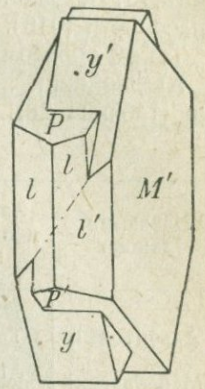


Рис. 35.

4. *Бавенский закон* характерен для моноклинных полевых шпатов. Двойниковою плоскостью и плоскостью срастания в бавенских двойниках является грань n (021), или, в общем случае, (okl). По этому закону срастаются, обыкновенно, неделимые, вытянутые по оси X (рис. 36). Прекрасно образованные двойники по этому закону были изучены из гранитов Бавено (откуда и название закона). Здесь они имеют облик, представленный на рис. 37. Можно представить себе, что отдельное неделимое разрезано пополам плоскостью, параллельной грани n (021), и что правая верхняя половина повернута вокруг двойниковой оси, перпендикулярной к n, на 180° относительно левой нижней. На одном конце эти двойники имеют ясно выраженные выходящие углы, а на другом — входящие; последним концом двойники обыкновенно нарастают на породу, в силу чего почти всегда бывает виден только первый конец с выходящими углами, который на рисунках

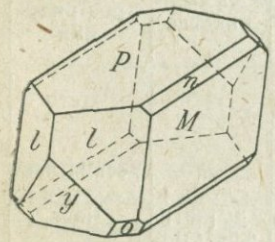


Рис. 36.

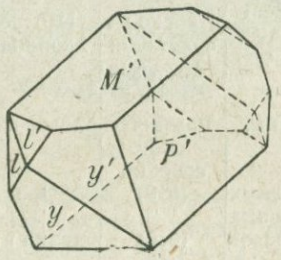


Рис. 37.

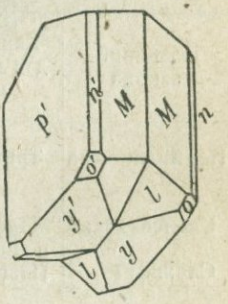


Рис. 38.

обращен вперед. Бавенские двойники образуют почти прямоугольные призмы, в двойниковом шве встречаются в одном ребре этой призмы две грани P, в другом, противоположном, две грани M. Эти грани P/PP' и M/M' пересекаются почти под прямыми углами. Двойниковое строение по этому закону не редко повторяется, в результате чего получаются тройники, четверники и т. д.

5. *Манебахский закон* характерен для моноклинных полевых шпатов. Двойниковой плоскостью и в то же время плоскостью срастания здесь является P (001). По этому закону также срастаются обыкновенно неделимые, вытянутые по оси X. Название закона дано от Ма-

небаха (близ Ильменау в Тюрингенском лесе), где впервые в природе были отмечены подобные двойники (рис. 38).

6. Так называемый *сложный закон* часто наблюдается на плагиоклазах. Плоскостью срастания в этом типе двойников является плоскость (010). Двойниковая ось перпендикулярна к оси [001] и лежит в плоскости (010). Двойниковая плоскость приближается к (100).

Таким образом мы имеем следующие обычные двойниковые законы:

А) Двойники *по закону пинакоида*, или, так называемые *нормальные* (таблица 28).

Таблица 28

Название закона	Характерен для полевых шпатов	Плоскость срастания	Плоскость двойниковая	Ось двойниковая	Степень распространения
Альбитовый	Триклинных	(010)	(010)	⊥ к (010)	Наиболее распространен
Манебахский	Моноклинных и триклинных	(001)	(001)	⊥ к (001)	Не част
Бавенский		(021)	(021)	⊥ к (021)	Редок

В) Двойники *по закону оси*, или так называемые *параллельные* (таблица 29).

Таблица 29

Название закона	Характерен для полевых шпатов	Плоскость срастания	Плоскость двойниковая	Ось двойниковая	Степень распространения
Периклиновый	Триклинных	Ромбическое сечение	близка к (010)	*Y*	Част
Карлсбадский	Моноклинных и триклинных	(010)	⊥ к Z	*Z*	Весьма част
Сложный	Плагиоклазов	(010)	близка к (100)	⊥ [001] в пл. (010)	Част

Нередко наблюдается одновременное двойникование по разным законам, например по альбитовому и периклиновому, или по карлсбадскому и бавенскому. При этом получаются еще более сложные структуры. Так например, кристаллы микроклина представляют собою сложные полисинтетические сростки по двум законам — альбитовому и периклиновому. При срастании по двум законам отдельные индивидуумы такого двойника *превращаются в тончайшие волокна*, отчетливо наблюдаемые лишь под микроскопом. Плоскости срастания их взаимно перпендикулярны, в результате чего в поляризованном свете отчетливо выявляется *решетчатая структура микроклина*. Таким образом,

кристаллы микроклина являются агрегатом миллионов чрезвычайно мелких неделимых, сросшихся по альбитовому и затем по периклиновому законам. Это срастание по двум законам проявляется под микроскопом на плоскостях (001) в виде своеобразной сетчатой структуры — *микроклиновой решетки* (рис. 39). В том случае, если величина отдельных волокон становится короче длины волны крайних фиолетовых лучей, мы уже не в состоянии различать их по чисто физиологическим причинам. Здесь мы переходим этот предел, так как величины отдельных неделимых, образующих кристаллы микроклина,

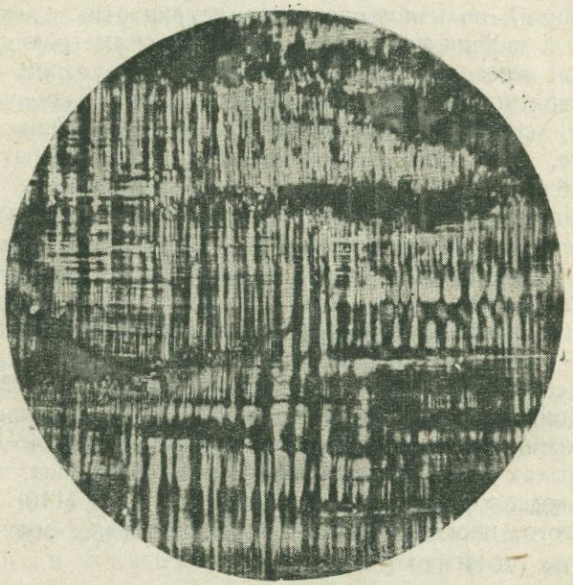


Рис. 39.

измеряются сотыми и тысячными долями микрона. Очевидно, что определить кристаллическую систему таких образований крайне затруднительно. Поэтому некоторые исследователи (Гинтце) придерживаются того мнения, что ортоклаз принадлежит также к триклинной системе и имеет строение, аналогичное строению микроклина, только отдельные триклинные неделимые его так мелки, что не различимы даже при самых больших увеличениях микроскопа, аналогично криптопертиту. Косвенным подтверждением этого взгляда служит, между прочим, то обстоятельство, что двугранные углы кристаллов самого ортоклаза подвержены изменчивости. Однако, в подавляющем большинстве случаев для минералов группы ортоклаза мы не наблюдаем отклонений от моноклинной системы, а наблюдаемые отклонения получают более простое объяснение при признании ортоклаза моноклинным. Вопрос этот может быть решен только изучением химических равновесий, в которых одновременно находятся ортоклаз и микроклин, ибо ортоклаз и микроклин отвечают двум фазам, в случае их раз-

личной кристаллизации, и одной фазе, в случае принадлежности и того и другого к триклинной системе. К сожалению, эта проверка не сделана и вопрос должен считаться открытым.

Как указано выше, рентгенометрические исследования не устанавливают различия между ортоклазом и микроклином.

Чрезвычайно характерным свойством повторных полисинтетических срастаний является не только распыление вещества полевого шпата на закономерно сросшиеся мельчайшие неделимые в форме пластинок (в случае двойникования по одному закону), тонких волокон (при двойниковании по двум законам), или сфеноидов (по трем и более законам), но и *повышение симметрии* этих сложных образований. Каждый двойниковый закон повышает симметрию сростка; альбитовый закон переводит тела к моноклинной симметрии, бавенский — почти к квадратной и т. д. Кроме того, когда размеры неделимых уменьшаются, симметрия сложного тела чрезвычайно повышается. В результате, благодаря двойникованию, полевые шпаты обладают ячейкой, приближающейся к кубической системе.

§ 264. Характерной особенностью всех полевых шпатов является *исключительно хорошо выраженная спайность*[1]) по двум пинакоидам (001) и (010), пересекающимся под прямым, либо близким к прямому, углом. В связи с этим стоят и самые названия полевых шпатов: ортоклаз — значит в переводе с греческого «прямо раскалывающийся», плагиоклаз — значит «косо раскалывающийся»; угол между двумя направлениями спайности в плагиоклазах колеблется от 86°24′ до 86°50′, в ортоклазе он равен 90°. В микроклинах («незначительно наклоненный») угол спайности мало отличается от прямого (89°46′). Спайность в полевых шпатах по (010) несколько менее совершенна, чем по (001). Изредка наблюдается несовершенная спайность по (110). У ортоклазов, кроме того, иногда заметна так называемая «мурчисонитовая» отдельность по ($\bar{7}01$) или ($\bar{8}01$).

Удельный вес является для полевых шпатов весьма важным диагностическим признаком. Для K-Na полевых шпатов он колеблется от 2,55 до 2,58. Удельный вес плагиоклазов, представляющих собою, как указано выше, изоморфную смесь из Ab и An, является функцией их химического состава и колеблется в более широких пределах, а именно: от 2,624 (для альбита) до 2,758 (для анортита), непрерывно повышаясь от Ab к An. Свойства изоморфных смесей, как известно, аддитивны, т. е. они изменяются закономерно (по прямой) в зависимости от количества компонентов, входящих в изоморфную смесь. Поэтому можно вычислить удельный вес любого плагиоклаза (mAb · nAn), зная его состав и исходя из удельного веса крайних членов изоморфной смеси (Ab и An). И, обратно, зная удельный вес какого-нибудь плагиоклаза, можно вычислить его химический состав; это может служить простым методом для довольно точного определения химического состава плагиоклазов. Уд. вес бариевых полевых шпатов доходит до 3,4 (для цельзиана).

---

[1]) «Шпатом» вообще называют минерал с хорошо выраженной спайностью, — известковый шпат, плавиковый шпат и т. д.

Твердость полевых шпатов является довольно постоянной — в шкале Мооса они занимают шестое место (тв. 6).

Блеск полевых шпатов обычно стеклянный. На плоскостях (100), (010) и (20$\bar{1}$) некоторые полевые шпаты обнаруживают яркую игру цветов — *иризацию*. Особенно часто это наблюдается на плагиоклазах (лабрадор и, реже, олигоклаз). Причины появления иризации не вполне установлены; существует предположение, что она связана с интерференцией в тонких пластинках или с закономерно расположенными тонкими включениями.

Окраска и *степень прозрачности* полевых шпатов зависят: 1) от присутствия в них механических примесей (включений), 2) от присутствия продуктов их распада, 3) от их микроструктуры. Бесцветные и прозрачные полевые шпаты встречаются редко, обычно они имеют различный цвет: розовый до мясокрасного, желтоватый, сероватый, белый и зеленый.

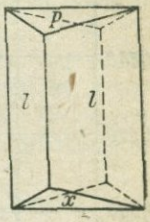


Рис. 40.

В связи с этим, среди полевых шпатов различают целый ряд разновидностей с особыми наименованиями.

Адуляром называют водянопрозрачные разности ортоклаза, имеющие своеобразную форму кристаллов (рис. 40). Эта разность несколько отличается от ортоклаза и по своему генезису (см. ниже). Амазонским камнем или амазонитом называют голубовато-зеленый микроклин. Причина окраски не ясна; при прокаливании до t° красного каления она исчезает, почему некоторые полагают, что цвет амазонита зависит от присутствия в нем органического вещества.

Лунным камнем называют полевой шпат, обладающий своеобразной световой игрой в синевато- и зеленовато-белых тонах.

Солнечным камнем или авантюризованным полевым шпатом называют разности, обладающие красивым золотистым отливом, связанным со включениями тонких чешуек железного блеска.

§ 265. Оптические свойства полевых шпатов довольно однообразны; все представители группы обладают сравнительно небольшим светопреломлением, малым двупреломлением и, обычно, большим углом оптических осей. В тонких шлифах они всегда бесцветны и прозрачны.

Таблица 30

	Ортоклаз	Микроклин	Анортоклаз
Ng	1,523—1,528	1,523—1,528	1,525—1,535
Np	1,517—1,522	1,517—1,522	1,520—1,530
Ng — Np	0,006—0,007	0,006—0,007	0,005—0,007
2*V*	— (65—75°)	— (75—85°)	— (40—55°)
Ориентировка опт. эллипсоида отн. *P*	90°, 5°, 85°	80°, 16°, 82°	86°, 7°, 84°
Ориентировка опт. эллипсоида отн. *M*	0°, 90, 90°	18°, 83°, 74°	8°, 83°, 87°

Необходимо, однако, отметить, что в пределах самой группы полевых шпатов *оптические константы,* как-то: светопреломление, угол оптических осей и ориентировка оптического эллипсоида упругости, *различны для различных представителей группы.* Это обстоятельство служит очень важным средством при микроскопическом определении состава полевых шпатов и, особенно, при определении плагиоклазов.

Оптические константы K-Na полевых шпатов представлены в таблице 30 на стр. 265.

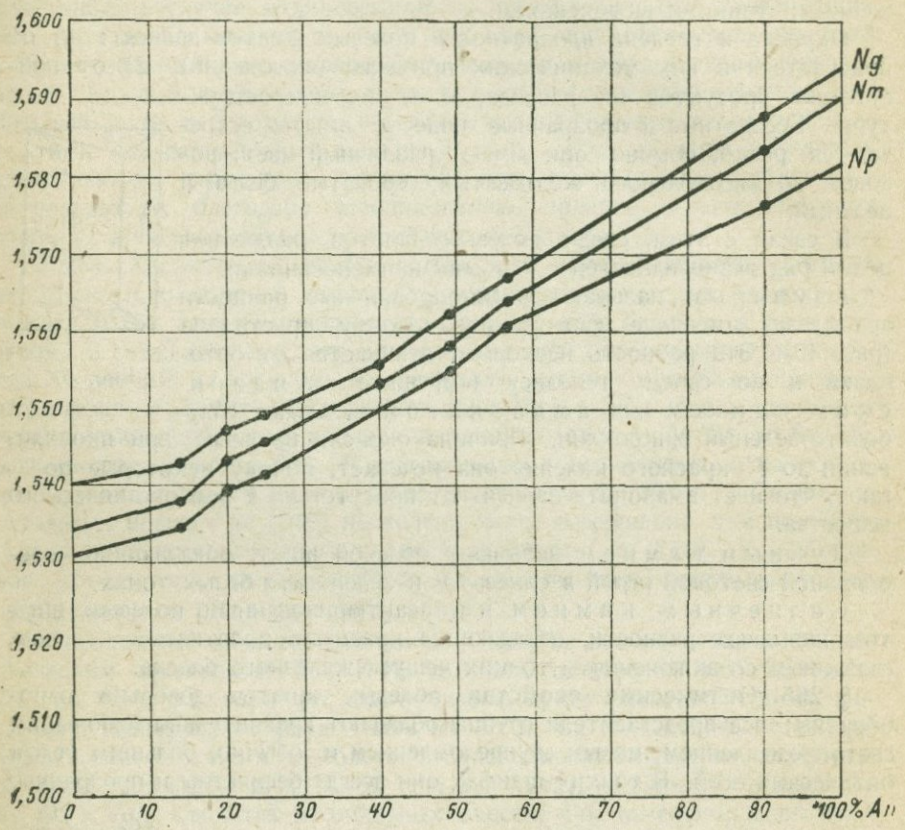


Рис. 41. Диаграмма показателей преломления плагиоклазов.

Своеобразную особенность представляют оптические свойства *санидина.* Он является оптически отрицательным, подобно ортоклазу, но имеет очень малый угол оптических осей, причем плоскость оптических осей в нем то параллельна, то перпендикулярна к плоскости симметрии (010) кристалла.

В ортоклазе плоскость оптических осей почти параллельна (001) *и, следовательно, расположена перпендикулярно к плоскости симметрии* кристалла; острая отрицательная биссектриса совпадает с *Np* и лежит в плоскости симметрии. При нагревании ортоклаза угол опти-

ческих осей в нем уменьшается и, примерно, при температуре около 500° становится равным нулю, а затем при дальнейшем повышении температуры оптические оси снова расходятся, но уже в плоскости, перпендикулярной к первоначальной плоскости оптических осей. Если нагревание не было чрезмерно сильным (не выше 600°), то при охлаждении ортоклаз принимает прежнее состояние. После сильного нагревания (выше 600°) новое состояние сохраняется и вместо первоначального большого угла между оптическими осями в плоскости (001) полевой шпат показывает очень малый угол оптических осей и притом иногда в плоскости симметрии кристалла. Такие небольшие и притом различные в разных кристаллах углы оптических осей наблюдаются в некоторых санидинах вулканических пород. Это обстоятельство указывает на то, что подобные полевые шпаты некогда подвергались действию высокой температуры.

Подгруппа плагиоклазов имеет весьма важное значение для систематики изверженных пород. Поэтому кристаллооптические свойства минералов этой подгруппы изучены весьма детально. На основе их разработана специальная методика микроскопического определения состава плагиоклазов.

Плагиоклазы, как изоморфные смеси, обладают свойствами, закономерно изменяющимися в зависимости от их состава. В соответствии с этим наблюдается правильное изменение от альбита к анортиту их показателей преломления (рис. 41), углов погасания (рис. 42), угла оптических осей (рис. 43) и пр.

В таблице 31 приведены кристаллооптические константы минералов подгруппы K-Ba полевых шпатов (гиалофана состава $Or_{70} \cdot Ce_{30}$ и чистого цельзиана).

Таблица 31

	Гиалофан	Цельзиан
Ng	1,547	1,594
Np	1,542	1,583
$Ng - Np$	0,005	0,011
$2V$	$-78°$	$+86°$

Указанная закономерность в изменении оптических констант полевых шпатов, в связи с изменением их химического состава, позволяет с помощью микроскопического исследования определять их состав с достаточно большою точностью. Степень точности такого определения настолько высока, что микроскопический метод установления химического состава полевых шпатов почти не уступает методу химического анализа, в особенности, если последний ведется без абсолютно точного учета щелочей.

§ 266. Рентгенометрические исследования полевых шпатов показали, что они по своей кристаллохимической структуре принадлежат к группе соединений, в которых имеются непрерывные решетки

кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров, *бесконечные в трех измерениях.*

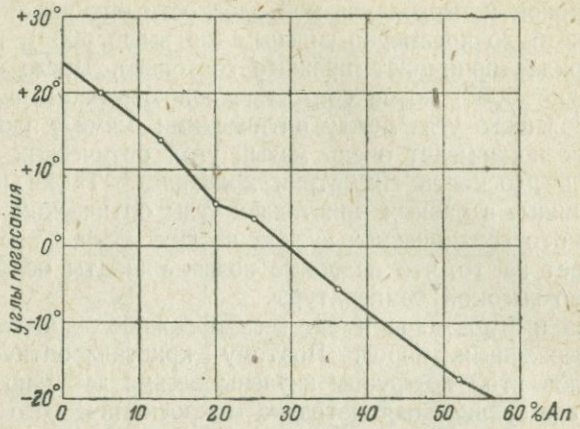


Рис. 42. Диаграмма углов погасания плагиоклазов на (010).

При такой структуре тетраэдрические группы атомов кислорода, окружающие атом кремния, связаны вместе вершинами таким образом,

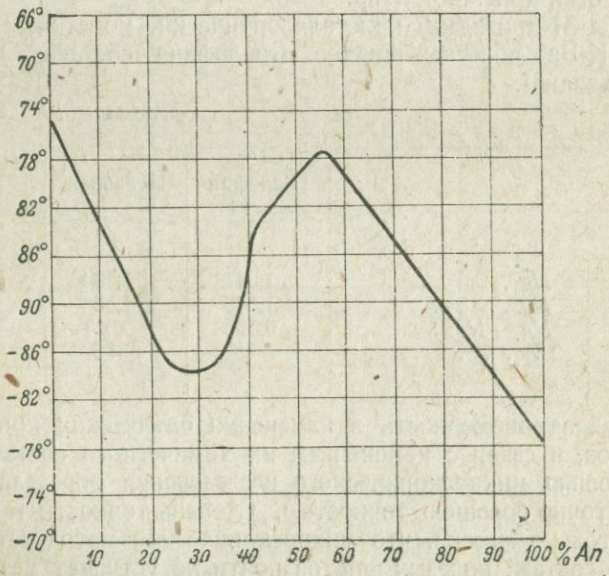


Рис. 43. Диаграмма углов оптических осей плагиоклазов.

что каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдрических групп. Получается единый каркас кремнекислородных тетраэдров, в котором все кремнекислородные тетраэдры связаны друг с другом

через общие атомы кислорода в одну непрерывную в трех измерениях решетку. При этом между атомами Si и атомами O получается пропорция, которая выражается формулой $[SiO_2]^{\infty}$ и при которой валентности кремния и кислорода уравновешиваются. Так построен кварц и другие полиморфные модификации SiO_2.

Если некоторые атомы четырехвалентного Si окажутся замещенными в такой структуре атомами трехвалентного Al, то у одного из четырех атомов кислорода каждого тетраэдра с Al в центре получится одна свободная валентность, так как Al своими тремя валентностями не может насытить четырех валентностей четырех атомов кислорода своего тетраэдра и одна валентность последних остается свободной. Поэтому в соединениях, где некоторая часть атомов Si замещена атомами Al, получается общий отрицательный заряд связанных тетраэдров, который уравновешивается наличием в структуре таких положительных ионов, как Ca^{++}, Na^{+}, K^{+}.

В анортите — $Ca^{++}[Al_2Si_2O_8]^{--}$ — на каждые два кремнекислородных тетраэдра имеется два алюмокислородных тетраэдра, почему присутствуют два атома O со свободными валентностями, которые и уравновешиваются в структуре атомом Ca. В ортоклазе — $K^{+}[AlSi_3O_8]^{-}$ — на три кремнекислородных тетраэдра приходится только один алюмокислородный тетраэдр и в структуру ортоклаза входит один атом калия.

В таких структурах анортита получаются переплетающиеся четверные кольца, в которых атомы Si и атомы Al чередуются друг с другом и связаны между собою атомами кислорода (Шибольд).

Таким образом, рентгенометрические исследования полевых шпатов с несомненностью устанавливают, что Al и Si играют в них *одинаковую роль* и, кроме того, подтверждают основные положения, вытекающие из теории строения «каолинового ядра» (см. § 220): 1) наличие четверных колец из чередующихся атомов Al и Si, 2) связь всех атомов кислорода с атомами Al и Si и 3) отсутствие непосредственной связи между атомами Al и Si и связь их через атомы кислорода. Наличие четверного кольца («каолинового ядра») можно считать, таким образом, доказанным как в полевых шпатах, так и в других алюмосиликатах, имеющих аналогичную кристаллохимическую структуру — кремнеалюмокислородный каркас в трех измерениях.

§ 267. Распространение полевых шпатов и условия их генезиса. Как указано было выше, полевые шпаты составляют весьма значительный процент по весу земной коры. Да это и понятно, так как они входят в значительном количестве в состав наиболее распространенных горных пород — массивных и метаморфических. Они играют в этих породах настолько крупную роль, что вся классификация горных пород в значительной мере основана на полевых шпатах. Образование полевых шпатов идет в земной коре постоянно в колоссальных размерах. Всякая лава, застывая на земной поверхности, или магма в земных глубинах, выделяют миллионы тонн этих тел. В то же время растворы, циркулирующие на земной поверхности, и горячие воды, поднимающиеся по трещинам земной коры, выделяют щелочные полевые шпаты из раствора или обращают в них алюмокремневые

гидраты каолинового ряда, цеолиты, лейцит, скаполиты и другие алюмосиликаты каолинового строения. Наконец, под большим давлением в области метаморфизации совершается переход многих алюмосиликатов опять-таки в полевые шпаты. Среди типов генезиса полевых шпатов можно выделить следующие:

1) выделение из магмы (массивные породы);

2) выделение из остаточного расплава (пегматитовые жилы);

3) региональный метаморфизм (кристаллически слоистые горные породы);

4) контактовый метаморфизм (контакты);

5) выделение из водных растворов.

1. Преобладающая масса полевых шпатов *сосредоточена в массивных горных породах* (граниты, сиениты, диориты, габбро, трахиты, порфиры, базальты и пр.). Можно сказать, что почти всякая магма выделяет полевые шпаты. Исключение составляют только магмы, бедные алюминием (в этом случае они часто богаты железом — ультраосновные магмы).

В массивных породах полевые шпаты выделяются *путем непосредственной кристаллизации из магмы,* причем K-Na полевые шпаты, в общем, характерны для кислых пород (граниты, сиениты, кварцевые порфиры, трахиты, липариты и др.), а Ca-Na полевые шпаты характерны для основных пород (диориты, габбро, диабазы, базальты и др.). Встречаются массивные породы, почти сплошь состоящие из полевых шпатов. Так например, некоторые дейковые выделения состоят почти исключительно из ортоклаза или микроклина, а некоторые глубинные породы состоят сплошь из олигоклаза, лабрадора или еще более основных членов ряда плагиоклаза, близких к анортиту. Олигоклазиты из Престека в Норвегии состоят больше, чем на 90%, из олигоклаза; примерно, такое же количество полевого шпата содержат лабрадориты западной Украины[1]); в некоторых гранитах и его дейках содержание полевых шпатов достигает 70—75%. В плутонических породах наблюдаются совместно и ортоклазы и плагиоклазы, причем при 40% ортоклаза и 60% плагиоклаза достигается наиболее легкоплавкая смесь (эвтектическая смесь) и к ней приближается ряд магм.

Для новейших изверженных пород и современных лав (трахиты, фонолиты) весьма характерно присутствие санидина. Он встречается в них частью в виде порфировых вкрапленников, частью входит в состав основной массы этих пород. Совершенно прозрачный санидин (ледяной шпат, риаколит) находится в вулканических выбросах Монте-Соммы и в некоторых вулканических туфах Эйфеля.

2. Полевые шпаты возникают не только путем непосредственной кристаллизации из магмы при ее застывании и образовании массивной породы, но они выделяются также и в шлирах в *пневматолитическую стадию застывания магмы.* Таким путем возникают полевые шпаты *пегматитовых жил,* для которых они являются наиболее характерными и главными минералами. Остаточный силикатный

---

[1]) Дер. Каменный Брод, с. Хлыстуновка и м. Городнще.

расплав, обогащенный летучими компонентами, находясь под большим давлением, проникает в уже застывшие части интрузива или в боковые породы и там затвердевает при особых своеобразных условиях в виде так называемых *пегматитовых жил,* которые слагаются главным образом полевыми шпатами. Полевые шпаты здесь обычно образуют крупнокристаллические выделения — отдельные хорошо образованные кристаллы их иногда достигают до нескольких кубометров объема, а отдельные монокристальные блоки полевых шпатов достигают в крупных пегматитовых жилах многих десятков кубометров. Среди полевых шпатов *гранитных пегматитов* наибольшее значение имеют щелочные (K-Na) полевые шпаты, хотя и плагиоклазы (обычно кислые, не свыше № 30) играют иногда в них довольно заметную роль. K-Na полевые шпаты в пегматитовых жилах представлены главным образом микроклином, причем последний почти всегда является микроклин-пертитом. Претерпевая в течение всего пегматитового процесса ряд изменений под влиянием остаточных растворов и различных реагентов, микроклин пегматитовых жил обнаруживает наличие в нем разнообразных типов пертитовых структур. Вторым, не менее важным для гранитных пегматитов, минералом является кварц, с которым полевые шпаты всегда совместно находятся и нередко образуют закономерные физические смеси — пегматитовые структуры (см. выше). В *пегматитах щелочных пород* (нефелиновые сиениты) полевой шпат обычно также представлен микроклином и микроклин-пертитом, но здесь они ассоциируют с нефелином и другими щелочными силикатами (кварц здесь, как правило, отсутствует).

Иногда полевые шпаты выделяются в *пустотах вулканических пород* из газообразных их продуктов (например, в базальтах области Везера, в некоторых долеритах и пр.).

3. Большие количества полевых шпатов находятся в *метаморфических породах,* где они возникают в процессе регионального метаморфизма. Образование полевых шпатов идет здесь двумя путями. С одной стороны, при превращении массивных пород под влиянием давления в породы метаморфические, идет нередко образование микроклина и альбита, причем они возникают здесь из тех же полевых шпатов, а именно из ортоклазов и Ca-Na плагиоклазов. Последние являются в породах метаморфических мало устойчивыми и нередко распадаются с выделением альбита. С другой стороны, мы постоянно наблюдаем образование полевых шпатов при метаморфизации осадочных пород. В этом случае полевые шпаты являются новообразованиями и возникают за счет различных алюмокремневых гидратов и алюмосиликатов каолинового строения.

4. Очень энергичное образование полевых шпатов происходит *на контактах* при действии расплавленных силикатных магм на осадочные породы. Особенно необходимо отметить случаи контакта с *глинистыми сланцами.* Здесь образование полевых шпатов идет частью за счет алюмокремневых гидратов каолинового строения глинистых сланцев, частью же здесь происходит перекристаллизация ранее образовавшихся полевых шпатов. В случае контактов кислых магм с *известняками,* наблюдается значительное обогащение плагиоклазами

краевых частей интрузива за счет ассимиляции извести осадочных пород и образование в эндоконтактовой зоне *гибридных плагиоклазовых пород;* здесь мы нередко имеем все переходы от гранитов до габбро. Кроме того, весьма характерным для случаев контакта является образование в экзоконтактовой зоне *альбита из горячих растворов,* в связи с чем нередко широко развит процесс альбитизации внешних контактовых зон. В некоторых случаях здесь имеет место *образование адуляра.*

5. Гораздо менее характерно, но все же имеет большое значение образование полевых шпатов *из водных растворов.* Этот способ образования известен, главным образом, для ортоклаза (адуляра) и альбита.

Так например, в трещинах и пустотах кристаллических сланцев часто можно встретить прекрасно образованные кристаллы адуляра или альбита. Они часто встречаются в *жилах альпийского типа,* рассекающих граниты, гнейсы и кристаллические сланцы в Альпах Швейцарии, Тироля и Зальцбурга, в гранитах близ дер. Мурзинки и Алабашки на Урале и пр. Изредка альбит встречается в рудных жилах (Фельзобания). Альбит и адуляр сопровождаются обычно в этих случаях горным хрусталем, сфеном, хлоритом, апатитом и др. Тонкочешуйчатый агрегат хлорита нередко покрывает при этом поверхность некоторых граней кристаллов адуляра. Оба полевые шпата образовались в этих случаях *из горячих водных растворов,* циркулировавших по трещинам горных пород.

В пегматитовых жилах нередко также широко развит *процесс образования вторичного альбита* и замещение им в стадию «гидротермального замещения» других минералов пегматитовых жил — ранее образованных полевых шпатов (микроклинов и Ca-Na плагиоклазов), слюд, бериллов и т. д. Здесь образуется особая разность его — пластинчатый альбит (клевелендит). При позднейшей перекристаллизации альбит иногда дает (в трещинках и пустотах пегматита) прекрасно образованные кристаллы.

Образование альбита из горячих растворов в контактовых зонах было отмечено выше.

Весьма широко распространен в природе *процесс альбитизации* разнообразных горных пород. Породы с большим содержанием Ca-Na плагиоклазов легко подвергаются процессам метаморфизации, причем плагиоклазы их, под влиянием растворов, распадаются — анортитовая частица при этом легко превращается в целый ряд других алюмосиликатов (эпидот, цоизит, серицит и т. д.), в то время как альбитовая частица оказывается весьма устойчивой и или остается на месте, или мигрирует в растворах и проникает в различные горные породы, альбитизируя их.

Необходимо, кроме того, указать на образование мелких кристаллов ортоклаза и альбита в *разнообразных осадочных породах при низких температурах и давлениях.* Очень характерно образование микроскопических кристалликов альбита и ортоклаза в известняках и доломитах, например, в триасовых известняках Альп, в мелу Парижского бассейна и др. В аркозах — богатых полевым шпатом песча-

никах — часто наблюдается явление дорастания песчинок ортоклаза и переход их в полиэдры под влиянием циркуляции поверхностных вод. Несомненно, такие образования полевых шпатов идут в поверхностной зоне земной коры в огромных размерах, но мало обращают на себя внимания и редко отмечаются, так как минералогия осадочных пород только начинает изучаться.

Однако далеко не все полевые шпаты легко выделяются из водных растворов. Ca-Na плагиоклазы водного происхождения (кроме альбита) с несомненностью не констатированы.

Вследствие своей распространенности, полевые шпаты скопляются на земной поверхности в значительном количестве в рыхлых продуктах разрушения горных пород — в песках, в глинах, в почвах, в грязи дна морей и т. д.

§ 268. Изменение полевых шпатов. На земной поверхности все полевые шпаты неустойчивы и подвергаются под влиянием воды, углекислоты, кислорода воздуха, действия организмов и пр. энергичным процессам разложения. В то же время при постмагматических процессах, после своего образования, а также и в глубоких частях земной коры, под влиянием циркуляции горячих вод, полевые шпаты сильно и своеобразно изменяются. Эти изменения полевых шпатов играют в химии земной коры огромную первостепенную роль. Необходимо различать два типа изменений полевых шпатов:

«Выветривание»[1]) и

«Метаморфизация».

«Выветривание» отличается от «метаморфизации» как по району своего действия, так и по причинам, вызывающим эти процессы.

Процессы выветривания идут в поверхностном слое литосферы (в биосфере) под влиянием действия O, CO_2, H_2O воздуха, текучих вод, океана, жизнедеятельности организмов и т. п. Процессы выветривания полевых шпатов идут всюду, куда проникает атмосферный воздух и почвенные воды; продукты распада этих соединений окружают нас со всех сторон. Столь известные и распространенные образования, как почва, глины, пески, обязаны своим происхождением, главным образом, разрушению полевошпатовых пород.

Процессы метаморфизации имеют районом своего действия или более глубокие части литосферы, или верхние части изверженных пород в период их застывания. Процессы эти идут под влиянием различных газообразных и летучих веществ (летучие соединения фтора, бора, галоиды, пары воды и пр.), выделяющихся из магмы в последнюю стадию их застывания, или под влиянием горячих водных растворов. Процессы метаморфизации полевых шпатов до такой степени обычны, что, например, в прежнее время некоторые горные породы выделяли в особый класс так называемых «зеленокаменных» пород. Впоследствии оказалось, что эти зеленокаменные породы представляют собою метаморфизованные полевошпатовые горные породы, плагиоклаз которых

[1]) Надо различать выветривание в связи с тропосферой (кислородное) и глубокое биогенное в нижних частях биосферы (в стратисфере).

перешел в эпидот. Для лучшей ориентировки в картине общего процесса распада полевых шпатов удобно разбить их на две группы, так как продукты распада каждой из этих групп существенно различны:

I. Известковонатровые полевые шпаты (плагиоклазы).

II. Калинатровые полевые шпаты (ортоклаз и микроклин).

Как при выветривании полевых шпатов, так и при метаморфизации их, образуются продукты, более или менее укладывающиеся в рамки следующей схемы:

I Ca — Na полевые шпаты	Скаполиты $pNa_2Al_2Si_6O_{16} \cdot NaCl \cdot qCaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$ Эпидоты $3Ca(Al, Fe)_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$ Прениты $CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaSiO_3 \cdot H_2O$ Цеолиты $CaAl_2Si_2 + nO_{8+2n} \cdot Aq$ [1]) и др. Слюды $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$ Каолин $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ Пирофиллит $H_2Al_2Si_4O_{12}$	каолиновое ядро сохранилось
	Бокситы $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ Опалы $pSi_nO_{2n-1}(OH)_2 \cdot qAq$	каолиновое ядро распалось
II K — Na полевые шпаты	Слюды Цеолиты Каолин Турмалин [2])	ядро сохранилось
	Хлориты Бокситы Алуниты Опалы	ядро распалось

Из приведенной схемы видно, что необходимо различать две категории процессов изменения полевых шпатов. *В одном случае каолиновое ядро полевых шпатов сохраняется, в другом — нет.* В последнем случае совершается *полный разрыв* кольцевого строения каолинового ядра, в результате чего, образуются продукты, иногда далекие от алюмосиликатов. Однако большинство процессов изменения полевых шпатов идет в таком направлении, что каолиновое ядро сохраняется; только в относительно более редких случаях, когда энергия процесса очень велика, наступает полный распад каолинового ядра. В огромном большинстве случаев *распад каолинового ядра связан с метаморфизацией.* Только этим путем образуются из полевых шпатов хлориты, алуниты, некоторая часть опалов и бокситов. При выветривании такие явления известны только в случаях участия в процессе организмов (например образование бокситов).

Рассмотрим вкратце эти процессы изменения полевых шпатов.

1. *Образование скаполитов* является типичным процессом метаморфизации полевых шпатов, идущим под влиянием горячих растворов в последние стадии застывания магм при участии Cl, SO_3 и CO_2. Ска-

---

[1]) Ca изоморфно замещается Na.

[2]) Превращение в бороалюмосиликаты идет в кислых фумарольных и штокверковых процессах.

политы образуются, главным образом, из плагиоклазов и в сравнительно редких случаях из богатых Na членов ряда ортоклаза и микроклина. Процессы скаполитизации характерны, главным образом, для контактов, пегматитовых жил, метаморфических пород и т. д. Однако есть случаи скаполитизации, которые представляют пример выветривания, — это образование дипиров (скаполитов, не заключающих хлоре), идущее и теперь в Пиренеях под влиянием поверхностных вод.

2. *Эпидотизация* является чрезвычайно широко распространенным процессом, весьма характерным для Ca-Na плагиоклазов. Как указывалось уже выше, целые массивы плагиоклазовых пород иногда превращаются в так называемые «зеленокаменные» породы, представляющие собою результат эпидотизации плагиоклазов. Начальная и конечная стадии процесса эпидотизации могут быть выражены следующим уравнением:

$$\underset{\text{плагиоклаз}}{pNa_2Al_2Si_6O_{16}\cdot qCaAl_2Si_2O_8} \rightarrow \underset{\text{эпидот}}{3Ca(Al, Fe)_2Si_2O_8\cdot Ca(OH)_2} + \underset{\text{альбит}}{\times Na_2Al_2Si_6O_{16}}$$

Процесс этот связан с привносом кальция, Fe_2O_3 и элементов H_2O. При этом процессе анортитовая частица превращается в эпидот, тогда как альбитовая частица оказывается устойчивой, освобождается из изоморфной смеси и, выносясь растворами, вызывает последующие процессы альбитизации, указанные выше. Эпидотизация плагиоклазов протекает главным образом в *последние стадии гидротермального процесса,* однако известны случаи, когда этот процесс протекает и под влиянием поверхностных вод.

3. Превращение Ca-Na плагиоклазов в пренит протекает, повидимому, в условиях, близких к условиям образования эпидота, но процесс этот менее распространен и имеет меньшее значение.

4. *Процесс цеолитизации* полевых шпатов весьма обычен в почвах, а также нередко протекает в различного типа месторождениях в самые последние фазы гидротермального процесса. Более подробно об этом процессе будет изложено при описании цеолитов.

5. *Образование слюд* за счет полевых шпатов идет как при процессах метаморфизации, так и при выветривании. Образование вторичной калиевой слюды *(серицита)* при метаморфизации полевых шпатов, происходящее в последние стадии гидротермального процесса, идет в месторождениях разного типа — в пегматитовых жилах, в контактах, в рудных жилах и т. д. Иногда в них скопляется очень большое количество такой мелкой калиевой слюды. Такому изменению подвергаются, главным образом, Ca-Na плагиоклазы, причем в слюду переходит *исключительно анортитовая частица;* альбитовая частица, как и в других случаях изменения плагиоклазов, оказывается устойчивой и или остается совместно с вновь образовавшейся слюдой, или выносится растворами и откладывается в виде вторичного альбита. Совершенно так же изменяются плагиоклазы и в поверхностной зоне, при действии на них гуминовокислых солей калия. Микроклин в этих случаях оказывается более устойчивым. При процессах выветривания полевые шпаты очень часто превращаются в главконит.

6. *Каолинизация полевых шпатов.* С этим чрезвычайно обычным процессом мы имели возможность уже не раз знакомиться в предшествующем изложении. Процесс этот совершается с большей интенсивностью для K-Na полевых шпатов. Каолинизация идет как при выветривании, так и при метаморфизации полевых шпатов. В первом случае действуют CO_2 (в водном растворе), может быть, гуминовые кислоты почв; во втором — горячая вода, летучие фтористые соединения и пр.

7. В нескольких случаях с несомненностью установлено *превращение альбита в пирофиллит* при процессах метаморфизации под влиянием термальных растворов. Наряду с большой устойчивостью альбитовой частицы при других процессах метаморфизации эти случаи являются весьма своеобразными и заслуживают особого внимания.

8. *Образование бокситов и опалов из полевых шпатов было уже* отмечено и разобрано. Наиболее важным фактором этих процессов является действие организмов. Процессы эти распространены в особенности в тропических и субтропических странах. Повидимому, полевые шпаты сначала переходят в этом случае в каолин, а затем уже наступает полное разрушение каолиновой частицы — образование различных гидратов Al_2O_3 вместе с гидратами SiO_2.

9. *Образование хлоритов* из полевых шпатов *является процессом* очень мало выясненным. Это — резкая метаморфизация полевых шпатов, причем районом этих процессов служат участки литосферы, подверженные высокому давлению. Процесс этот тесно связан с действием горячих растворов, богатых магниевыми силикатами.

Конечно, этим процессы изменения полевых шпатов, идущие в природе, не ограничиваются. Так, есть случаи перехода плагиоклазов в анортит, в плавиковый шпат (например в кварцевых порфирах около Галле) и т. д.

§ 269. Полевые шпаты, играющие огромную роль в химии земной коры, доставляющие при своем выветривании нужные для жизни организмов элементы, имеют некоторое значение и в жизни человека — они являются необходимым *сырьем в керамической промышленности,* где употребляются при изготовлении фарфора, некоторых сортов фаянса, эмалей и глазури. Для нужд промышленности полевые шпаты добываются почти исключительно из пегматитовых жил. Промышленные месторождения полевых шпатов известны во многих странах. Наиболее крупные месторождения известны в США, в Канаде, в Норвегии.

В СССР полевые шпаты добываются, главным образом, из пегматитовых жил сев. Карелии, южного и среднего Урала, Украины и некоторых районов западной и восточной Сибири.

Продукты присоединения к алюмосиликатам каолинового строения

§ 270. Структура и химический характер продуктов присоединения в общих чертах были уже выяснены ранее (§§ 244—245). Общий характер законностей, указанных для продуктов присоединения

к ортосиликатам, сохраняет свое значение и для продуктов присоединения к солям алюмокремневых кислот каолинового строения.

Для всех продуктов присоединения к солям каолинового строения является общим:

1) каолиновое ядро, образованное элементами, остающимися неизменными во время многих химических изменений тела;

2) более легко удаляемые и замещаемые группы элементов, находящиеся в боковой цепи (A).

По внешнему виду характерным признаком этих соединений *является их окраска*. Все они, в огромном большинстве случаев, являются телами окрашенными, причем, очевидно, *окраска зависит от конституции* этих тел, а не от свойств входящих в эти соединения элементов. Те же соединения, которые не обладают ясно выраженной окраской, отличаются весьма характерными особенностями в явлении поглощения спектров.

Общая формула продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения будет такова:

$$p\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{M}}_2(\mathrm{Al}\ldots)_2(\mathrm{Si}\ldots)_{2+n}\mathrm{O}_{8+2n}\cdot q\mathrm{A}$$

где $p = 1, 2, 3\ldots$ (повидимому до 8); $n = 0, 2, 4$; $q = 1, 2$;
M=Na, K, NH_4, Li, (Cs, Rb) Ca, Ba, (Sr), Be, Mg, Fe, Mn, Zn, H, (Ni).
Al ... Fe, Cr, Mn, Ti, [Ce], [Y], (B).
Si ... Ti, (Zr?).

В состав A входят: O, Si, (Al), Fe, Mn, Mg, H, F, Cl, (Br?), (J?), C, S, Na, K, Li, (Cs?), Rb, (Tl), (Ni).

Резко выделяются, не встречавшиеся до сих пор в силикатах, три новых элемента — C, S и Cl.

Все эти соединения, в зависимости от характера основного ядра, величины коэфициентов p, n, q и характера A, распадаются на обособленные группы.

Их удобно классифицировать по химическому характеру каолиновых ядер. Любопытно, что в огромном большинстве случаев преобладает Ca и Na ядра. Для Mg, Fe и Mn мы относительно редко имеем эти ядра в виде растворителя изоморфной смеси. В огромном же большинстве случаев их продукты находятся в растворе. Очень характерно полное отсутствие K и Li каолиновых ядер в виде господствующего соединения в растворителе изоморфной смеси. Опыты Лемберга, Фриделя, Вейберга показали, что для этих элементов, при условиях, при которых для Ca и Na получаются продукты присоединения, образуются простые соли[1]). Соответственные феррисиликаты, манганосиликаты и даже хромсиликаты являются иногда господствующими соединениями изоморфной смеси. На этом основании эти тела можно разбить на следующие группы (см. таблицу на стр. 278).

В геохимии земной коры эти тела играют, повидимому, огромную роль; ибо для таких важных для биосферы элементов, как C, S, Cl, соединения этого типа являются первичной формой их выделения из магм. Только очень немногие углеродистые минералы (самородный

---

[1]) См. гр. факелита.

Господствующие основные ядра продуктов присоединения		Название минеральных групп
I	$CaAl_2Si_2O_8$	Гр. эпидота (+ некоторые гранаты, скаполиты)[1]
	$Na_2Al_2Si_2O_8$	Гр. нефелина[2] (и содалита)
	$MgAl_2Si_2O_8$ $FeAl_2Si_2O_8$ $MnAl_2Si_2O_8$ $(Mg, Fe, Mn)Fe_2Si_2O_8$	Гр. гранатов (+ карфолит, ренит)
II	$CaAl_2Si_4O_{12}$	Поллусит
	$BeAl_2Si_4O_{12}$	Гр. берилла
III	$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	Гр. скаполита[3]

[1]) См. таблицу 32.
[2]) См. таблицу 33.
[3]) Общая формула скаполитов собственно несколько сложнее, что увидим впоследствии (§ 292).

углерод, карбиды, углеводороды, частью CO, CO_2, $CaCO_3$) могут быть признаны исходными соединениями наряду с *канкринитом и его аналогами*. Точно так же S частью выпадает в первичном виде, в виде сульфосолей и сернистых соединений, частью в виде нозеановых или ультрамариновых тел. Наконец, для Cl мы имеем, наряду с этими телами (содалитом, дэвином, скаполитом), выделение его в сложных фосфатах и немногих галоидных соединениях. Но все же для магм эти комплексные алюмосиликаты, содержащие C, S, Cl, играют крупную роль и их распадением образуется значительная часть разнообразных углеродистых, сернистых, сернокислых, галоидных и других соединений, с которыми на земной поверхности мы сталкиваемся на каждом шагу. Следя за историей этих поверхностных тел, мы неизбежно приходим к исходным соединениям, выделенным из магм, — к алюмосиликатам.

Для всех этих соединений чрезвычайно характерны многочисленные взаимные переходы друг в друга, в природе *или искусственно* в лабораториях, и образование ими одинаковых продуктов изменения. В биосфере, под влиянием явлений выветривания, они все способны давать глины, богатые каолином или из него состоящие[1]). Переходы этих тел друг в друга связаны бо́льшею частью с изменением группы атомов, находящихся в боковой цепи. Так например, для кальциевых тел рассматриваемого типа, имеющих общую химическую формулу

$$pCaAl_2Si_2O_8 \cdot qA,$$

можно дать следующую таблицу (см. таблицу 32)[2]).

[1]) Продукты присоединения к ортосиликатам, как мы ранее видели, при своем изменении, аналогично этому, переходят в опалы и промежуточные, богатые гидроксильными группами, силикаты.

[2]) Чтобы не переписывать формул, даем только числовые значения коэфициентов и характер гр. A. Взаимные переходы указаны стрелками.

p	q	A	
3	1	$Ca(OH)_2$	: эпидот, α-цоизит
3	2	$Ca(OH)_2$ / H_2O	: β-цоизит
3	2	$CaSiO_3$ / $Ca(OH,F)_2$	: везувиан
1	1	Ca_2SiO_4	: гроссуляр [1])
1	1	$CaSiO_3$ / H_2O	: пренит
1	1	CaO, $CaCO_3$, $CaSO_4$	: *мейонит*
1	2	H_2O	: лоусонит

[1]) Из группы гранатов.

Подобные же таблицы можно составить и для остальных ядер.

В дальнейшем изложении мы не будем рассматривать всех минералов этой группы, рассмотрим только наиболее важные.

Группа нефелина [1]

§ 271. Химический состав и классификация членов группы. Общая химическая формула минералов этой группы выражается следующим образом:

$$pNa_2Al_2Si_2O_8 \cdot qA, \text{ где } p = 2,\ 3 \ldots 8;\ q = 1.$$

В области изучения этой группы минералов имеется большой эмпирический и экспериментальный материал (работы Лемберга, Тугута, Вейберга, Горже и др.). Опытные исследования показали, что группа А весьма подвижна и может замещаться целым рядом разнообразных органических, галоидных и других соединений. Искусственно можно получить нефелиновые ядра, в боковой цепи которых будут находиться группы элементов, отвечающие щавелево-кислым или муравьино-кислым солям, в которые будут входить Se, Te и т. п. Таким образом, совершенно ясно, что известные в настоящее время минералы этой группы представляют собою лишь весьма небольшую часть возможных соединений этого типа.

Очень характерно, что величина p здесь довольно велика, и мы имеем характерную конденсацию ядер (аналогично тому, что известно для органических соединений). От величины p зависят физические свойства этих минералов. Повидимому, для отдельных минералов (на-

[1]) Или гр. элеолита.

пример, содалита, или нефелина) p очень меняется. Надо думать, что они представляют изоморфную смесь тел с одинаковой приставкой А, но с разной величиной p.

С точки зрения кристаллографической, группа нефелина распадается на две части: на тела *гексагональной* системы и на тела *кубической системы*. Химический характер относящихся сюда минералов и некоторые их физические свойства сведены в таблице 33.

Таблица 33

Ядро		А:	Минерал	Цвет наиболее характерный	Уд. вес	Тв.
$p Na_2Al_2Si_2O_8$	I. Гексагональная система	SiO_2	Нефелин	Голубой, красный, серый и др. (большею частью светлые оттенки)	2,55—2,65	5,5—6
		$CaCO_3$, $CaH_2C_2O_6$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$	Канкриниты [1])	Желтый, красный, розовый	2,42—2,48	5—5,5
		Na_2SO_4	β-девин			
		MCl	α-девин	Серый	2,4—2,5	6
	II. Кубическая система	NaCl	Содалит	Голубой, синий, серый и др. оттенки	2,2—2,4	5,5
		Na_2S, NaCl	Гакманит	Красновато-фиолетовый	3,3	5
		Na_2S, NaHS	Ультрамарин [2])	Голубой, синий, серый и др. оттенки	2,38—2,42	5,5
		Na_2SO_4	Гаюин	„ „	2,4—2,5	5—5,5
		$CaSO_4$	Нозеан	Преимущественно серые оттенки	2,28—2,4	5,5

[1]) Может быть всегда содержит H_2O (Замбонини, 1910).
[2]) Лазуриты.

Таким образом, с химической точки зрения, для этой группы соединений характерно, с одной стороны, Na ядро, с другой, — нахождение в этих соединениях C, S и Cl.

В состав ядра входит обычно некоторая изоморфная подмесь соответственных Ca и K ядер, т. е. более общая формула этих тел будет такова:

$$p(Na_2, Ca, K_2)Al_2Si_2O_8 \cdot qA.$$

Содержание K_2O в нефелине довольно постоянно и колеблется в пределах 4,34%—6,68%; отношение Na_2O к K_2O приближается обычно к 5.

Обычно разные члены ряда (отличающиеся A или *p*) дают в природе изоморфные смешения.

Весьма характерно отношение этих минералов к кислотам: все они легко разлагаются в минеральных кислотах и в ряде органических кислот как при нагревании, так и на холоду, причем кремневая кислота выпадает в форме геля; при разложении их в слабых кислотах (например 2% HCl), образуются довольно устойчивые золи кремнекислоты и SiO_2 выпадает из раствора только при выпаривании (аналогия с ортосиликатами). Есть факты, указывающие на то, что при растворении нефелина в разбавленных кислотах происходит не непосредственное выделение золя кремневой кислоты, а образование алюмокремневой кислоты с отношением Al : Si = 1 : 3 (Н. В. Белов, 1931 г.); П. А. Волкову, при действии на нефелин более слабых кислот, например сернистой, удалось получить алюмокремневую кислоту с отношением Al : Si = 1 : 1, отвечающим каолиновой кислоте. Растворы угольной кислоты, при наличии некоторого давления, повидимому, производят аналогичное разложение нефелина.

§ 272. Физические свойства. Кристаллический класс этих соединений не определен вполне точно для всех членов группы, но несомненно, что они большею частью, кристаллизуются не в полногранных классах. Может быть, разные члены ряда принадлежат к разным кристаллическим классам.

Нефелин кристаллизуется в пирамидальном классе гексагональной системы (L^6). В ясно образованных кристаллах нефелин встречается очень редко. Кристаллы его обычно очень мелки и имеют коротко столбчатый или пластинчатый облик, причем преобладающим развитием на них пользуются формы $(10\bar{1}0)$ и (0001), реже узкие грани $(10\bar{1}1)$ и еще реже $(11\bar{2}0)$ (всего известно 12 простых форм). По развитию форм кристаллы нефелина могут быть отнесены к бипирамидальному классу и принадлежность нефелина к классу (L^6) установлена путем изучения фигур травления и рентгеноскопическим исследованием.

Обычно нефелин встречается в виде зерен или в виде сплошных зернистых и плотных масс. Различают две его разновидности: собственно нефелин и элеолит, отличающийся несколько по своему внешнему виду. Для нефелина характерно нахождение его в форме кристаллов, бесцветность или светлая окраска, может быть, относительная трудноплавкость; для элеолита характерно нахождение, главным образом, в сплошных зернистых массах, жирный блеск, большею частью цветная окраска, легкоплавкость. Отличие между нефелином и элеолитом, может быть, связано с различной величиной *p*, однако, некоторые авторы (Бреггер) считают, что жирный блеск и меньшая прозрачность элеолита зависят от включений и что само по себе чистое вещество элеолита не отличается от вещества нефелина; за последние годы большинство авторов не делает различия между нефелином и элеолитом и употребляют эти названия, как синонимы.

Нефелин оптически одноосен и отрицателен; $Ng = 1{,}5327—1{,}5467$; $Np = 1{,}529 — 1{,}5422$; $Ng — Np = 0{,}003 — 0{,}005$.

Содалит (и другие минералы этого ряда) кристаллизуется в классе гексакистетраэдра кубической системы ($3L^2$, $4L^3$, $6P$) преимущественно в форме ромбического додекаэдра (110).

§ 273. Условия генезиса. Условия генезиса этих тел весьма определенны и резко очерчены. Все они, с точки зрения своего генезиса, представляют *характерные магматические образования*. Они образуются исключительно:

1) при застывании магм;

2) на контактах (пневматолитического характера).

Никогда не наблюдалось образование их из водных растворов. С другой стороны, для этих соединений вообще характерны Na магмы (натровые петрографические провинции), относительно бедные Si [1]). Обычно, нефелины замещают в магматических породах полевые шпаты, которые являются, при образовании нефелиновых тел, в меньшем развитии [2]). Богатые K магмы никогда не дают соединений этого типа [3]), что, как мы видели, связано с неустойчивостью продуктов присоединения к $K_2Al_2Si_2O_8$, не получаемых и искусственно. Таким образом, образование этих тел находится в связи с валовым элементарным составом магмы. Можно обобщить эти данные и утверждать, что, при

Таблица 34

Название	Магмы	Контакты с магмами
Нефелин	+ Плутонические и вулканические горные породы	+
Содалит [4])	То же	—
Канкриниты	+ Главным образом плутонические горные породы	+
Гаюин и нозеан	+ Исключительно вулканические горные породы	—
Ультрамарин	—	+
α- и β-девин	+ Вулканические горные породы	?

[1]) При более высоком процентном содержании Si в магме при тех же условиях образуются бо́льшею частью тела полевошпатовой группы.

[2]) Поэтому эту группу минералов часто называют «группой фельдшпатидов» (полевой шпат-фельдшпат).

[3]) Для этих магм, как уже раньше было указано, типично выделение лейцита.

[4]) Содалит, аналогично нефелину, образует две разновидности. Разновидность, соответствующая элеолиту (мутная, с характерным жирным блеском и густой цветной окраской), встречается, главным образом, в древних массивных породах — бо́льшею частью в элеолитовых сиенитах, миаските, причем почти исключительно в сплошном виде. Другая разновидность, так называемый «стекловатый содалит» (аналогичная собственно нефелину), встречается обыкновенно в новейших вулканических породах в виде мелких, бесцветных, или слабо окрашенных кристалликов в содалитовых трахитах, фонолитах и т. д.

высокой t°, продукты присоединения к ядрам типа $M_2Al_2Si_2O_8$, где $M_2 = K_2$, Ca, Ba, неустойчивы. Более подробные особенности генезиса этих минералов схематически представлены в таблице 34.

Нефелиновые породы разного характера (нефелиновые сиениты, нефелиновые базальты, нефелиновые базаниты, нефелиновые фонолиты и др.) очень распространены и скопляются иногда в огромных количествах (массивы Хибинских и Ловозерских тундр на Кольском полуострове, Ильменские и Вишневые горы на Урале. Лангезундфьорд в Норвегии, Гренландия и т. д.). В шлировых и дейковых выделениях иногда встречаются образования, почти сплошь состоящие из чистого нефелина (некоторые нефелиниты, уртиты — до 85% нефелина). Для нефелина чрезвычайно характерен парагенезис. Для нефелиновых сиенитов характерно отсутствие кварца; присутствуют щелочные полевые шпаты (анортоклаз, альбит, микроклинпертит), щелочные роговые обманки (арфведсонит, баркевикит и др.), щелочные пироксены (эгирин-авгит), эгирин; кроме того, типично присутствие разнообразных цирконовых и титановых минералов (циркон, эвдиалит, сфен, нептунит и др.), которые в пегматитовых выделениях скопляются иногда вместе с нефелином в значительных количествах; в Хибинских тундрах известно колоссальное скопление, вместе с нефелином, апатита.

То же самое относится и к содалиту, в общем, значительно менее распространенному, чем нефелин (содалитовые сиениты, содалитовые трахиты и др.). И здесь встречаются выделения шлирового характера из чистого плотного содалита (Гренландия). Другие минералы этой группы относительно более редки, но тоже являются важной и характерной составною частью массивных пород. Известны канкринитовые сиениты, гаюиновые фонолиты, гаюиновые базальты, гаюиновые трахиты и т. д.

Аналогично другим магматическим минералам, образование многих тел данной группы связано с пневматолитическими процессами. Например содалит образуется в магме при действии паров Cl или NaCl на ранее выделенные алюмосиликаты; нефелин и канкринит нередко встречаются в миаролитовых и других пустотах породы и т. д.

Контактовые выделения минералов этой группы еще теснее связаны с процессами пневматолиза.

Несколько выделяется по способу своего образования лазурит, — он неизвестен в магматических породах и встречен в контактах известняков с гранитом (провинция Бадахшан в Афганистане, р. Слюдянка в Забайкалье и др.).

§ 274. Изменение. Минералы этой группы мало устойчивы и легко подвергаются изменению, как на земной поверхности под влиянием процессов выветривания, так и под влиянием метаморфизма в более холодные фазы гидротермального процесса. На земной поверхности они до такой степени неустойчивы, что процесс распадения некоторых из них (например канкринита) идет даже в музеях под влиянием воздуха.

При процессах изменения, элементы присоединения (A) отпадают и дают начало соответственным галоидным соединениям, сульфатам,

карбонатам. Основное ядро также подвергается изменениям—гидратизации, замене Na другими металлами и пр. Общий характер изменения гр. нефелина может быть представлен следующей схемой:

Гр. нефелина $p Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot qA$ →

1. Каолин $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$
2. ↑ ↑ ↑ Цеолиты $(Na_2Ca)Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}mH_2O$
3. Слюды $p(OH)_2KAl_3Si_3O_{10} \cdot qA$
4. Гранаты $M^{II}Al_2Si_2O_8 \cdot qA$
5. Альбит $Na_2Al_2Si_6O_{16}$
6. Карбонаты, сульфаты, хлориды.

Переход нефелина в натролит и другие цеолиты — *шпреуштейнизация нефелина* — связан с присоединением H_2O и идет иногда в больших масштабах под влиянием термальных растворов. Иногда наблюдается превращение нефелина в анальцим ($Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$).

Нередко наблюдается альбитизация нефелина, происходящая под влиянием растворов, содержащих SiO_2.

Значительно реже наблюдается превращение нефелина в калиевую слюду. Лакруа описал редкие случаи перехода нефелина в гроссуляр ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$); последний образуется вначале по трещинам, а затем полностью замещает нефелин.

Нефелиновые породы на земной поверхности сильно выветриваются — зерна нефелина мутнеют, покрываются землистым налетом и потому легко отличаются невооруженным глазом от зерен более устойчивых полевых шпатов, содержащихся в породе. Иногда выветривание нефелина идет настолько далеко, что все поверхностные зерна его нацело разлагаются и выщелачиваются, а на их месте получаются углубления, вследствие чего на породе наблюдается своеобразная неровная поверхность.

§ 275. В настоящее время нефелин имеет широкое применение в целом ряде отраслей промышленности. Вследствие легкой разлагаемости кислотами и большого содержания Al_2O_3 (31,14—33,9%) и Na_2O (12,6—17,1%), он может служить материалом для добычи окиси алюминия и соды; большое содержание в нефелине Na_2O и K_2O и сравнительно низкая $t°$ его плавления (природный нефелин плавится при $t°$ около 1100°) позволяют получать из него устойчивое стекло почти без добавки щелочей; в фарфоровой промышленности он может служить заменителем полевого шпата и т. д. Неисчерпаемые запасы нефелина в Хибинском массиве дают огромные перспективы для промышленного его использования.

Группа эпидота

§ 276. Химический состав и классификация членов группы. Общая формула минералов этой группы выражается так:

$$pCaAl_2Si_2O_8 \cdot qA,$$

где $A = Ca(OH_2)$; $p = 3$, $q = 1$.

Al может изоморфно замещаться Fe, Mn, Cr. Таким образом, эту группу соединений с химической точки зрения можно рассматривать, как продукты присоединения к $CaAl_2Si_2O_8$ (анортит). Группа эта и генетически тесно связана с плагиоклазами. В эпидотах заключается иногда некоторое количество MgO и FeO, входящих, повидимому, в состав ядра [1]). Анализы цоизита иногда дают две частицы воды, и такие цоизиты должны быть представлены формулой

$$3CaAl_2Si_2O_8 \begin{cases} Ca(OH)_2 \\ H_2O \end{cases}$$

Очень может быть, что то же самое имеет место и для эпидотов, оптическое исследование которых указывает на существование среди них нескольких различных по свойствам тел.

Химический характер относящихся сюда минералов и некоторые их физические свойства сведены в таблице 35.

Таблица 35

Минерал	Химический состав	Кристаллическая система	Цвет	Уд. вес	Тв.
Эпидот	$3Ca(Al, Fe)_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$	Моноклинная	Большею частью зеленый	3,25—3,50	6—7
Клиноцоизит	$3CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$	То же	Серый, желтый		
Пьемонтит	$3Ca(Al, Mn, Fe)_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$	То же	Фиолетовый розовый	3,4	6,5
Цоизит	$3CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$	Ромбическая	Бесцветный или светло-зеленый разных оттенков	3,25—3,36	6

§ 277. Физические свойства. Эпидот кристаллизуется в моноклинной системе и дает прекрасно образованные кристаллы, характеризующиеся необыкновенным богатством простых форм (до 275) и сложностью комбинаций. Кристаллы эпидота вытянуты по оси *Y* (ось симметрии). Грани, параллельные оси *Y*, обычно исштрихованы. Иногда наблюдаются двойники по (100). Спайность средняя по (001) и несовершенная по (100). Кроме кристаллов, часто соединенных в друзы, эпидот образует также шестоватые, зернистые и плотные агрегаты; нередко встречается в виде псевдоморфоз по другим минералам. Цвет эпидотов обычно весьма характерен: они окрашены, по преимуществу, в фисташково-зеленый цвет различной интенсивности

[1]) То же самое надо допустить и для Sr и Pb (ганкокит).

(иногда почти до черного); интенсивность окраски зависит от содержания Fe_2O_3 — чем больше Fe_2O_3, тем темнее окраска эпидота. Очень бедные железом эпидоты, носящие название клиноцоизита, имеют слабую серую или желтоватую окраску. Марганцевый эпидот, носящий название пьемонтита, окрашен в фиолетовый или красновато-черный цвет.

В зависимости от содержания Fe_2O_3, у эпидотов сильно колеблются их оптические свойства. У клиноцоизита Ng — 1,734; Nm — 1,729; Np — 1,724; $Ng - Np = 0{,}010$; $2V = +85°$. У эпидотов Ng до 1,780; Nm до 1,763; Np до 1,729; $Ng - Np$ до 0,51; $2V$ от — 68 до + 90°. Эпидоты обнаруживают отчетливый плеохроизм. Содержание Fe_2O_3 в такой мере влияет на оптические свойства эпидотов, что химический состав их легко и довольно точно можно устанавливать путем определения оптических констант.

Цоизит кристаллизуется в бипирамидальном классе ромбической системы (C, $3L^2$, $3P$) [1]. Дает призматические кристаллы, вытянутые по оси Z и покрытые вертикальными штрихами. Спайность средняя по (010). Чаще образует шестоватые, зернистые, плотные агрегаты. Бесцветен или слабо окрашен; марганцовая разность цоизита, содержащая некоторое количество Mn_2O_3 и носящая название тулита, имеет розовый или персиково-красный цвет.

В зависимости от содержания Fe_2O_3, оптические свойства цоизита колеблются: $Ng = 1{,}702—1{,}706$; $Nm = 1{,}696—1{,}702$; $Np = 1{,}696 — 1{,}700$; $Ng - Np = 0{,}005—0{,}009$; $2V =$ от $+30$ до $+60°$. В зависимости от ориентировки эллипсоида оптической упругости, выделяют две разности: α-цоизит и β-цоизит. В α-цоизите плоскость оптических осей параллельна (010), т. е. направлению плоскости спайности, Ng совпадает с осью X, а Nm с осью Y; в β-цоизите плоскость оптических осей параллельна (001) и перпендикулярна плоскости спайности (Ng совпадает с осью X, а Nm с осью Z). α-цоизит не содержит Fe_2O_3, а β-цоизит содержит Fe_2O_3 до 5%.

§ 278. Общий характер условий генезиса продуктов присоединения к Са алюмосиликатовому ядру. Как в группе эпидота, так и вообще в продуктах присоединения к кальциевому алюмосиликатовому ядру, бросается в глаза присутствие в группе А элементов воды. Уже это обстоятельство заставляет предполагать, что условия генезиса минералов группы эпидота в общем отличны от условий генезиса минералов, являющихся продуктами присоединения к натровому алюмосиликатовому ядру (минералов группы нефелина). И действительно, *тела группы эпидота никогда не выпадают непосредственно из магм.* В отдельных случаях мы имеем лишь их выделение в пневматолитических стадиях магм (эпидот и пьемонтит) в некоторых дейках и гранитах. *Минералы эти гораздо чаще являются характерными метаморфическими и отчасти поверхностными образованиями.* Таким образом, продукты присоединения к Са ядру резко отличны от продуктов присоединения к Na алюмосиликатовому ядру. Эти последние устойчивы при высокой $t°$; при обычных условиях, господствующих на

[1]) Возможно, что он псевдоромбический.

земной поверхности, они легко распадаются; они легко также разлагаются кислотами. *Продукты же присоединения к Ca алюмосиликатовому ядру, наоборот, малоустойчивы при высокой t°; при обычных условиях они весьма устойчивы и трудно разлагаются кислотами*[1]).

§ 279. Условия генезиса эпидотов. Можно выделить следующие различные случаи генезиса этих минералов в природе:

1) выделение при процессах метаморфизации;

2) выпадение из водных растворов;

3) образование при процессах выветривания.

1. Наиболее обычно образование минералов группы эпидота при процессах метаморфизации *под влиянием горячих водных растворов*. В этих случаях эпидоты образуются почти из всех минералов, содержащих в своем составе ядро $CaAl_2Si_2O_8$.

Процесс *эпидотизации полевых шпатов* имеет весьма широкое распространение. Давно уже было замечено, что плагиоклазовые породы *зеленеют*. Долгое время не могли разобраться в причинах этого явления. Процесс этот до такой степени характерен, что такие плагиоклазовые породы получили особое название зелено-каменных пород — «грюнштейнов». В конце 60-х годов прошлого столетия, после введения микроскопа в петрографические исследования, «зеленокаменные» породы стали предметом усиленного изучения. В результате исследования оказалось, что изменение в окраске многих таких пород обусловливается переходом главной составной части их — плагиоклазов — в эпидот. При этом, изменению подвергается *только анортитовая частица*, тогда как альбитовая частица остается устойчивой. Процесс этот идет в природе в огромных размерах, причем наблюдается не только в группе плагиоклазов. Так например, известны переходы в эпидот авгитов и роговых обманок, заключающих в изоморфной подмеси Ca алюмосиликаты.

Чрезвычайно обычно образование эпидота *в контактовых зонах*.

---

[1]) Подобно тому, что указано для мелилит-гранатов (§ 148), в группе кальциевых ядер должны наблюдаться явления изомерии. *Одним из примеров* может служить одно близкое к эпидотам тело. Это очень характерный минерал метаморфических пород, частью образующийся из плагиоклазов — *лоусонит*, состава $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$. Он встречается в виде мельчайших призм ромбической системы, *и генетически и парагенетически* тесно связан с гранатами. Он обладает весьма большой прочностью своего Ca-ядра, почти пассивно относится к действию минеральных кислот и вообще очень трудно выделяет при этих реакциях Ca; лишь после прокаливания легко *разлагается кислотами* (как анортит). Известно другое тело, эмпирическая формула которого тоже $CaH_4Al_2Si_2O_{10}$, т. е. целиком отвечает эмпирической формуле лоусонита. Однако, минерал этот по своим химическим функциям весьма резко отличается от лоусонита. Уже уксусная кислота разлагает это соединение с выделением Ca; небольшое нагревание выделяет элементы воды; соединение вообще легко переходит в каолин. *Таким образом, совершенно ясно*, что мы имеем перед собою тело совершенно иного строения (элементы воды лоусонита выделяются лишь при t° красного каления). Минерал этот был назван *гибшитом*. Все заставляет рассматривать гибшит, как изомер лоусонита, состава $H_2Al_2Si_2O_8 \begin{cases} CaO \\ H_2O \end{cases}$. Минерал этот парагенетически тесно связан с цеолитами.

Здесь в эпидот переходят все Са алюмосиликаты каолинового строения, образовавшиеся в более ранние фазы контактового постмагматического процесса (гранаты, везувианы, скаполиты, прениты и пр.). Образование эпидота происходит в *последние, уже более холодные, фазы гидротермального процесса.* Это видно из того, что эпидот очень часто образует псевдоморфозы по вышеуказанным минералам. Процесс формирования эпидота протекает, повидимому, в два этапа: сначала образуется псевдоморфоза по первичному минералу (наиболее часто по гранату), а затем происходит перекристаллизация и эпидот выделяется в присущих ему кристаллических образованиях. Характер и состав образующегося эпидота зависят от состава первичных минералов и, может быть, от присутствия соединений железа в метаморфизующих растворах; гроссуляр ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$) дает, обычно, начало светлому эпидоту, приближающемуся по составу к клиноцоизиту; андрадит [$Ca(FeAl)_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$] является материалом для образования темного эпидота, богатого Fe_2O_3. В контактовых месторождениях иногда значительная часть граната превращается в эпидот и последний скопляется в значительных количествах, выделяясь нередко в прекрасно образованных кристаллах.

Такого же порядка явления протекают в *метасоматических жилах* и *среди магматических пород*, где эпидот образуется, несомненно, из различных Са алюмосиликатов в последние фазы гидротермального процесса, под влиянием водных растворов.

Цноизит образуется при тех же условиях, как и эпидот. Плагиоклазы нередко превращены в плотный цоизит (так называемый *соссюрит,* представляющий собою смешение цоизита с другими продуктами изменения плагиоклазов — слюдой, альбитом, цеолитами, кварцем и т. д.). Когда идет образование эпидота и когда цоизита — не выяснено; повидимому, это зависит от присутствия соединений железа в изменяющей полевые шпаты среде.

Эпидот встречается среди *кристаллических сланцев,* где образование его связано также с метаморфизацией Са алюмосиликатов.

2. Эпидот выделяется также из *горячих водных растворов* в верхних частях гидротермальных жил (кварцевых, рудных, альпийского типа), где образует нередко прекрасно образованные кристаллы, и в пустотах вулканических пород.

3. Несомненна также возможность образования эпидота под влиянием *процессов выветривания.* Некоторые случаи эпидотизации плагиоклазов и образования «зелено-каменных» пород, может быть, следует объяснить процессами этого типа.

§ 280. Изменение эпидотов. В поверхностной зоне земной коры и на земной поверхности тела эти весьма устойчивы и как бы накопляются, представляя собою почти единственные алюмосиликаты каолинового строения, устойчивые при обычных условиях t и p и при действии остальных факторов выветривания. Переход в каолин идет, повидимому, очень трудно. Известны переходы эпидотов в хлориты, слюды, гранаты, везувианы. Отсутствие этих соединений в глубоких слоях литосферы заставляет предполагать, что в *глубинах земной коры эпидоты должны обратно* (путем метаморфизации) *переходить в пла-*

гиоклазы. К сожалению, подтверждения этого теоретического вывода результатами опытных исследований мы не имеем.

Группа граната

§ 281. Химический состав и классификация членов группы. Общая химическая формула этой группы минералов выражается так:

$$p\overset{II}{M}\overset{III}{R_2}\overset{IV}{R_2}O_8 \cdot qA,$$

где $p = 1$; $q = 1$; $A =$ ортосиликат $\overset{II}{M}_2SiO_4$.

При этом $\overset{II}{M} = Mg, Ca, Fe, Mn, Zn$

$\overset{III}{R} = Al, Fe, Cr, Mn, Ti, [Y], [Ce]$ [1]), (V)

$\overset{IV}{R} = Si, Ti, (Zr)$.

Таким образом, в этой группе мы впервые среди продуктов присоединения встречаемся с большим разнообразием химических элементов, входящих в состав основного ядра. Характерно нахождение в гранатах Ti различной функции. И для титаносодержащих тел здесь приходится допустить возможность аналогичных продуктов присоединения типа:

$$p\overset{II}{M}Al_2Ti_2O_8 \cdot qA.$$

Гранаты обычно рассматривают как двойную ортокремневую соль двухвалентного и трехвалентного металлов и дают им общую формулу: $\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}_2\,[SiO_4]_3$. Гранаты являются одними из немногих соединений, которые, при допущении за Al_2O_3 основных свойств и за Al способности замещать водород кремневых кислот, хорошо укладываются в формулу ортосиликатов. Однако такое представление о химической конституции гранатов не может считаться правильным. Как уже указывалось, Al_2O_3 всегда в природе обладает свойствами кислотного ангидрида и в силикатах играет одинаковую с SiO_2 роль. Существование в гранатах алюмокремневого каолинового ядра с несомненностью доказывается как реакциями его образования, так и разложения:

а) гранаты образуются иногда при метаморфизации полевых шпатов, содержащих анортитовую молекулу;

б) при процессах метаморфизации гранаты, в свою очередь, переходят в алюмосиликаты каолинового строения — эпидоты, слюды, цеолиты, каолин;

в) при соответствующих условиях, гранаты легко получаются путем лабораторного синтеза:

$$\overset{II}{M}Al_2Si_2O_8 + \overset{II}{M}_2SiO_4 = \overset{II}{M}Al_2Si_2O_8 \cdot \overset{II}{M}_2SiO_4,$$

---

[1]) Как было уже раньше указано, символы [Y] и [Ce] сокращенно обозначают целую группу иттровых и церовых элементов, обыкновенно встречающихся вместе и обладающих по своим химическим функциям многими собственными чертами. В [Y] группе преобладает иттрий, в [Ce] — церий.

причем кристаллическая форма этих, искусственно полученных, тел вполне идентична с формой природных гранатов.

Поэтому гранаты не могут считаться простыми силикатами, производными ортокремневой кислоты, а представляют собою алюмосиликаты и должны быть отнесены к подотделу продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения.

Гранаты, в виде соединений строго определенного состава, встречаются очень редко и, в большинстве случаев, мы имеем в них изоморфные смеси, нередко очень сложные, в которых элементы изоморфного ряда Mg, Fe, Mn, Ca, Zn, а также ряда Al, Fe, Cr, Mn, Ti замещают друг друга в самых разнообразных отношениях. Поэтому число минералов этой группы, различающихся по своему химическому составу, очень велико, и их точная классификация весьма затруднительна. Существует целый ряд названий для гранатов различного химического состава, но эти названия объединяют соединения весьма колеблющегося состава и нередко одно и то же название дается различными авторами гранатам, резко отличным по своему составу.

Считаясь, главным образом, с ядром граната и учитывая в нем лишь преобладающее соединение (растворитель), можно в общих чертах наметить следующие типы гранатов:

Кальциевый алюмогранат $CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ гроссуляр
» ферригранат $CaFe_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ андрадит
» хромгранат $CaCrSi_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ уваровит
Магнезиальный алюмогранат $MgAl_2Si_2O_8 \cdot Mg_2SiO_4$ пироп
» ферригранат $MgFe_2Si_2O_8 \cdot Mg_2SiO_4$ —
Железистый алюмогранат $FeAl_2Si_2O_8 \cdot Fe_2SiO_4$ альмандин
» ферригранат $Fe^{II}Fe^{III}_2Si_2O_8 \cdot Fe_2SiO_4$ —
Марганцовый алюмогранат $MnAl_2Si_2O_8 \cdot Mn_2SiO_4$ спессартин
» ферригранат $MnFe_2Si_2O_8 \cdot Mn_2SiO_4$

Под именем меланита значится TiO_2, содержащий андрадит, для которого может быть дана формула $(Ca, Mg, Fe)(Fe, Al)_2(Si, Ti)_2O_8 \cdot (Ca, Fe)_2SiO_4$. Под именем иваарита значится Ti_2O_3 и TiO_2 содержащий гранат $Fe, (Al, Ti)_2(Ti, Si)_2O_8 \cdot Fe_2(Si, Ti)O_4$. Иттровым гранатом называют гранат, содержащий редкие земли.

Кроме указанных выше, для гранатов существует очень большое число названий, данных различными авторами, в зависимости от колебаний химического состава, цвета, каких-либо физических особенностей граната или других случайных признаков. Необходимо отметить, что для обозначения всей группы этих минералов существует название вениса, которое очень распространено для гранатов на Урале.

§ 282. Физические свойства гранатов. Несмотря на такое разнообразие в химическом составе гранатов, все они отличаются редким постоянством своей кристаллической формы. Все гранаты кристаллизуются в полногранном классе кубической системы. Гранаты очень часто встречаются в хорошо образованных кристаллах, достигающих нередко значительной величины (до 10 *см* в поперечнике и более). Обычно на кристаллах граната развита лишь одна форма (110) —

ромбический додекаэдр [1]) (рис. 44) — до такой степени часто встречающаяся, что получила особое название — гранатоэдр. Нередко к ней присоединяются грани формы (211), развитые, однако, в подчиненном положении (рис. 45); в некоторых случаях, однако, форма (211) получает преобладающее развитие и иногда развивается настолько значительно, что совершенно вытесняет грани (110) (рис. 46). Чрезвычайно интересно то явление, что форма (110), как господствующая, характерна, по преимуществу, для гранатов метаморфических пород, а форма (211) в самостоятельном развитии характерна для гранатов, происшедших путем выделения из магм. На кристаллах граната, помимо этих форм, иногда встречаются и некоторые другие (главным образом сорокавосьмигранники), но, что особенно характерно, *на них почти никогда не встречаются простейшие формы* кубической

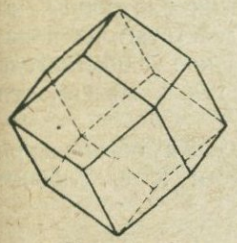


Рис. 44.

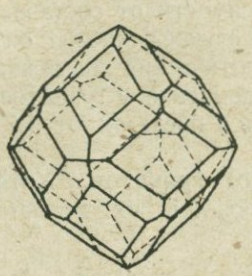


Рис. 45.

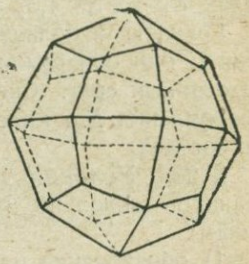


Рис 46.

системы — октаэдр (111) и особенно куб (100); в самостоятельном развитии эти формы для граната неизвестны. Двойники для граната чрезвычайно редки по (210). Часто гранат встречается в сплошных массах и в плотных агрегатах. Спайность у граната весьма несовершенная, обычно она даже не обнаруживается; излом раковистый или неровный.

Цвет гранатов чрезвычайно разнообразен; встречаются гранаты от бесцветных водянопрозрачных до густочерных, переходя через все цвета, *исключая синий*. Такое разнообразие и непостоянство окраски гранатов совершенно естественно, принимая во внимание возможность содержания в них Fe, Mn и Ti в различных формах окисления, являющихся интенсивными красителями. Определение типа гранатов по их окраске в большинстве случаев является делом невозможным и обычно ведет к грубым ошибкам. Кальциевый алюмогранат, отвечающий формуле $CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$, бесцветен и водянопрозрачен или окрашен в чисто-белый цвет; уже небольшие подмеси других окислов

[1]) Чрезвычайно развитая способность к изоморфизму этих соединений, легкость синтеза, большое кристаллографическое сходство отдельных членов этого ряда между собою, во многом напоминают аналогичные свойства квасцов. Чрезвычайно разнообразные квасцы кристаллизуются в октаэдрах кубической системы. Такое же постоянство формы, наряду с разнообразием химического состава, наблюдается у шпинелей — (111) кубической системы — и у блеклых руд. К числу таких тел с очень постоянной формой и весьма большим разнообразием химического состава принадлежит и рассматриваемая группа гранатов.

придают ему разнообразную окраску — серую, зеленую, желтую, розовую; под именем гессонита иногда выделяют своеобразный по окраске кристаллический кальциевый алюмогранат — медово- и померанцево-желтый или гиацинтово-красный. Кальциевый ферригранат имеет весьма разнообразный цвет, но чаще встречается в зеленых тонах; наиболее чистая прозрачная разность его, имеющая желтоватоили изумрудно-зеленый цвет, названа демантоидом (Урал, Сысертский завод, дер. Полдневая). Кальциевый хромгранат имеет характерный темный изумрудно-зеленый цвет. Пироп, альмандин и спессартин имеют разнообразную окраску, но преобладают красные и красно-фиолетовые тона. Меланит имеет черный цвет.

Блеск гранатов стеклянный, часто жирный. Твердость большая, — 6,5—7,5; уд. вес относительно большой и колеблется в широких пределах от 3,5 до 4,3, в зависимости от состава.

Гранаты, в большинстве случаев, вполне оптически изотропны, но иногда они обнаруживают оптические аномалии и действуют на поляризованный свет. Светопреломление у гранатов сильное — показатель преломления *Nm* колеблется в пределах от 1,7 до 1,9, в зависимости от состава.

§ 283. Условия генезиса гранатов. Хотя условия образования гранатов довольно разнообразны, их можно свести к следующим типам:

1) образование из магм;
2) образование в пегматитовых жилах;
3) образование среди кристаллических сланцев;
4) образование в контактах с магмами;
5) образование из водных растворов.

1. Гранаты *встречаются во многих интрузивных породах*, где они являются довольно обычным акцессорным минералом. Они выделяются из магмы одними из первых, почему оказываются, нередко, хорошо кристаллически образованными. Чаще здесь встречаются альмандин и пироп, реже спессартин и меланит.

2. Для *гранитных пегматитов* гранат является довольно обычным минералом. Он образуется в различные фазы пегматитового процесса: в эпимагматическую фазу B (*по Ферсману*) выделяется альмандин в виде мелких кристалликов (211) или (110), в надкритические фазы F и G (может быть уже при наличии водных растворов) выделяется гранат, преимущественно спессартинового типа, в виде кристаллов (211), который парагенетически связан с мусковитом и кварцем.

3. В *метаморфических породах* сфера их образования приурочена к глубоким слоям этих пород. Они образуются под влиянием большого давления в областях регионального метаморфизма и встречаются среди различных гнейсов и кристаллических сланцев, иногда в весьма значительных количествах; в этих условиях наиболее обычно образование альмандина. Гранаты также часто встречаются вблизи тектонических трещин, зальбанд, где они являются не жильными минералами, а телами, образование которых связано с механической энергией сдвигов, трения, вообще с большим давлением.

4. Образование граната в *контактовых зонах под влиянием кислых интрузий* является особенно характерным. В контактах известняков с интрузиями гранитного типа очень часто происходит образование мощных, «*скарновых*» зон, состоящих по преимуществу из граната (главным образом, гроссуляра и андрадита). Образование граната происходит под влиянием эманаций, выделяющихся из остывающего магматического очага в *пневмато-гидротермальный этап контактного процесса.* В эндоконтактовой зоне гранат образуется за счет плагиоклазов уже застывшей массивной (гибридной, обогащенной Ca) породы. В экзоконтактовой зоне формирование граната происходит за счет известняка под влиянием привноса SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3. В зависимости от состава самого известняка и характера притекающих горячих растворов, образуется гранат того или иного состава. В этого типа месторождениях гранат встречается обычно совместно с целым рядом других контактовых минералов, среди которых можно указать диопсид, геденбергит, волластонит, сфен, везувиан, эпидот, магнетит, различные сернистые соединения и др.

5. Для гранатов типа андрадита и уваровита есть указания на процессы образования их, идущие, при относительно *низких t* и *p*, из водных растворов. Однако этот способ выделения гранатов не вполне ясен. Уваровит приурочен, большею частью, к скоплениям хромистого железняка и встречается обычно совместно с клинохлором, кеммереритом, серпентином и др.

В таблице 36 дается схема образования гранатов в различного типа месторождениях.

Таблица 36 [1])

Название	Магмы	Пегматитовые жилы	Метаморфические породы	Контакты	Водные растворы
1. Гроссуляр	—	—	+	⊕	?
2. Андрадит	+	—	+	⊕	+
3. Уваровит	—	—	?	—	+
4. Пироп	⊕	—	—	—	—
5. Альмандин	⊕	+	⊕	+	—
6. Спессартин	+	⊕	+	+	—

[1]) Знаком ⊕ отмечены наиболее типичные и важные способы образования.

§ 284. Изменение гранатов. Уже на основании химического состава этих тел и условий их генезиса можно сделать заключение о неустойчивости их на земной поверхности. В самом деле, многие элементы, входящие в состав гранатов, на земной поверхности легко

окисляются и переходят в более устойчивые при данных условиях формы.

$$\overset{II}{Fe} \rightarrow \overset{III}{Fe}$$

$$\overset{II}{Mn} \rightarrow \overset{IV}{Mn}$$

Ca, Mg → сульфаты, карбонаты и пр.

Таким образом, под влиянием H_2O, CO_2, O воздуха, соединения эти на земной поверхности подвергаются обычным процессам выветривания, переходя, подобно многим ранее рассмотренным алюмосиликатам каолинового типа, в каолин и в цеолиты.

Гранаты, образуясь при высоких температурах при процессах магматических или постмагматических, легко подвергаются *метаморфизации при низкотемпературных фазах гидротермального процесса*; как указывалось выше, они легко превращаются в эпидот, который часто образует по ним псевдоморфозы [1]); в более редких случаях они превращаются в слюды (обычно богатые Mg).

Однако в природе существует еще другой процесс изменения этих соединений — для гранатов, богатых Mg и $\overset{II}{Fe}$, известен переход их в хлориты, т. е. алюмосиликаты иного строения. Этот процесс перехода гранатов в хлориты заставляет предполагать, что в некоторых гранатах (богатых Mg и $\overset{II}{Fe}$) связь между основным ядром и группой A оказывается более сложной, чем это представляется нашей обычной формулой.

В глубинах земной коры, очевидно, нужно ожидать обратного процесса: каолин, эпидоты и т. д., при соответственных благоприятных условиях в химическом составе окружающей среды, должны переходить в гранаты. Это подтверждается в действительности, так как гранаты, как мы видели, постоянно образуются в глубинных метаморфических породах.

Практическое значение гранатов незначительно. Некоторые из них (альмандин, пироп, демантоид [2]) хорошо шлифуются и употребляются как драгоценный камень (однако небольшой цены). Кроме того, некоторые гранаты (главным образом альмандин из кристаллических сланцев) употребляются, благодаря своей твердости до 7,5, как абразивный материал, для выделки особой гранатовой бумаги.

Другие минералы типа $p\overset{II}{M}Al_2Si_2O_8 \cdot qA$ с Ca и Mg ядром

§ 285. В предыдущих параграфах мы рассмотрели продукты присоединения к алюмосиликатам типа $p\overset{II}{M}Al_2Si_2O_8qA$. Однако этими соединениями далеко не исчерпываются минералы данного строения,

---

[1]) Этим во многих случаях, особенно в контактовых месторождениях, объясняется их действие на поляризационный свет, что нередко приписывается их «оптической аномалии».

[2]) Граненый демантоид желтовато-зеленого цвета в общежитии известен обычно под именем «хризолита».

встречающиеся в природе. В таблице 37 приводится химический состав и некоторые физические свойства нескольких минералов этого типа.

Таблица 37

Химическая формула	Название	Кристаллическая система	Тв.	Уд. вес	Цвет
$CaAl_2Si_2O_8 \begin{cases} CaSiO_3 \\ H_2O \end{cases}$	Пренит	Ромбическая	6—7	2,8—2,9	Светлозеленый
$3CaAl_2Si_2O_8\ 2 \begin{cases} CaSiO_3 \\ Ca(OH)_2 \\ CaF_2 \\ CaO \end{cases}$	Везувиан	Квадратная	6,5	3,35—3,45	Зеленый Бурый Желтый
$CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$	Лоусонит [1])	Ромбическая	8,5	3,09	Бесцветный или голубоватый
$4(Mg, Fe)Al_2Si_2O_8 \begin{cases} H_2SiO_3 \\ SiO_2 \end{cases}$	Кордиерит	„	7—7,5	2,59—2,66	Синий, зеленый желтый
$(Mg, Fe)Al_2Si_2O_8 \cdot FeH_2SiO_4$	Хлорофиллит [2])	„			

[1]) Подобно минералам гр. эпидота, никогда не выделяется из магм, представляя собою типичный минерал, образующийся из водных растворов под большим давлением.

[2]) Хлорофиллит является обычным продуктом изменения кордиерита. Иногда кордиерит изменен в него *нацело*.

Несколько подробнее мы рассмотрим пренит, везувиан и кордиерит, встречающиеся в природе довольно часто и являющиеся характерными образованиями некоторых процессов.

§ 286. Пренит является чисто кальциевым минералом и почти никогда не содержит других двухвалентных металлов. Довольно обычно содержание в нем Fe_2O_3 (иногда до 4% и даже более), которая изоморфно замещает Al_2O_3. Вода выделяется только при ярко-красном калении и является, несомненно, водой конституционной.

Дает таблицеобразные или коротко-столбчатые кристаллы, которые обычно образуют веерообразные, шаровидные, гроздевидные или почковидные группы скорлуповатого сложения; встречается также в сплошном виде или в зернистых агрегатах. Блеск стеклянный, слегка перламутровый.

При высоких температурах не образуется. Генезис типично *гидротермальный*. Встречается среди различных, главным образом основных, горных пород, как продукт изменения плагиоклазов, в контактах известняков с кислыми магмами, в жилах. Пренит часто является спутником самородной меди в основных вулканических породах (парагенезис не ясен). Превращается в цеолиты, совместно с которыми нередко встречается. В глубоких зонах земной поверхности пренит неустойчив и переходит в полевые шпаты.

§ 287. Везувиан весьма сложен по своему химическому составу и приведенную выше формулу можно рассматривать лишь как некоторую схему. Несмотря на большое число анализов, даже эмпирическую формулу везувиана нельзя считать окончательно установленной. Анализы везувианов показывают большое разнообразие

входящих в них окислов и значительные колебания в их содержании. Кроме обычных для везувианов SiO_2, Al_2O_3, CaO и H_2O в них установлены: щелочи (до 1,5%), MgO (до 4,5%), FeO (обычно до 2%), MnO (до 1,5%), Fe_2O_3 (до 4,8%), Cr_2O_3 (до 2,5%), TiO_2 (до 1,6%). Весьма характерным для везувианов является наличие в них F и B_2O_3. Содержание F достигает в некоторых случаях 2%, но есть везувианы, вовсе не содержащие F [он заменен в них (OH)]. B_2O_3 в небольших количествах находится почти во всех везувианах, но иногда его содержание доходит до 10%. Некоторые анализы указывают на содержание в везувиане CO_2. Наконец, в 1930 г. Палах и Бауер опубликовали анализ везувиана с 9,20% BeO. Помимо большого разнообразия в составе, трудность точного анализа усугубляется еще тем обстоятельством, что везувиан совершенно не разлагается кислотами, а, будучи прокален или сплавлен с содой, теряет F, который летит в виде какого-то неустановленного соединения (AlF_3 или SiF_4?). Поэтому в настоящее время трудно говорить с уверенностью не только о химической конституции везувиана, но и об его эмпирической формуле. Судя по реакциям образования и изменения его, можно с большой долей вероятности предполагать, что он представляет собою продукт присоединения к алюмосиликату каолинового строения и ближе всего стоит к гранатам (за полиморфную разность которых его прежде считали), но группа A в нем более разнообразна и сложна. При таком предположении его формула, в общем виде, может быть представлена так:

$$p\overset{II}{M}\overset{III}{R_2}\overset{IV}{R_2}O_8 \cdot qA,$$

где $\overset{II}{M}$ = Ca, Mg, Fe, Mn, Be(Na_2, K_2),

$\overset{III}{R}$ = Al, Fe, Cr, Mn, B,

$\overset{IV}{R}$ = Si, Ti,

F и (OH) находятся, может быть, в группе A.

Наличие в везувианах B_2O_3, и притом иногда в значительном количестве, сближает их с группой алюмоборосиликатов (см. ниже).

Везувиан кристаллизуется в полногранном классе квадратной системы *(C, L^4, $4L^2$, 5P)* и очень часто встречается в хорошо образованных кристаллах, иногда с большим числом простых форм (их известно больше 50).

Цвет везувиана зеленый, желтый, бурый разных оттенков, очень редко голубой, красный и почти черный. Хромовый везувиан имеет темный изумрудно-зеленый цвет, аналогичный с цветом уваровита. Под именем вилуита известен везувиан с р. Вилия в Якутской области, отличающийся своими крупными кристаллами и содержанием B_2O_3 до 4,14%.

Путем непосредственной кристаллизации из магм, везувиан ни-

когда не образуется. Его генезис связан с интрузиями кислых магм и приурочен к границе пневматолитического и гидротермального этапов постмагматического процесса. Везувиан довольно часто встречается в *контактах известняков с гранитами*, где он парагенетически связан с гранатом, диопсидом, волластонитом и другими контактовыми минералами (Ахматовская и Шишимская копи на ю. Урале, Монте-Сомма, Фругорд в Финляндии и др.).

Не менее часто везувиан встречается *среди серпентинитовых пород*, образуя вместе с гроссуляром некрупные штокообразные тела. Выделение здесь везувиана и гроссуляра произошло, повидимому, за счет габброидных отщеплений ультраосновной магмы. При серпентинизации ультраосновных оливиновых и пироксеновых пород, под влиянием выделений из более молодой гранитной интрузии, габбровые отщепления также метаморфизуются и дают за счет своих плагиоклазов гранато-везувиановые породы. При наличии в эманациях F и B совместно с гроссуляром выделяется и везувиан; при отсутствии этих элементов, выделяется только гроссуляр, распространенный в этих условиях чаще и в больших количествах, нежели везувиан. Такого типа месторождения везувиана широко распространены среди серпентинитовых массивов, как у нас на Урале (асбестовые копи, окр. Миаса, дер. Поляковка и др.), так и за границей (Румынские Альпы, Канада и др.).

Хромовый везувиан, аналогично уваровиту, приурочен к скоплениям хромистого железняка, в трещинах которого он обычно и выделяется. Повидимому, образование его здесь происходит при более низких t и p, чем в месторождениях везувиана другого типа. Возможно, что в этом случае он, как и уваровит, выделяется из водных растворов.

Везувианы являются минералами довольно устойчивыми, однако, известны случаи превращения их, аналогично гранатам, в эпидоты, которые иногда образуют по ним псевдоморфозы.

§ 288. Кордиерит представляет редкий случай Mg и Fe — ядер каолинового строения (аналогично Mg и Fe гранатам). Хорошо образованные кристаллы редки. Обладает сильно развитым плеохроизмом (дихроит).

Кордиерит наблюдается в изверженных породах (кордиеритовый гранит, кордиеритовый норит, кордиеритовый андезит и др.). Нередок в гранитных пегматитах, где сопровождается минералами гр. силлиманита; образуется в высокотемпературные фазы (C и D) пегматитового процесса.

Иногда встречается в контактовых роговиках, происшедших из кварцевого филлита в контакте с изверженными породами (тоналитами). Некоторые контактовые породы заключают до 30% кордиерита.

Наконец, известны случаи нахождения кордиерита в кристаллически слоистых горных породах (кордиеритовый гнейс, некоторые кристаллические сланцы). Все перечисленные случаи указывают, что кордиерит образуется при высоких температурах или высоких давлениях.

Группа берилла

§ 289. Химический состав и классификация членов группы. Общая химическая формула членов этой группы выражается следующим образом:

$$p\mathrm{BeAl_2Si_4O_{12}} \cdot q\mathrm{A},$$

где $p = 1$; $q = 2$; $\mathrm{A} = \begin{cases} \mathrm{BeSiO_3},\ \mathrm{BeH_2SiO_4},\ \mathrm{CaSiO_3}, \\ \mathrm{Na_2SiO_3},\ \mathrm{Li_2SiO_3},\ \mathrm{Cs_2SiO_3},\ \mathrm{Rb_2SiO_3}. \end{cases}$

Таким образом, группу берилла составляют продукты присоединения силикатовых групп к бериллиевой соли алюмокремневой кислоты, аналогичной пирофиллиту.

Бериллы можно рассматривать как изоморфную смесь следующих наиболее индивидуализированных, по своему химическому составу, алюмосиликатов:

I. $2\mathrm{BeAl_2Si_4O_{12}}$	$\mathrm{BeSiO_3}$ $\mathrm{BeSiO_3}$ $\mathrm{BeSiO_3}$ $\mathrm{BeH_2SiO_4}$	Аквамарин, не содержит щелочей
II. $\mathrm{BeAl_2Si_4O_{12}}$	$\mathrm{BeH_2SiO_4}$ $\mathrm{Cs_2SiO_3}$	Воробьевит, содержит Cs
III. $\mathrm{BeAl_2Si_4O_{12}}$	$\mathrm{BeH_2SiO_4}$ $\mathrm{Li_2SiO_3}$	Литиевый берилл, содержит Li, не содержит Cs
IV. $\mathrm{BeAl_2Si_4O_{12}}$	$\mathrm{BeH_2SiO_4}$ $\mathrm{Na_2SiO_3}$	Натровый берилл, содержит Na, не содержит Li и Cs
V. $\mathrm{BeAl_2Si_4O_{12}}$	$\mathrm{BeH_2SiO_4}$ $\mathrm{Ca_2SiO_3}$	

В минералах этой группы сосредоточена главная масса Be земной коры. Необходимо заметить, что Be отнюдь не является редким элементом, как это обычно принято думать. Be является элементом более распространенным, чем Pb, Zn, Cu и т. д. Процентное содержание его в земной коре $= 0{,}00x\%$, где x вероятно > 5. Бериллий, как элемент, встречается в природе в первичных соединениях частью в минералах группы берилла, частью в силикатах (фенакит — $\mathrm{Be_2SiO_4}$), алюминатах (хризо-берилл — $\mathrm{BeO \cdot Al_2O_3}$), цирконосиликатах, иттросиликатах и т. д. Главная его масса сосредоточена в гр. берилла. Аналитические методы открытия его были крайне несовершенны [1]). Be при анализах, обыкновенно, осаждался вместе с Al, частично он попадал к Mg и Si. Характерных качественных цветных реакций нет. Поэтому при анализе многих минералов наличие Be несомненно пропускалось и можно думать, что в дальнейшем, при усовершенствовании методов открытия и определения Be, он будет обнаружен в бо́льшем круге минералов, чем это мы имели до последнего времени. За последние годы, благодаря усовершенствованию методов определения Be, он уже открыт в некоторых минералах (везувиан, нефелин).

В бериллах, кроме окислов, указанных в формулах, анализами обнаруживается иногда некоторое количество $\mathrm{Fe_2O_3}$ (до 3%) и $\mathrm{Cr_2O_3}$,

[1]) В подобном положении мы находимся и с Zr.

которые, вероятно, изоморфно замещают Al_2O_3; кроме того, в них довольно часто присутствуют в небольших количествах MgO.

§ 290. Физические свойства. *Минералы группы берилла кристаллизуются в полногранном классе гексагональной системы* (C, L^6, $6L^2$, $7P$). Встречаются обыкновенно в превосходно образованных кристаллах, вытянутых по вертикальной оси и имеющих столбчатый облик. Иногда они достигают очень больших размеров; так, известны кристаллы до 1,5 *м* в длину. Преобладающим развитием на кристаллах пользуются формы $(10\bar{1}0)$ и (0001); к ним нередко присоединяются $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}1)$. Другие формы на берилле встречаются реже (всего их известно до 40). Воробьевиты и бериллы, богатые рубидием, дают более пластинчатые формы. Двойников на бериллах не наблюдается. Спайность не ясная по (0001) и $(10\bar{1}0)$.

Минералы этой группы, подобно другим продуктам присоединения, обладают, бо́льшею частью, резко выраженной окраской. По *цвету различают: обыкновенные* бериллы (желтые), аквамарины (голубовато-зеленые), воробьевиты (розовые), изумруды (изумрудно-зеленые — от наличия Cr_2O_3). Тв. 7,5—8; уд. вес 2,68—2,73; оптически одноосен, отрицателен; $No = 1{,}568—1{,}602$; $Ne = 1{,}564—1{,}595$; $No - Ne = 0{,}004—0{,}008$.

§ 291. Условия генезиса бериллов и их изменения. Тела эти являются характерными *эпимагматическими* и *пневматолитическими* минералами. *Выкристаллизовываются, главным образом, в связи с кислыми магмами* (последние стадии застывания), выделяясь в шлирах, пегматитовых жилах, контактах. Известны также в метаморфических породах [1]. Встречаются в форме вросших кристаллов в гранитах, гнейсах, слюдяном и тальковом сланце, откуда часто попадают в россыпи.

Особенно характерны и многочисленны случаи образования бериллов в *гранитных пегматитах;* именно в месторождениях этого типа встречены наилучше образованные кристаллы берилла, а также наиболее значительные количества его. В гранитных пегматитах бериллы образуются в различные фазы пегматитового процесса и их состав и характер зависят от времени выделения. Поэтому бериллы принадлежат к весьма характерным «типоморфным» минералам гранитных пегматитовых жил. В эпимагматический этап пегматитового процесса в фазы B и C (по А. Е. Ферсману) выделяется, хотя и очень редко, синий берилл. Главная масса бериллов выделяется в пневматолитический этап пегматитового процесса. В фазу D и, отчасти, в фазу E выделяется желтый, золотистый, иногда бурый берилл. Фаза E является главною областью выделения берилла — голубовато-зеленого аквамарина; постепенно, по мере понижения температуры, окраска аквамарина бледнеет и к фазе F он переходит в совершенно бесцветный берилл. В фазу F образуется белый берилл с некоторым накоплением щелочей (Na_2O, Cs_2O, Li_2O) и, наконец, в фазу G, уже на границе ги-

---

[1]) *Повидимому*, в большинстве случаев эти месторождения вторичного характера, явившиеся результатом метаморфизации месторождений ранее указанных типов.

дротермального этапа и несомненно в присутствии водных растворов, выделяется розовый воробьевит с большим содержанием Cs_2O и Li_2O.

Обыкновенные бериллы наблюдаются довольно часто (во многих местностях Урала, на Алтае, в восточной Сибири и в целом ряде других стран). Прозрачные бериллы (благородные) известны на Урале (окрестности с. Мурзинки и др.), в восточной Сибири, в Бразилии, во многих пунктах С. Америки и т. д. Лучшие месторождения изумрудов находятся в Ю. Америке (в Колумбии), в южной Африке, и у нас на Урале (в Свердловском округе, по берегам р. Токовой). Месторождения изумрудов приурочены к контактовым зонам гранитов (мигматические пегматиты); в Изумрудных копях на Урале изумруд встречается, главным образом, среди слюдяных сланцев, на контакте их с гранитными пегматитами, и сопровождается бериллом, хризобериллом, фенакитом, апатитом, флюоритом и др.

При более низких температурах (как при процессах метаморфизации, так и при выветривании), бериллы медленно переходят в калиевые слюды и в алюмокремневые гидраты каолинового строения. В виде каких соединений уходит при этих процессах Be, что с ним далее происходит — мы не знаем. Вообще дальнейшая судьба Be нам неизвестна [1]).

Благородные бериллы принадлежат к числу драгоценных камней, причем изумруд является драгоценным камнем 1-го класса. Be приобретает за последние годы очень большое значение во многих отраслях промышленности; так, например, он входит в состав многих так называемых «легких сплавов». Единственною пока рудою на Be является берилл.

Группа скаполита

§ 292. Химический состав и классификация членов группы. Весьма распространенная и важная группа скаполита генетически тесно связана с полевыми шпатами. Еще в 1883 г. Чермак дал теорию строения минералов этой группы, которая в общих своих положениях остается в силе и в настоящее время. По теории Чермака, тела эти можно рассматривать, как продукты присоединения к альбитовой и анортитовой частицам. Аналогично тому, как группа плагиоклазов является изоморфною смесью альбита и анортита, и общая химическая формула плагиоклазов выражается:

$$p\mathrm{Ab} \cdot q\mathrm{An},$$

так точно и минералы группы скаполита являются, по Чермаку, изоморфною смесью двух аналогичных плагиоклазам соединений [2]):

---

[1]) Может быть частью он переходит в силикаты, так например известны случаи образования за счет берилла бертрандита — $2Be_2SiO_4 \cdot H_2O$.

[2]) Чермак придавал этим компонентам иное химическое толкование, считая их простыми силикатами. Из доказательств, говорящих в пользу приведенной общей формулы скаполитов, укажем на следующие:

1. Параллельно увеличению Na в скаполитах относительное процентное содержание Si возрастает; параллельно увеличению Ca в скаполитах относительное процентное содержание Si уменьшается.

мариалита — $3Na_2Al_2Si_6O_{16} \cdot 2NaCl$, сокращенно Ма
мейонита — $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$, сокращенно Ме

и общая формула скаполитов выразится, следовательно, как

$$p\text{Ma} \cdot q\text{Me}.$$

Наличие в ядре мариалита и мейонита альбитовой и анортитовой частиц не вызывает сомнений и подтверждено всеми последующими работами. Но состав группы А как в мариалите, так и в мейоните, оказался более разнообразным и несколько иным. В мариалите в боковой цепи установлено наличие не только NaCl, но также Na_2SO_4 и Na_2CO_3; в боковой цепи мейонита установлено наличие $CaCO_3$ и $CaSO_4$, тогда как существование CaO у многих возбуждает сомнение.

Таким образом, скаполиты представляют собою изоморфные смеси следующих компонентов:

1) хлоридмариалит — $3Na_2Al_2Si_6O_{16} \cdot NaCl$
2) сульфатмариалит — $3Na_2Al_2Si_6O_{16} \cdot Na_2SO_4$
3) карбонатмариалит — $3Na_2Al_2Si_6O_{16} \cdot Na_2CO_3$
4) карбонатмейонит — $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$
5) сульфатмейонит — $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaSO_4$,

к которым, может быть, присоединяются также:

6) оксидмариалит — $3Na_2Al_2Si_6O_{16} \cdot Na_2O$
7) оксидмейонит — $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$.

В смесях чаще преобладают хлоридмариалит и карбонатмейонит.

Химические анализы почти всегда устанавливают в скаполитах наличие воды и притом нередко в довольно значительных количествах (до 3—4%), почему существовало мнение, что в некоторых случаях элементы воды также входят в состав гр. А. Однако детальное изучение химического состава и строения скаполитов (Госснер и Брюккль 1928 г.) показало, что вода в скаполите не входит в его конституцию и частично должна быть отнесена к примесям, находящимся в скаполите, отчасти должна быть принята за межмолекулярную, что хорошо объясняется малой плотностью молекулярной решетки скаполитов.

Скаполиты, являясь изоморфными смесями Ма и Ме, дают, аналогично плагиоклазам, один непрерывный ряд, от Ма до Ме, однако необходимо отметить, что кислые скаполиты, т. е. скаполиты, очень богатые мариалитовой частицей, встречаются в природе значительно реже [1]).

Различным членам ряда скаполитов нередко давали особые названия и таких названий в литературе существует довольно большое число. Однако это вряд ли целесообразно и в последнее время для скаполитов стали употреблять такую же классификацию, какая была

---

2. Образование скаполитов из плагиоклазов, имеющих весьма близкую формулу $p\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot q\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

3. Переход их в альбит, эпидоты, слюды, цеолиты указывает на существование в скаполитах каолинового ядра.

4. Типичная окраска этих соединений, зависящая только от их структуры, указывает на принадлежность этих минералов к продуктам присоединения.

[1]) Это вероятно объясняется бо́льшей устойчивостью альбитовой частицы.

предложена Е. С. Федоровым для плагиоклазов, т. е. обозначают номером, который соответствует процентному содержанию в смеси мейонита (так скаполит № 50 содержит 50% Ма и 50% Ме, № 30—70% Ма и 30% Ме и т. д.).

§ 293. Физические свойства. Скаполиты кристаллизуются в квадратной системе (C, L^4, P), и образуют кристаллы, вытянутые по оси Z и имеющие призматический облик. Чаще скаполиты встречаются в сплошных плотных массах и в зернистых агрегатах, нередко они образуют псевдоморфозы по плагиоклазам. Спайность выражена по плоскостям призм, причем по (100) она более совершенна, чем по (110). Блеск стеклянный, иногда слегка жирный. Цвет скаполитов довольно разнообразен, иногда они бесцветны, но чаще окрашены в белый, серый, зеленый, голубой, желтый цвет; иногда они окрашены в розовый цвет, но эта окраска связана с их вторичными изменениями. Тв. 5—6.

Скаполиты являются изоморфными смесями Ма и Ме и потому физические свойства их аддитивны и колеблются в зависимости от химического состава. Уд. вес Ма = 2,540, Ме = 2,764; все промежуточные члены ряда имеют уд. вес, промежуточный между этими крайними числами. Так же значительно и закономерно, колеблются и оптические свойства скаполитов. Мариалит — оптически отрицателен, $No = 1{,}539—1{,}546$; $Ne = 1{,}537—1{,}540$; $No—Ne = 0{,}005$; мейонит — оптически отрицателен, $No = 1{,}59—1{,}61$; $Ne = 1{,}56—1{,}57$; $No—Ne = 0{,}035—0{,}040$.

§ 294. Условия генезиса скаполитов и их изменение. Скаполиты являются, главным образом, *продуктом метаморфизации плагиоклазов* горячими водными растворами, содержащими Cl, SO_3 и CO_2 в высокотемпературные фазы гидротермальных процессов, связанных с кислыми интрузиями. Они встречаются в контактах, в пегматитовых жилах, среди основных плагиоклазовых пород и в кристаллических сланцах.

Наиболее характерно образование скаполита в *контактах известняков* с кислыми интрузивными породами. Здесь нередко встречаются мощные эндоконтактовые зоны, в которых плагиоклазы в значительной мере *скаполитизированы*. Скаполитизация плагиоклазов протекает здесь на границе пневматолитического и гидротермального этапов постмагматического процесса, под влиянием привноса Cl, SO_3 и CO_2 из глубин магматического очага в уже застывшие краевые контактовые зоны интрузива, сложенные гибридными породами, богатыми Са; здесь нередко наблюдается образование псевдоморфоз скаполита по плагиоклазу. Скаполит наблюдается иногда и в экзоконтактовой зоне среди зернистых известняков, вблизи непосредственного контакта; образование его здесь наиболее просто объяснить кристаллизацией из растворов.

Для *гранитных пегматитов* скаполиты считаются очень редкими минералами, и образование их здесь приурочивают опять-таки к контактам с карбонатными породами.

Однако известны случаи превращения плагиоклаза, слагающего тело пегматитовой жилы, в скаполит под влиянием горячих растворов

в начальные моменты гидротермального этапа пегматитового процесса. Редкость нахождения скаполита в гранитных пегматитах чистой линии объясняется, может быть, не редкостью его образования здесь, а, как увидим ниже, малой устойчивостью при более низкотемпературных фазах гидротермального этапа.

Скаполит встречается иногда в изверженных горных породах, преимущественно, из группы габбро, где он замещает плагиоклаз. Здесь также образование его связано с постмагматическими процессами и происходит под влиянием летучих составных частей магм и горячих растворов.

Наконец, скаполиты часто встречаются в *гнейсах и кристаллических сланцах,* являясь и здесь продуктом изменения плагиоклазов.

Скаполиты являются минералами *мало устойчивыми* и очень часто, уже в более холодные фазы гидротермального процесса, подвергаются изменению. При этом, мейонитовая частица превращается во вторичную слюду (серицит) или эпидот (цоизит), а мариалитовая частица теряет группу А и превращается в альбит, который часто образует псевдоморфозы по *скапалиту* (*при этом происходит обычно его порозовение*). Таким образом, в данном случае мы опять встречаемся с *чрезвычайной устойчивостью альбитовой частицы.* Кроме того, скаполиты нередко переходят в цеолиты. Наконец, иногда из скаполита образуется каолин, который является конечным продуктом разложения скаполитов.

Цеолиты

§ 295. Введение. Сравнительный образ различных типов нахождения воды в минералах. Цеолиты являются алюмосиликатами каолинового строения, общая формула которых может быть выражена так:

$$pA + qB,$$

где А — алюмосиликат; В — вода цеолитного характера.

Таким образом, цеолиты состоят из двух частей. Первая часть неподвижна, при анализах дает вполне точные процентные отношения; это — ядро цеолитов, представляющее собою тот или иной алюмосиликат — чистую соль или изоморфную смесь. Вторая часть (В) является подвижной и при анализах не дает устойчивых чисел. В природе эта часть, главным образом, состоит из воды. Отношение p/q, в зависимости от изменения условий окружающей среды и формы нахождения цеолита, постоянно меняется; так например, точно взвесить цеолит в порошке почти невозможно. Все известные нам факты ясно указывают на принадлежность цеолитов к *диссоциационным системам*.

Характер «цеолитной воды» [qB в формуле, или qH_2O — подвижная часть минерала] весьма своеобразен. Для того, чтобы резче оттенить ее свойства, мы вкратце остановимся на рассмотрении различных типов нахождения воды в минералах.

Мы здесь имеем 4 резко выраженных типа:

1) конституционная вода
2) кристаллизационная вода, } гидратная вода [1]).
3) цеолитная вода,
4) гигроскопическая вода.

Есть чисто внешние признаки, которые позволяют в большинстве случаев легко ориентироваться в том или ином характере воды. Наиболее простым и типичным является отношение этих видов воды к нагреванию.

1. *Конституционная вода* выделяется из соединения после того, как другие виды воды, находящиеся в соединении, уже выделились. Она выделяется *при определенной температуре*, причем на кривой нагревания обыкновенно получается более или менее значительная *эндотермическая остановка*. При ее выделении соединение *распадается*. Эта вода иногда обозначается в формулах в виде гидроксильных групп (OH). Примером нахождения такого рода воды может служить пирофиллит:

пирофиллит — $H_2Al_2Si_4O_{12}$ или $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$

2. *Кристаллизационная* вода выделяется из соединения при сравнительно более низкой температуре. Соединение при этом *не разрушается*. Отношение количества этой воды к количеству вещества, с которым эта вода соединена, есть величина постоянная и характерная для данного соединения (то же относится и к воде конституционной). Чрезвычайно характерно, что вода эта начинает выделяться *при определенной температуре*, но ее выделение при нагревании идет скачками. Примером соединений с кристаллизационной водой может служить $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, который распадается по уравнению:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SO_4 + 10H_2O.$$

В некоторых соединениях, содержащих кристаллизационную воду, мы замечаем, обыкновенно, что не все молекулы кристаллизационной воды удаляются из соединения при одной и той же температуре. Примером могут служить гипс и медный купорос. Удаление воды, при нагревании, из этих соединений можно представить следующей схемой:

$$CaSO_42H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CaSO_4 \text{ (по Вант-Гоффу)}$$
$$\text{при } t = 107^\circ \qquad \text{при } t = 170^\circ$$
$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4$$
$$\text{при } t = 100^\circ \qquad \text{при } t = 200^\circ$$

При этом, в отличие от воды конституционной, при полном удалении воды кристаллизационной из соединения, ядро последнего не разрушается; однако полное удаление воды заметно отражается на многих физических и химических свойствах взятого тела. Резкого разгра-

---

[1]) Н коституционной воды в некоторых случаях (кислоты, кислые соли) может замещаться металлом, причем образуются, как известно, соли. Н других типов воды (кристаллизационной и пр.) никогда не может замещаться металлом.

ничения между водою конституционной и водою кристаллизационной, повидимому не существует. Поэтому оба эти типа воды называют общим именем — водою гидратной [1]). График выделения такой гидратной воды из соединения представляет *ломаную линию*.

3. Между водою *цеолитной и гигроскопической существуют также переходы*. Однако между ними все-таки можно провести резкую границу. Вода цеолитная и гигроскопическая выделяется из соединения *пропорционально* повышению температуры. Графиком этого процесса служит *прямая линия*, наклоненная под некоторым углом к оси абсцисс [2]).

Но далее, между этими последними типами воды уже оказывается различие. Цеолитная вода входит внутрь молекулы данного соединения и все физические свойства тела, например оптические, находятся *в тесной зависимости от количества этой воды*. Так например, по мере повышения t°, следовательно, по мере выделения цеолитной воды, показатель преломления меняется, хотя тело остается прозрачным и однородным; кристаллическая ячейка меняет размеры и даже форму (изменяется кристаллическая система). Все это указывает на то, что элементы цеолитной воды проникают внутрь молекулы соединения. Это — вода как бы *растворенная* в данном теле. В цеолитах мы имеем дело с особым типом *раствора воды в алюмосиликатах* [3]).

Гигроскопическая вода — вода прилипания, смачивания, вода, захваченная под влиянием *поверхностных сил* твердого соединения, а не сил химического сродства. Характер этой воды во многом иной. Выделяется она нацело, обыкновенно при t° не выше 100°; физические свойства чистого соединения при удалении такой воды не меняются, или слабо меняются. Ее количество зависит от поверхности, сообщающейся с водой или атмосферой, содержащей водяные пары. Однако было бы ошибочно думать, что эта вода совершенно не имеет химического характера: от порошковатых и землистых, богатых гигроскопической водой, тел есть все переходы в коллоиды или близкие к ним тела, богатые водой, — гидрогели и гидрозоли. Несомненно, что процесс поглощения гигроскопической воды коллоидальными массами, минералами почв, присутствие ее в морских грязях и т. д. имеет уже явно химический характер. Развитие коллоидной химии открыло нам многие любопытные свойства таких соединений, имеющие большое значение для понимания минеральных процессов земной коры.

§ 296. Характерные особенности цеолитной воды. Характерные особенности воды цеолитов были открыты Дамуром (1858 г.) и

---

[1]) Для конституционной воды допустимо нахождение не только оксигрупп (HO), но и водородных атомов, не связанных с кислородом в кристаллохимических структурах. В кристаллизационной воде допустимо нахождение молекул H_2O в лабильной связи. Оксигруппы могут иметь разный химический характер.

[2]) Если на оси абсцисс отмечать t°, а на оси ординат — количество выделившейся воды. Повидимому, процесс иногда может быть и более сложным; графиком его в этих случаях является *непрерывная кривая*.

[3]) Этот «раствор» отличается тем, что отношение p/q для $pH_2O \cdot qA$ (где A — алюмосиликат) есть простое, постоянное число, однако изменчивое (в узких пределах) с температурой и влажностью.

правильно развиты в работах Фрезениуса и Фридлендера (1890). Позже Малляр дал эффектные опыты, указавшие на тесную связь этой воды с молекулой, на изменение многих физических свойств соединения с удалением такой воды[1]). В 90-х годах другой французский ученый — Фридель — вновь обратил внимание ученых на характер воды цеолитов и в ряде любопытных опытов выяснил характер цеолитов, как твердых растворов воды в алюмосиликатах, находящихся в состоянии, аналогичном диссоциации. Вследствие этого, отношение p/q, при нагревании или уменьшении газового давления (в «безвоздушной» среде), не является постоянным. Постоянство этого отношения для обычных на земной поверхности t и p может быть принято лишь с большими оговорками. Для кристаллических цеолитов оно обыкновенно при этом близко к простому целому числу.

Если осторожным нагреванием удалить из цеолита всю воду, но не нагревать его до очень высокой t°, то *ядро цеолита не разрушается*. Такой обезвоженный цеолит в атмосфере паров H_2O *снова вбирает в себя всю воду;* если же воды нет, то поглощает взамен ее газы воздуха (O, N). Помещенный в атмосферу Cl, Br, окислов N и т. д., он поглощает Cl, Br, окислы N и т. д.; при этом меняет свой цвет — становится зеленоватым от Cl, бурым от Br и т. д.; вместе с тем меняются оптические и другие кристаллические свойства. Если обезвоженный цеолит поместить в спирт, серный эфир, сероуглерод и т. д., он вбирает в себя и эти вещества. Легко поглощает различные красящие вещества, принимая при этом соответствующую окраску. Опыты Гранжана указали, что некоторые цеолиты могут поглощать и более тяжелые пары ртути, хлористой ртути и т. д., оставаясь вполне однородным телом и соответственным образом меняя свои свойства.

Однако если цеолит при его обезвоживании *перегреть* (разрушить химическое строение самого ядра соединения), то способность его снова, при соответственных условиях поглощать H_2O или другие вещества, *уже теряется*. В природе обыкновенно подвижная часть B является водой.

Таким образом, *цеолиты являются растворами газов или жидкостей, главным образом воды, в твердом алюмосиликате,* который сам является или простою солью, или твердым раствором (изоморфною смесью). Количество воды и других растворенных тел находится в тесной зависимости от содержания тех же (или аналогичных) тел в окружающем пространстве. Поэтому состав цеолитов вечно меняется и зависит, например, от упругости паров воды в окружающей среде. Тот же минерал цеолит во влажном или сухом климате меняет свой состав, в воде он иной, чем в воздухе и т. д. Однако эти изменения не происходят одинаково резко при всяких условиях.

---

[1]) Так например, он брал пластинку, выточенную из однородного кристалла цеолита, и нагревал ее. При этом, пропорционально повышению t° выделялись элементы воды, уменьшался ее вес, но пластинка оставалась совершенно прозрачной. Однако в поляризационном микроскопе можно было видеть, что форма оптического эллипсоида, положение оптических осей и пр. меняются, находясь в теснейшей связи с удалением или обратным поглощением воды данной цеолитной пластинкой.

Цеолиты отличаются от обычных твердых растворов тем, что связь между растворенным телом и твердым растворителем меняется особенно резко при относительно высокой температуре — многие цеолиты мало теряют воды при низкой температуре и лишь при 200—300° начинает проявляться резкий цеолитный характер воды. Но эта разница количественная, а не качественная.

§ 297. Химический состав цеолитов и их классификация. С химической точки зрения цеолиты, по характеру алюмосиликатового ядра, резко распадаются на две части:

$$\text{I.}\quad p\overset{\text{I}}{M_2}Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}\cdot qB$$

$$\text{II.}\quad p\overset{\text{I}}{M_2}Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}\,rA\cdot qB,$$

где $n = 0, 2, 4$; $B = H_2O$; A — какое-то кремнеземистое тело, может быть, SiO_2; $p = 1$;

$$M = \begin{cases} Na, K, NH_4, (Rb, Cs, Li) \\ Ca, Ba, Sr, (Mg, Fe). \end{cases}$$

Таким образом, для цеолитов характерно:

1) почти полное отсутствие в их составе Fe и других тяжелых металлов;

2) почти полное отсутствие металлов изоморфного ряда Mg. В то же самое время и такие элементы, как Ti, Zr и пр., не входят в цеолит.

Ядро цеолитов состоит как из простой соли каолинового строения, так иногда и из изоморфной смеси этих солей. Ядро это почти всегда *легко разлагается кислотами* с выделением студнеобразной (иногда дают со слабыми кислотами гидрозоли) или порошкообразной кремневой кислоты.

К цеолитам относится несколько десятков минералов, отличающихся между собою различными M и коэфициентами p, q и r. Можно разделить их на группы по характеру той кислоты, солью которой является ядро цеолита. Это будут:

$$\text{I}\begin{cases} 1.\ M_2Al_2Si_2O_8\cdot qH_2O & \text{Гр. томсонита} \\ 2.\ M_2Al_2Si_4O_{12}\cdot qH_2O & \text{» анальцима} \\ 3.\ \left\{\begin{matrix} p\,M_2Al_2Si_6O_{16}\cdot qH_2O \\ p\,M_2Al_2Si_2O_8\cdot qH_2O \end{matrix}\right\} & \text{» десмина} \end{cases}$$

Таким образом, первая группа отвечает группе факелита, вторая — группе лейцита; группы десмина и шабазита аналогичны полевым шпатам являясь как бы соответственными солями с цеолитной водой. Отдельно должна быть поставлена группа цеолитов, аналогичная группе нефелина:

$$\text{II}\begin{cases} 4.\ p\overset{\text{I}}{M_2}Al_2Si_2O_8\cdot rA\cdot qH_2O \end{cases}$$

Гр. натролита (сколецита)
$A = SiO_2$ [1])

[1]) Некоторые исследователи считают, что частица A также цеолитного характера, т. е. допускают возможность цеолитного растворения в алюмосиликатовом ядре твердого тела — SiO_2. При этом предполагают, что в подобном растворе находится не собственно SiO_2, а гидрат — $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$.

К каждой группе относится много минералов в зависимости: 1) от характера M и 2) от величины q. Из главных и наиболее изученных цеолитов можно отметить следующие (см. таблицу 38):

Таблица 38

		Название	Химический состав	Уд. вес	Тв.
I	1	Томсонит	$(Na_2, Ca)Al_2Si_2O_8 \cdot 2^1/_2H_2O$	2,34—2,38	5—5,5
		Гидронефелинит	$(Na, H)_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$		
	2	Анальцим	$Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$	2,1—2,3	5,5
		Ломонтит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$	2,25—2,35	3—3,5
		α-леонгардит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 3^1/_2H_2O$		
		β-леонгардит	$(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 3^1/_2H_2O$		
		Шабазит	$(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	2,07—2,15	4—4,5
		Гмелинит	$(Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	2—2,1	4,5
	3	Гейландит (стильбит)	$(Ca, Sr)Al_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	2,1—2,2	3,5—4
		Брюстерит	$(Sr, Ba, Ca)Al_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	2,43—2,45	5—5,5
		Десмин	$[p(Ca, K_2, Na_2)Al_2Si_6O_{16} +$	2,1—2,2	3,5—4
		Филлипсит	$+ p'(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_2O_8]6H_2O$	2,15—2,20	4,5
		Гармотом	$[p(Ba, Na_2, K_2, Ca)Al_2Si_6O_{16} +$		
			$+ p'(Ba, Na_2, K_2, Ca)Al_2Si_2O_8]6H_2O$	2,44—2,50	4,5
		Уэллсит	Преобладает Ca алюмосиликат и сод. Sr		
II	4	Натролит	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	2,20—2,26	5—5,5
		Сколецит	$CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ (или $3H_2O$)	2,2—2,4	5—5,5
		Мезолит	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O +$	2,2—2,4	5
			$+ 2CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$		

В действительности, к этим 17 минералам надо было бы прибавить и остальные, мало изученные или редкие цеолиты, ибо образование того или иного цеолита зависит от химического состава среды, температуры, давления, концентрации выделяющего их раствора. Другими словами, цеолиты выделяются в химических процессах, подчиняющихся законам равновесия, т. е. могут быть сведены *к одной сложной химической реакции*. При этом не может быть случайностей и независимых соединений: редкие цеолиты связаны с определенными условиями среды и в графическом выражении химического процесса будут представлять определенные точки отвечающей ему геометрической по-

---

С этой точки зрения общую формулу минералов гр. натролита нужно написать так: $pM_2Al_2Si_2O_8 \cdot qB$, где $B = Si_nO_{2n-1}(OH)_2$.

Однако, вода, входящая в минералы этой группы, *повидимому* совершенно идентична по своим свойствам с цеолитною водою предыдущих групп, что, конечно, не имело бы места, если бы вода была действительно связана с Si в форме $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$ Это и другие соображения заставляют рассматривать эту группу, как продукты присоединения к нефелинам. *Последние в природе и переходят в минералы* гр. натролита.

Надо отметить, что некоторые ученые считают натролит за соль кислоты $H_2Al_2Si_3O_{10}$ с цеолитной водой ($pM_2Al_2Si_3O_{10} \cdot qH_2O$).

верхности. К сожалению, пока геометрическая поверхность цеолитного процесса земной коры не изучена.

В перечисленном списке бросается в глаза редкость цеолитов калия и отсутствие цеолитов аммония. Отчасти это объясняется тем, что в таблицу вошли только главнейшие *кристаллические* цеолиты; возможно, что цеолиты K и NH_4 образуются при условиях, не допускающих их кристаллизации, и принадлежат иногда к коллоидальной разности вещества (в почвах и илах). Это возможное представление требует исследований.

§ 298. *Физические свойства цеолитов.* Кристаллографические свойства цеолитов заслуживают большого внимания. Кристаллическое строение их весьма непостоянно: в зависимости от условий окружающей среды кристаллы цеолитов переходят из одной кристаллической разности в другую, сохраняя наружную форму кристаллического полиэдра неизменной. Вследствие этого, полиэдры цеолитов имеют очень сложное строение — представляют полисинтетические двойники или кристаллические собрания.

Обыкновенно каждый кристалл цеолита состоит из тысяч неделимых, величина которых иногда соизмерима с длиной световой волны. Под влиянием удаления из цеолита воды (в природе, следовательно, при изменении процентного содержания паров воды в атмосфере), эти мельчайшие неделимые меняют относительно друг друга свое расположение и свою сетку. Чрезвычайно характерна для цеолитов их резко выраженная способность к *мимезии* — приближению по внешней форме к телам с высшей симметрией. Все эти соединения, вероятно, принадлежат к системам низшей симметрии — к *моноклинной и триклинной* (вернее все относится к триклинной). При этом:

1) гр. томсонита приближается к ромбической системе[1]) (призматические иглы)
2) гр. анальцима » » кубической системе (211), (100)
   гр. шабазита » » гексагональной системе (ромбоэдры)
3) гр. десмина » » кубической, квадратной, ромбической системам
4) гр. натролита » » квадратной и ромбической системам (призмы).

Кристаллографически цеолиты изучены недостаточно. Обыкновенно они бесцветны или белого цвета, но иногда окрашены (например красные гейландиты и т. д.). Блеск стеклянный, но очень часто перламутровый, слегка мерцающий. Резко бросается в глаза слабое светопреломление и двупреломление, свойственное цеолитам.

§ 299. Условия генезиса цеолитов. Цеолиты являются характерными *поверхностными минералами.* В том же случае, когда они образуются в связи с магматическими и гидротермальными процессами, их генезис приурочен к *последним, самым холодным, фазам* его и часто

[1]) Некоторые исследователи думают, что цеолиты данных групп действительно кристаллизуются в этих системах и лишь после распадаются на неделимые низшей симметрии. Такая точка зрения может быть согласована с фактами.

имеет место в *самых верхних* частях застывающих магматических (вулканических) пород.

Для цеолитов очень характерно, что разные цеолиты обычно находятся *совместно,* отличаясь временем выделения. Вместе с ними находятся апофиллит, кальцит, доломит, кварц и пр. Такой парагенезис — не случайность. Он показывает, что отдельные представители цеолитов являются различными стадиями одного и того же процесса, одной и той же сложной химической реакции выделения водных алюмосиликатов (см. выше). В зависимости от t, p, концентрации и химического состава раствора, образуется тот или другой цеолит. Понятно, что при изменении, в течение времени, характерного состава или температуры среды, из которой выделялся данный цеолит, начинается выделение другого. Такая принадлежность цеолитов к одному химическому процессу заставляет обратить особое внимание на редкие их разности, ибо, как указано, такие реакции равновесия графически выражаются — в зависимости от состава, t, p — поверхностями, отдельным особенным точкам которых отвечают отдельные химические соединения — отдельные цеолиты. Их количество ограничено и ни один из них не является случайностью. Весь химический процесс образования цеолитов может быть точно изучен только тогда, когда известны все особые точки поверхности — все цеолиты. В настоящее время до такого состояния знаний в этой области еще далеко.

Для цеолитов в настоящее время мы можем констатировать два резко обособленных типа генезиса:

I. Последние стадии магматических процессов.

II. На земной поверхности из водных растворов (путем изменения алюмосиликатов).

I тип генезиса подразделяется на три категории:

1) вулканические породы (верхние части, в связи с H_2O);

2) пегматитовые жилы (когда t сильно упала);

3) дейки (характерен для анальцима).

1. *Образование главной массы цеолитов приурочено к определенным вулканическим породам в последние стадии их застывания.* При застывании лавы, выходящей на земную поверхность обыкновенно с содержанием большого количества воды, из нее начинают выделяться элементы воды. Образуется смесь воды и расплавленной магмы. Часть воды находится при этом в перегретом состоянии, часть выделяется в виде паров. При этом процессе выделения воды (гидротермальная стадия), в магме образуется масса пустот, на стенках которых и выделяются цеолиты. В силу этого для цеолитов весьма характерно *нахождение их в жеодах.* Таким путем цеолиты выделяются в огромных количествах, например, в фонолитах, мелафирах и пр. Нередко вулканические породы сплошь переполнены такими пустотами, по стенкам которых сидят цеолиты. Некоторые свежие фонолиты содержат до 2,5% H_2O, которая целиком принадлежит к составу цеолитов. В таких породах количество цеолитов определяется сотнями тысяч, миллионами тонн. Этим путем (взаимодействие лавы и воды) цеолиты образуются при подводных (морских и океанических) извержениях, или при падении горячего вулканического пепла в воду. Его изменение

дает начало разнообразным цеолитам (палагонитовый туф). В Исландии отложения такого палагонитового туфа занимают огромные пространства. В нем находятся жеоды самых разнообразных, нередко превосходно выраженных, кристаллов цеолитов. Весь палагонитовый туф проникнут палагонитом — стеклом, богатым цеолитной водой и отчасти перешедшим в тонкую смесь цеолитов.

Во всех этих случаях цеолиты находятся в тесном парагенезисе с другими соединениями, выделяющимися из водных растворов.

Для цеолитов этого происхождения, а может быть и для других, наблюдается, что наиболее новой генерацией являются цеолиты, богатые водою; вначале же выделяются цеолиты, более ею бедные (правило Корну). Другим выражением той же законности служит то, что вначале выпадают цеолиты, богатые кремнеземом, а в конце концов цеолиты, более им бедные (правило Милошевича). Эти правильности зависят от генетической связи между цеолитами, о которой сказано раньше.

2. Выделение цеолитов в *пегматитовых жилах* приурочено к гидротермальному этапу и является характерной стадией в истории всякой пегматитовой жилы, если только мы можем наблюдать целиком процессы, с ней связанные. Цеолиты находятся здесь в верхних частях и являются новейшей генерацией, образовавшейся *при участии горячей воды*. Можно убедиться, что образование их здесь двоякое (так же, как и в вулканических породах). Частью эти цеолиты образуются в результате изменения ранее выделенных минералов, например в них здесь переходят полевые шпаты, нефелин и пр. Частью они выпали из горячих водных растворов последних стадий застывания пегматитовой магмы. Таким образом, цеолиты пегматитов — не продукт выветривания, а продукт последних стадий магматического процесса. Парагенезис их характеризуется совместным образованием с некоторыми последними минералами пегматитовых жил.

Совершенно так же образуются цеолиты во всех месторождениях иного типа, где *протекают последние фазы гидротермального процесса* (гидротермальные жилы, контакты и др.). Под влиянием *автометаморфизма* изменяются часто в последние стадии своего остывания, интрузивные нефелиновые породы, образуя так называемый ш п р е у ш т е й н, представляющий собою продукт превращения нефелина в цеолиты, главным образом, в натролит.

3. Случаи нахождения цеолитов *в дейках* долгое время не обращали на себя должного внимания. Казалось странным нахождение в дейковых породах соединений, богатых водой. Однако оказалось, что и природные стекла (пехштейн, обсидиан и т. п.) также содержат воду, иногда в значительном количестве. Повидимому, вода остается в участках магмы, застывших под большим давлением. Для некоторых дейковых пород особенно характерно выделение анальцима (может быть, более богатого калием) — в мончикитах, тешенитах (анальцимовый диабаз) и т. д. В этих породах анальцим является *последней генерацией* и занимает пустые промежутки между другими составными частями. Есть породы, например геронит (Верхнее озеро), заключающие до 47% анальцима.

II. Уже при изучении первого типа генезиса цеолитов, мы видели, что они выпадают из водных растворов. Но это были растворы горячие, нередко связанные с расплавленной магмой.

Цеолиты выпадают также из водных растворов или действием водных растворов *при низкой температуре и низком давлении*. Цеолиты являются характерными минералами земной поверхности. Можно видеть, *что они здесь всегда образуются* при изменении — в присутствии солей других кислот — алюмосиликатов каолинового ряда или природных стекол.

Мы уже видели, что цеолиты являются продуктами изменения (выветривания и метаморфизации) минералов группы лейцита, полевых шпатов, нефелина, скаполитов и т. д. При действии CO_2 и H_2O аналогичные соединения в некоторых случаях получаются очень легко. *Так как цеолиты растворимы* (в условиях, точно не установленных) в H_2O, то такие продукты изменения алюмосиликатов собираются в определенных по генезису участках земной коры. Очень характерно, что такие цеолиты дают целый ряд реакций двойных разложений.

Можно различить следующие типы месторождений таких цеолитов:

1) водные растворы в верхних разрушенных частях земной коры;
2) выделение на дне океанов;
3) выделение в верхних частях жил;
4) выделение в почвах.

1. Типичным примером для первой категории этого типа генезиса цеолитов может служить образование их в области Ю. и В. Пиренеев. Здесь мы встречаемся с большою распространенностью скаполитов и отчасти нефелиновых и полевошпатовых пород. На границе таяния снегов и ледников идет резкое разрушение этих пород (при низкой t) в переход их в цеолиты — шабазиты, ломонтиты и т. д. Весною процесс идет особенно интенсивно и можно видеть, что дно горных ручьев и речек покрыто корками цеолитов. Цеолиты охватывают обломки пород и образуют своеобразный конгломерат.

2. Мелкая глинистая муть дна морей и океанов с течением времени также переходит в целый ряд цеолитов. Реакция идет при низкой t и высоком p. Процессы эти идут и в настоящее время (дно Великого океана, где наблюдаются характерные выделения двойников филлипсита и др.).

3. Образование *в конкреционных жилах* очень характерно. Нередко образуются при этом жилы, сплошь состоящие из цеолитов. Так например, в Новой Шотландии наблюдаются жилы, мощностью в 30 *см*, сплошь состоящие из ломонтита; около Верхнего озера жилы цеолитов в массивных породах достигают 60—90 *см* мощности и т. д.

4. Образование цеолитов в *почвах* несомненно происходит в связи с выветриванием алюмосиликатов каолинового строения. Прежде этому процессу придавали очень большое значение и считали, что в почвах концентрируется большое количество K- и NH_4-цеолитов, объясняя этим так называемую «*поглотительную способность почв*» и наличие в почвах легкоподвижной минеральной части. Вопрос этот не может считаться решенным. В *последнее время получило более широкое рас-*

пространение среди почвоведов представление о том, что указанные свойства почв зависят не от присутствия в них цеолитов, а от чрезвычайной дисперсности минеральных частиц, слагающих почвы, и от присутствия в них коллоидов (Гедройц, Вигнер). Однако новые данные заставляют пересматривать эти широко распространенные представления. Роль алюмосиликатов (в том числе каолинов и соединений, близких к цеолитам) в дисперсной среде почв и химический, а не молекулярный, характер поглотительной способности почв сейчас вновь стоит на очереди.

§ 300. Изменение цеолитов. Цеолиты на земной поверхности довольно быстро подвергаются изменениям. Частью эти изменения связаны с выделением или поглощением воды. Вследствие этих движений цеолитной воды кристаллы цеолитов нередко деформируются, делаются мутными, непрозрачными (ломонтит, анальцим, гейландит), дают те своеобразные образования из десятков тысяч неделимых, на которые указывалось раньше.

Но, наряду с такими изменениями, частью физического характера, мы имеем и типично химические изменения цеолитов на земной поверхности. Они изучены плохо. Повидимому, при выветривании, цеолиты, в конце концов, переходят в алюмокремневые гидраты каолинового строения, но перед этим они дают ряд промежуточных цеолитов (и, может быть, цеолитоидов?) [1]). Повидимому, в биосфере более устойчивы: 1) цеолиты, более бедные водой, и 2) цеолиты чисто натровые или чисто кальциевые. Так например, ломонтиты и анальцимы иногда образуются распадением других цеолитов. В ломонтит переходит β-леонгардит (богатый калием), а сам ломонтит нередко дает α-леонгардит (А. Е. Ферсман).

В области метаморфизма цеолиты теряют воду и переходят в соответствующие алюмосиликаты, например в полевые шпаты.

Слюды

§ 301. Минералы, объединяемые под общим наименованием «слюды», представляют собою весьма сложные и разнообразные соединения, которые до настоящего времени не вполне выяснены в своем составе. Слюды чрезвычайно распространены в природе и составляют несколько процентов по весу всей земной коры, являясь одной из наиболее существенных составных частей многих обычных горных пород — гранитов, гнейсов, различных сланцев и т. д. [2]) Как с химической точки зрения, так и с кристаллографической, изучение этих соединений представляет большие трудности. Несмотря на то, что анализы их делались многие сотни раз, мы и в настоящее время не можем дать полной химической формулы большинства этих минералов не только структурной, но даже и эмпирической. Формулы слюд, которые даются в различных учебниках и справочниках, гипотетичны, а иногда даже и совершенно фантастичны — отклонение от действи-

[1]) Возможно играющую роль в поглотительной способности почв.

[2]) По исчислению Кларка, слюды составляют 3,8% по весу изверженных пород.

тельного химического состава достигает при этом нередко нескольких процентов. Трудность дать истинную химическую формулу слюд обусловливается часто трудностью самого химического анализа многих из них, что будет ясно из дальнейшего. Сложность химического состава слюд зависит, с одной стороны, от *большого разнообразия* химических элементов, часто различных по своему химическому характеру, входящих в состав этих соединений, а с другой стороны, от резкой изменчивости процентного содержания отдельных элементов, слагающих минерал (так, процентное содержание SiO_2 в слюдах колеблется в пределах 33—59% и пр.). А между тем внешний вид слюд *чрезвычайно характерен* и уже минералоги XVIII столетия выделили слюды в одну группу по превосходно выраженной спайности по одному направлению и по многим другим физическим и химическим признакам. С течением времени, из этой группы пришлось выделить многие соединения, которые неправильно были причисляемы к разряду слюд, хотя и имеют с ними, с морфологической стороны, большое сходство — хлориты, хлоритоиды и др. Очень возможно, что дальнейшие исследования заставят еще дальше дифференцировать оставшиеся в группе слюд минералы.

§ 302. Химический состав слюд. На основании положения слюд в природе и их химического изучения, можно считать несомненным, что главною составною частью всех слюд является *алюмосиликат каолинового строения*. Этому алюмосиликату (основному ядру слюд) приписывали формулу:

$$(H, K)_2Al_2Si_2O_8 \qquad (1)$$

Водород входит в состав основного ядра слюд и полное его выделение в форме H_2O происходит в интервале температур 850—1100°, причем на кривой нагревания получается всегда сильно растянутая эндотермическая остановка. Количество воды, выделяющейся из слюд при нагревании, непостоянно и варьирует в довольно широких пределах, почему считали, что H и K изоморфно замещают друг друга, что и давало основание приписывать ядру слюд вышеуказанную формулу (1).

Однако, целый ряд авторов (Кунитц, 1924 г.; Галлимонд, 1926 г.; Винчелл, 1927 г.), на основании пересчета наиболее достоверных анализов слюд и содержания в них конституционной воды, установили, что отношение в них H : K постоянно и соответствует 2 : 1. Поэтому эмпирическая формула для калиевой слюды (мусковита) должна принять вид:

$$H_4K_2Al_6Si_6O_{24} \qquad (2)$$

или

$$H_2KAl_3Si_3O_{12} \qquad (3)$$

В слюдах всегда содержатся две гидроксильных группы (OH), водород которых *не способен* замещаться металлом, но которые замещаются иногда фтором [1]), нередко входящим в состав слюд. Поэтому

---

[1]) Кроме F в слюдах иногда встречается Cl, но обычно его гораздо меньше F и свойства слюд, содержащих хлор, неясны.

вряд ли можно считать мусковит кислою солью каолиновой кислоты, так как можно предполагать, что гидроксильные группы (OH) обладают здесь какими-то *иными химическими функциями*. Можно думать о наличии в данном случае оксисоединения и считать мусковит производным оксиалюмокремниевой кислоты каолинового строения. Выделяя гидроксильные группы, формулу (3) можно представить в виде:

$$(OH)_2KAl_3Si_3O_{10} \qquad (4)$$

В большинстве случаев, анализы слюд дают результаты, которые никак не охватываются вышеприведенными формулами, и почти всегда получается *остаток*. Формулы эти выражают собою лишь состав ядра слюд, к которому могут присоединяться различные группы, иногда очень сложного состава и строения, почему слюды надо относить к продуктам присоединения и дать им более сложную формулу:

$$p(OH)_2KAl_3Si_3O_{10} \cdot qA \qquad (5)$$

Усложнение химического состава слюд выражается в том, что в них входит целый ряд элементов, не указанных в вышеприведенных формулах. В них входят элементы изоморфного ряда магния

Mg, Fe, Mn, Ba, Sr, Ca,

щелочные металлы

Li [1]), Cs, Rb, Tl

и

B

Кроме указанных элементов, в состав слюд входят следы тяжелых металлов, присутствие которых в слюдах было констатировано еще Зандбергером,

Ag, Cu, Pb, Zn, Sn.

Что касается Cu, то анализы некоторых слюд дают далеко не «следы», а легко измеримые его количества. Поэтому можно говорить о *медных слюдах*, к сожалению, совершенно не изученных. Усложнение химического состава идет еще дальше. В некоторых слюдах встречается V [2]).

Отсюда ясно, до какой степени сложен химический состав этих соединений. В этом отношении мы видим резкое отличие от ранее рассмотренных продуктов присоединения к алюмосиликатам каолинового строения. В слюдах в настоящее время мы можем констатировать, с несомненностью, нахождение, по крайней мере, 33 химических элементов (жирным набраны наиболее важные):

K, **H**, Na, **Li**, Cs, Rb, Tl

III III

Al, Fe, Cr, Mn, V, B, Ga

---

[1] Литий не входит в состав основного каолинового ядра слюд и не замещает K; вместе с ним в состав слюд обычно входит некоторое количество F.

[2]) Входит ли V в основное ядро или в частицу A, — неизвестно. Ванадиевые слюды (росколит и др.) являются одной из первичных форм выделения V в земной коре.

O, **Si**, Ti, Zr, Sn
II II
Mg, Fe, Mn, Zn, In, Ba, Sr, Ca
F, Cl, I?
Ag, Cu, Pb

Но мы не можем быть уверены, что в них нет и других элементов, роль которых нам неясна; так например, возможно нахождение P; очень обычны в некоторых слюдах следы Sc и т. д. [1]). Возможно нахождение урана.

Наконец, является еще одно обстоятельство, усложняющее общую химическую формулу слюд. Для некоторых слюд (гидрослюды) констатировано присутствие значительного количества *воды цеолитного характера*. Эти соединения (гидрослюды) являются резкими диссоциационными системами; в меньшем количестве цеолитная вода находится и в других слюдах, повидимому, во всех. Таким образом, общая химическая формула слюд представляется теперь в следующем виде:

$$p(OH)_2KAl_3Si_3O_{10} \cdot qA \cdot nAq \qquad (6)$$

Переходя к вопросу о химическом строении ядра и приставок, нельзя отрицать крайней недостаточности наших знаний в этой области. Однако, все-таки мы можем сделать некоторые выводы о химическом строении слюд, хотя бы в форме научной гипотезы. Необходимо даже делать такие выводы, так как только проверка их позволит нам подойти к более полному решению вопроса.

Состав группы A для некоторых слюд (главным образом для группы мусковита) отвечает ортосиликату $[(Mg, Fe)_2SiO_4]$, для черных слюд он отвечает хлоритовой или хлоритоидной частице. Надо, конечно, не упускать из вида, что эти силикатовые комплексы не отвечают точно оливинам или хлоритам и их характер выясняется лишь при реакциях разложения слюд (природных или искусственных).

Некоторые химические реакции указывают на то, что в приставку очень часто входит Li. Повидимому, к ней же должны быть отнесены в некоторых случаях галоидные элементы и некоторая часть H (может быть, в виде OH). Дать более определенное указание о строении приставки A мы сейчас не можем [2]).

Для слюд характерна легкая способность изоморфного смешения тел разного состава. При этом изоморфные смеси дают между собою не только разные представители белых слюд (где q для некоторых случаев близко или даже равно нулю), но также и слюды с чисто каолиновым ядром дают изоморфную смесь со слюдами, имеющими более сложное строение.

В слюдах мы должны различать не только соли разных элементов одних и тех же комплексных кислот, например слюды с ядром

---

[1]) Такое обилие химических элементов в слюдах тесно связано с условиями их выделения, а именно, с процессами застывания магм и идущими в них пневматолитическими реакциями.

[2]) Необходимо тщательное химическое изучение слюд для выявления их строения. На одном анализе минерала далеко уйти нельзя.

$(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$ и $(OH)_2NaAl_3Si_3O_{10}$, но и аналогичные соединения разных кислот; например приходится допускать существование ядер $(OH)_2K\overset{III}{Fe_3}Si_3O_{10}$, $(OH)_2KCr_3Si_3O_{10}$, $(OH)_2KAl_3Zr_3O_{10}$ и т. д. [1]). Нахождение в изоморфной смеси разных продуктов присоединения к таким разнообразным ядрам еще более усложняет состав слюд. Конечно, далеко не всегда присутствуют все эти компоненты: некоторые из них (например цирконовые) известны всегда лишь в ничтожных количествах, но все же обыкновенная слюда состоит из многих различных компонентов, являясь очень сложным твердым раствором [2]).

§ 303. Классификация слюд. Классификация слюд основывается не только на их химическом составе, но, отчасти, и на их оптических свойствах. Оптические свойства слюд позволяют разбить их на две группы: 1) ясно двуосные слюды, с большим углом оптических осей (по преимуществу светлые — гр. мусковита и др.), 2) почти одноосные, с малым углом оптических осей (часто темные — гр. биотита и др.).

Все слюды считаются принадлежащими к моноклинной системе, однако существуют некоторые основания предполагать, что слюды, богатые Mg и Fe и содержащие алюмосиликат хлоритового строения (г. биотита), окажутся кристаллизующимися в триклинной системе. Если бы это подтвердилось, то моноклинными слюдами оказались бы тела довольно простого строения (по крайней мере, алюмосиликаты, к ним относящиеся) и должны были бы быть отделены от других более сложных по химическому составу слюд.

К слюдам в настоящее время относят несколько десятков минералов, которые могут быть разбиты на следующие группы.

I. Группа мусковита (светлые слюды [3]). В минералах этой группы значительно преобладает каолиновое ядро $(OH)_2\overset{I}{M}Al_3Si_3O_{10}$; гр. $A = H_2O$, SiO_2, LiF, в меньшем количестве Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4; может быть, они имеют небольшую изоморфную примесь слюд II группы:

1) мусковит [4]) $(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$,
2) фенгит [5]) $(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$,
3) парагонит $(OH)_2NaAl_3Si_3O_{10}$,
4) фуксит $(OH)_2K(Al, Cr)_3Si_3O_{10}$,
5) лепидолит содержит Li и F; богат Rb и Cs (руда на эти металлы,

---

[1]) Эти ядра эмпирического состава типа

$$2H_2Al_2Si_2O_8 \cdot K_2Al_2Si_2O_8$$

характерны для мусковита, но есть ясные указания на вхождение в слюды ядер более богатых кремнием солей или оксисолей $H_2Al_2Si_3O_{10}$ или даже $H_2Al_2Si_4O_{12}$.

[2]) Черные слюды, повидимому, концентрируют, может быть не всегда, в виде микроскопических включений радиоактивные элементы (Ra).

[3]) «Щелочные слюды». Близки к ним малоизученные бариевые и стронциевые слюды (эллахерит).

[4]) Приведены только формулы основного ядра.

[5]) Более богатый SiO_2, чем мусковит; характер связи избыточной части SiO_2 неясен.

6) гидромусковит — продукт изменения, богатый лабильной водой, к сожалению не изученный, но играющий большую роль в биосфере — в осадочных породах и в почвах.

II. Группа биотита (темные слюды)[1]. В минералах этой группы всегда находится алюмосиликат $(OH)_2\overset{I}{M}Al_3Si_3O_{10}$, повидимому, в виде двойного соединения с алюмосиликатом, богатым Mg, Fe и H_2O, иногда хлоритового строения[2].

Более обычно, повидимому, вхождение Mg и Fe в приставку A в виде Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4 и т. д. Так например, для некоторых биотитов при анализе получают формулу, близкую к

$$(OH)_2KAl_3Si_3O_{10} \cdot (Mg,Fe)_2SiO_4$$ [3]

7) флогопит богат Mg и F, беден Fe,
8) биотит богат Mg,
9) гоутонит богат Mg и Fe,
10) лепидомелан очень богат Fe,
11) циннвальдит Li, F, Mg, Fe,
12) кальциобиотит[4]) богат Ca и F (больше 14% CaO),
13) титанобиотит богат TiO_2,
14) манганофиллит — марганцовый биотит,
15) гидробиотит (бауэрит).

Вот та схема химического состава слюд, которую можно дать при современном положении наших знаний в этой наиболее трудной области описательной минералогии. Нельзя не отметить, что слюды разного состава дают нередко друг с другом различные параллельные сростки и изоморфные смеси. Нередки кристаллы зонарного характера, аналогичные полевым шпатам. Понятно, что такие срастания еще более усложняют возможность точного познания химического состава слюд, ибо нельзя выделить для исследования однородное вещество, как только отдельные участки сростка становятся очень мелкими.

§ 304. Физические свойства слюд. *Слюды кристаллизуются* в моноклинной системе, но обнаруживают большую близость к гексагональным формам. Они встречаются, главным образом, в пластинчатых по (001) кристаллах, на которых развиты грани призмы (110) с углом около 120° и грани второго и третьего пинакоида (010) и (001); при таком развитии получается псевдогексагональный облик кристалла (рис. 47). Однако, кристаллы слюд не всегда пластинчаты

---

[1]) Магнезиально-железистые слюды.

[2]) В природе слюды, содержащие одновременно MgO и FeO, иногда переходят в хлориты.

[3]) На нахождение Mg и Fe в хлоритовой части ядра указывают и опыты Дальмера над выделением H_2O в биотитах, толкуемые им, впрочем, иначе. По его опытам H_2O в биотитах — двоякого рода: часть ее отвечает $(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$, а часть связана с Mg и Fe. Это находит подтверждение и в кривых нагревания биотита (В. В. Черных).

[4]) Оригинальная кальциевая слюда из богатых фтором вулканических молодых пород заслуживает внимания, так как Ca в слюдах вообще редок, а иногда нет и следов его (мусковиты), и возможно, что часть кальция произошла из калия атомного веса 41 в течение геологического времени.

и изредка слюды образуют вытянутые по оси Z веретенообразные кристаллы, вследствие развития острых призм 4-го рода.

Для всех слюд чрезвычайно характерна *в высшей степени совершенная спайность* по (001). По базопинакоиду слюды весьма легко расщепляются на тонкие, *гибкие и упругие* листочки. Параллельно плоскостям (110) и (010) проходит так называемая «несовершенная спайность», которая ясно обнаруживается в *фигуре удара* и связана с явлениями скольжения. Фигура удара легко получается, если на листочек спайности по (001) поставить иглу и отрывисто ударить по ней молотком. Образуется система линий, расходящихся от точки удара, которые образуют шестилучевую звезду (см. рис. 47), ветви которой параллельны плоскостям (110) и (010), причем параллельно этой последней идет самый длинный («характерный») луч удара. Так как (010) в моноклинной системе параллельна плоскости симметрии, то длинный луч фигуры удара легко позволяет ориентироваться в установке кристалла. Надо заметить, что фигуры удара могут быть воспроизведены для мельчайших листочков слюды.

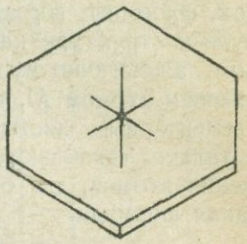


Рис. 47.

Слюды нередко дают двойники по разным законам; очень часто двойниковая ось перпендикулярна к оси Z, а плоскостью срастания является (001).

Твердость у всех слюд на плоскости (001) = 2; по другим направлениям она несколько больше (до 3).

Весьма характерны для слюд их оптические свойства. Светлые слюды (гр. мусковита) имеют большой угол оптических осей и следовательно всегда *ясно двуосны*; темные слюды (гр. биотита) имеют малый угол оптических осей, часто приближающийся к 0°, и, следовательно, *почти одноосны*. Кроме этого, для слюд характерна ориентировка эллипсоида оптической упругости относительно кристаллографических элементов. В минералах группы мусковита, а также в разновидности биотита, носящей название а н о м и т а, плоскость оптических осей перпендикулярна к (010), т. е. к большому лучу фигуры удара, и их называют *слюдами первого рода*. В минералах группы биотита плоскость оптических осей приблизительно параллельна (010) и их называют *слюдами второго рода (мероксен)*.

§ 305. Кристаллохимическая структура слюд. Рентгенометрические исследования некоторых слюд, произведенные Паулингом (1930 г.), а также Джаксоном и Вестом (1930 г.), установили, что слюды имеют структуру, аналогичную структуре талька. Отличие структуры мусковита от структуры талька выражается в следующем: 1) один из каждых четырех атомов Si, лежащих в центре кремнекислородных тетраэдров, заменяется атомом алюминия; 2) в связи с этим, у одного атома кислорода такого алюмокислородного тетраэдра появляется свободная валентность, которая насыщается атомом калия, входящим в структуру слюды (аналогично тому, что мы видели у полевых шпатов); 3) такие элементарные листы алюмокремнекислород-

ных тетраэдров связываются между собой попарно не атомами магния, как это было в тальке, а атомами алюминия, причем Al_2 заменяет здесь Mg_3.

Исходя из структуры мусковита, установленной рентгенометрическими исследованиями, Паулинг так изображает его формулу: $(OH)_2KAl_2[AlSi_3O_{10}]$. Или, исходя из послойного расположения атомов, для одного сложного (из трех) слоя мусковита:

$$\ldots\ldots KO_6(Si_3Al)O_4(OH)_2Al_4(OH)_2O_4(AlSi_3O_6K\ldots\ldots$$

Для флогопита дается формула: $(OH)_2KMg_3(AlSi_3O_{10})$. Таким образом, флогопит, согласно этому представлению, является по своей формуле и структуре как бы промежуточным между мусковитом и тальком; аналогично мусковиту в нем один из каждых четырех атомов Si заменен атомом Al, в связи с чем в его структуру входит атом K, но элементарные листы алюмокремнекислородных тетраэдров, как и в тальке, связываются атомами Mg. Исходя из послойного расположения атомов, для одного сложного (из трех) слоя флогопита дается такая формула:

$$\ldots\ldots KO_6(Si_3Al)O_4(OH)_2Mg_6(OH)_2O_4(AlSi_3)O_6K\ldots\ldots$$

В этих структурах отсутствует четырехчленное каолиновое кольцо, столь отчетливо выявленное, как мы видели, в структурах полевых шпатов. Кроме того, здесь атомы Al играют двоякую роль, заменяясь в некоторых случаях атомами Mg. Между тем, принадлежность мусковита к алюмосиликатам каолинового строения не может возбуждать сомнения, так как это вытекает из всех наших знаний реакций его образования и метаморфизма. А потому, правильность кристаллохимической структуры слюд и формул, на которых она построена, возбуждает сомнения и требует проверки [1]).

§ 306. Условия генезиса слюд. Как указывалось выше, слюды чрезвычайно распространены в природе и встречаются в месторождениях весьма различной формы и генезиса. Условия образования слюд весьма разнообразны, но в большинстве случаев необходимым условием их генезиса является высокая *t* и *p*, а часто и присутствие летучих газообразных веществ [F, (OH) и др.] и водных растворов. Многие из этих минералов выпадают из магм (кислых и средних), главным образом, при застывании их в глубинных частях земной коры. Очень часто слюды образуются при процессах пневматолических и гидротермальных. Весьма обычно и широко распространено образование слюд в метаморфических породах под влиянием высоких давлений. Кроме того, слюды (главным образом гидрослюды) образуются иногда при низких *t* и *p*, существующих в биосфере, из водных растворов, при

---

[1]) Надо иметь в виду, что исключительно совершенная базальная спайность, выявляющаяся и в пластинчатом облике кристаллов, связана с атомным распределением, вероятно с распределением водородных атомов. Тальки, хлориты, слюды — все имеют гидроксильные группы (оксигруппы) и очевидно могут иметь общий структурный отпечаток, но едва ли можно допустить раскол каолинового ядра. Химически никакого различия в атомах алюминия для мусковита не наблюдается, что также противоречит кристалло химической формуле.

разрушении других алюмосиликатов каолинового строения и в связи с жизнедеятельностью организмов.

В таблице 39 дается схема образования слюд в различного типа месторождениях.

Таблица 39[1])

Минерал	Типичны для элементов	Магмы	Пегматитовые жилы	Контакты	Штокверки	Метаморфические породы	Жилы гидротермальные	Водные растворы	Разрушение алюмосиликатов	В связи с жизнедеятельностью организмов
Мусковит	K	⊕	⊕	+	+	⊕	+	+	+	
Парагонит	Na					+				
Фуксит	K, Cr					+				
Лепидолит	Li, F, Rb, Cs	+	⊕		+					
Флогопит	Mg, F	+		⊕		+				
Биотит	Mg, Fe	⊕	+	+		⊕			+	
Лепидомелан . . .	K, Fe	⊕	+			+				
Цинвальдит	Li, F, Mg, Fe				⊕					
Гидрослюды	K, H_2O							+	+	+

[1]) Знаком ⊕ отмечены наиболее типичные и важные способы образования.

В дальнейшем изложении мы остановимся несколько подробнее на некоторых свойствах и условиях генезиса отдельных слюд.

§ 307. Мусковит является калиевой слюдой и по составу в большей или меньшей мере приближается к алюмосиликату каолинового строения $(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$; почти всегда содержит небольшое количество Na_2O, MgO, FeO, Fe_2O_3 и др. Мусковит в тонких листочках *бесцветен, но в более толстых* пачках окрашен в различные светлые цвета — желтоватый, сероватый, зеленоватый, красноватый. Уд. вес 2,76—3,10. Оптически двуосен и отрицателен; $2V = -45°$; Ng — 1,588; Nm — 1,582; Np — 1,552; $Ng - Np = 0{,}036$; плоскость оптических осей перпендикулярна (010); Np — почти перпендикулярно к (001). *Плеохроизма обычно не обнаруживает.*

Мусковит выделяется в природе при весьма различных условиях.

Он образуется *при застывании магм* и входит в состав многих кислых и средних *интрузивных пород* (граниты, реже сиениты и диориты). Мусковит никогда не наблюдается в эффузивных горных породах.

Особенно характерно образование мусковита *в гранитных пегматитовых жилах,* в которых количество его иногда бывает весьма велико и в отдельных редких случаях достигает 10—20% всего тела жилы; здесь иногда встречаются отдельные кристаллы мусковита или их сростки до 1 *т* весом. Эти кристаллы мусковита имеют форму пластин, достигающих размеров 3—5 *м*². Долгое время (еще в XVIII столетии) такие кристаллы добывались на севере России и

в Сибири и под именем «русского стекла» [1]) шли в Европу для замены стекла. Мусковит образуется в пегматитовых жилах почти на всем протяжении пегматитового процесса. Главная масса типичного мусковита (по преимуществу красноватого оттенка) образуется, по А. Е. Ферсману, в пегматоидную фазу D пневматолитического этапа, под влиянием автопневматолиза; позднее, уже в надкритическую фазу F пневматолитического этапа, образуется мусковит, характеризующийся зеленоватыми тонами своей окраски. Однако на этом не заканчивается образование мусковита в пегматитовых жилах: в фазу G, а также в фазы H и K гидротермального этапа идет образование «вторичной» калиевой слюды за счет изменения различных, ранее образовавшихся в жиле, алюмосиликатов каолинового строения (полевые шпаты, гранат, берилл, скаполит, турмалин и др.) под влиянием горячих щелочных (содержащих K) растворов. Мельчайшие выделения этой слюды сначала образуют псевдоморфозы по указанным минералам, а затем, путем перекристаллизации, формируются более крупные кристаллические чешуйки (достигающие иногда величины 2—3 *см*²) такой «вторичной» слюды. По *внешнему виду* она заметно отличается от нормального мусковита своей светложелтой или серебристо-белой окраской и иногда своеобразным перламутровым блеском. Этой слюде обычно дают различные названия (жильбертит, серицит, онкозин и др.), приписывая им иногда различный состав и свойства. Однако все эти образования по своему химическому составу не отличаются от нормального мусковита, аналогичны с мусковитом в них и оптические свойства (колебания в химическом составе и в оптических свойствах не выходят за пределы колебаний, наблюдаемых в мусковитах). Эти вторичные слюды отличаются от мусковита *лишь морфологически* и *по своему генезису*, и большое число названий для них совершенно излишне и вносит только путаницу. За этими слюдами, быть может, следует сохранить название серицита, как наиболее употребительное, или просто называть их «вторичными слюдами».

«Серицитизация» различных алюмосиликатов каолинового строения и накопление вторичной слюды под влиянием горячих водных растворов происходит не только в пегматитовых жилах, но и во всех других месторождениях, где протекают гидротермальные процессы — *в контактах* (главным обарзом с кислыми интрузиями), *в штоккверках* (образование грейзена) и в *жилах различного типа*. Полевые шпаты интрузивных пород, при изучении их в шлифах, очень часто оказываются не вполне свежими, слегка помутневшими; повидимому, в этом сказывается их некоторая серицитизация, возникшая под влиянием автогидролиза в последние моменты остывания интрузива.

Иногда листочки мусковита встречаются в песчаниках и глинистых породах на контакте их с гранитами и другими кислыми породами. Здесь мусковит образовался, вероятно, из каолина под влиянием горячих растворов, выделившихся из интрузива.

---

[1]) Мусковит — от Musca (старинное итальянское название Москвы); но иногда его называли и московитом.

Другой областью распространения мусковита является *область метаморфических пород*, глубинных их частей. Огромные количества мусковита выделяются здесь в гнейсах, слюдяных сланцах, филлитах и др. Мусковит в сланцах составляет иногда более 50% по весу породы и скопляется в отдельных участках литосферы в количестве многих сотен тысяч тонн. Мусковит образуется здесь из полевых шпатов, каолина, дистена, андалузита, топаза и др. *под влиянием высокого давления, вероятно, при наличии щелочных растворов* [1]).

Наряду с вышеуказанными месторождениями мусковита, он выделяется и *в самых верхних участках земной коры* при низкой *t* и низком *p*. Так, мусковит является обычным выделением в верхних частях метасоматических жил, где он выпадает из водных растворов.

В значительных количествах, в виде тонких листочков, он наблюдается в самых разнообразных осадочных породах — песчаниках, глинах, известняках и т. п. Здесь часть мусковита детритового происхождения, т. е. произошла путем разрушения первичных пород, заключавших мусковит, не разрушившийся при разрушении породы, но, несомненно, часть его, и может быть очень большая, образовалась на месте или доросла на месте из водных растворов.

Наконец, мусковит образуется *при выветривании алюмосиликатов каолинового строения* — полевых шпатов, биотитов, нефелина, граната, скаполита и др.

§ 308. Фенгит. Под именем фенгита объединяют калиевые слюды, химический анализ которых обнаруживает бо́льшее содержание SiO_2, чем это соответствует формуле мусковита. Характер и положение в соединении избыточной части SiO_2 неясен.

Парагонит представляет собою натровую слюду, по составу аналогичную мусковиту — $(OH)_2NaAl_3Si_3O_{10}$ (растворитель). Известен только в тонкочешуйчатых и плотных агрегатах. Уд. вес 2,78. По оптическим свойствам не отличим от мусковита. Встречается иногда в значительном количестве в парагонитовых сланцах в области метаморфических пород (например в Альпах).

Фуксит (хромовая слюда) представляет собою мелкочешуйчатый изумрудно-зеленый мусковит с содержанием до 4% Cr_2O_3. Фуксит является характерным минералом метаморфических пород и находится в слюдяно- и талько-карбонатных породах, около серпентиновых пород, содержащих скопления хромистого железняка.

От фуксита отличен маринозит-хромовая слюда, характерная для кварцевых золотоносных жил (в С. Америке); у нас очевидно пропускается.

Лепидолит (светлая литиевая слюда) не является аналогом мусковита. В лепидолите отношение K : H : Si остается обычным для слюд и приближается к 1 : 2 : 3; литий занимает иное положение в структуре слюд, нежели K, и роль его в них неясна. Вместе с Li в состав лепидолита всегда входит значительное количество фтора (Li_2O до 5,9%, F до 7,2%). Может быть, LiF находится в приставке,

---

[1]) Метаморфический чрезвычайно мелкий и плотный мусковит называют иногда дамуритом; образует особую породу.

но обычно считают, что Li входит в состав сложного слюдяного ядра, где играет роль, аналогичную Mg. Чрезвычайно характерно нахождение в некоторых лепидолитах рубидия и цезия, замещающих калий в каолиновом алюмосиликатном ядре. Количество Rb_2O доходит до 3,73%, а Cs_2O до 0,72%; это главная руда на рубидий. Быть может богатые содержанием Rb лепидолиты удобно выделить под особым наименованием рубидиевых лепидолитов.

Обыкновенно, при классификации слюд, лепидолит выделяют из группы мусковита и объединяют его с другими литиевыми слюдами (цинвальдит), в особую группу литионитов[1]).

Лепидолит встречается обычно, в виде мелких шестигранных табличек или листочков, редко имеющих правильные очертания. Физические свойства его мало отличаются от таковых мусковита. Цвет его белый, розовый или бледно фиолетовый. Блеск стеклянный, но нередко слабо перламутровый. Уд. вес 2,8—2,9. Лепидолит, как и мусковит, является слюдою 1-го рода, но оптические свойства его несколько отличаются: Ng — 1,57; Nm — 1,56; Np — 1,54; $Ng - Np = 0{,}028$; $2V = -52°$; иногда слабый плеохроизм.

Лепидолит является типичным минералом *пневматогидротермального* происхождения. Для него характерен парагенезис со сподуменом, турмалином, топазом, бериллом, касситеритом. Он встречается, главным образом, в *гранитных пегматитовых жилах* и *штокверках*. В пегматитовых жилах лепидолит образуется в надкритические фазы F и G пневматолитического этапа и иногда играет в них заметную роль; в некоторых случаях он является продуктом вторичного гидротермального замещения. Иногда лепидолит замещает мусковит в гранитах, давая лепидолитовый гранит, повидимому, продукт пневматолитического изменения гранитного массива под влиянием летучих соединений; в этом случае он иногда образуется из других алюмосиликатов, например из турмалина.

§ 309. Флогопит является магнезиальной слюдой и довольно постоянен в своем составе. Имея 25—30% MgO, он содержит, по сравнению с мусковитом, мало Al_2O_3 (от 11 до 17%). Почти всегда содержит фтор, количество которого доходит до 5%. По постоянству своего химического состава, флогопит выделяется из минералов группы биотита, и многие авторы дают ему определенную формулу[2]).

Флогопит встречается часто в кристаллах, по своим размерам не уступающим иногда кристаллам мусковита. По цвету флогопиты отличаются от других минералов гр. биотита и в этом отношении скорее приближаются к мусковиту. Они имеют светлый желтовато-бурый цвет с медным отливом, иногда бесцветны; в толстых пластинах у них темнобурый цвет с зеленоватым оттенком. Уд. вес 2,75—2,85.

Флогопит является слюдою 2-го рода, т. е. плоскость оптических осей в нем параллельна (010). Ng — 1,565; Nm — 1,564; Np — 1,535;

---

[1]) Винчелл дает для лепидолита такую формулу: $H_4K_2Li_2Al_4Si_6O_{22}$.

[2]) Кунитц и другие приписывают ему формулу: $(OH)_2KMg_3AlSi_3O_{10}$. Паулинг считает, что в структуре флогопита атомы Mg замещают атомы Al мусковита, связывающие элементарные листы алюмокремнекислородных тетраэдров (см. выше).

$Ng - Np = 0{,}030$; $2V$ — от 0 до 10°; он обладает, как и все минералы гр. биотита, плеохроизмом.

По своему генезису, флогопит относится к минералам *контактов* и *областей метаморфических изменений*. Он встречается в известняках и доломитах вблизи выхода массивных пород (например в Канаде — пироксенитов). Весьма часто флогопит образуется в контактовых гранитных пегматитах (в контакте их с карбонатными породами), где иногда скопляется в крупных выделениях и в значительных количествах (Слюдянка, р. Мама в восточной Сибири). Есть случаи выделения его в особых фациях эффузивных пород (верита, фортунита и др.) [1]).

§ 310. Биотит. Под именем биотита объединяют все магнезиально-железистые слюды, в состав которых входит алюмосиликат хлоритового строения, иногда в значительном количестве. Эта группа объединяет минералы весьма непостоянного, колеблющегося в широких пределах, состава [2]); некоторые биотиты по своему составу ближе стоят к хлоритам, чем к слюдам. Состав минералов этой группы вряд ли может быть в настоящее время выражен какою-либо общей более определенной формулой. Может быть, в дальнейшем, при более полном их изучении, некоторые из них должны будут быть выделенными из группы слюд.

Иногда биотит встречается в хорошо образованных кристаллах; но обычно он находится в виде пластин или таблиц неправильного очертания, иногда весьма крупных размеров, или в виде чешуйчатых агрегатов и скоплений. Цвет всегда очень темный — черный, бурый, буровато-зеленый; уд. вес 2,8—3,2.

В зависимости от положения плоскости оптических осей среди биотитов различают: мероксен — слюда 2-го рода (наиболее обычный случай) и аномит — слюда 1-го рода. Угол оптических осей у биотитов обычно очень мал и приближается к 0° (они почти «одноосны»), но в отдельных редких случаях он доходит до 42°. Показатели преломления колеблются в широких пределах: $Ng = Nm$ от 1,578 до 1,690; Np от 1,542 до 1,630; $Ng - Np$ от 0,036 до 0,060. Всегда очень сильный плеохроизм.

Биотит является, вероятно, наиболее распространенной формой слюды. Область его устойчивости огромна: он образуется в *породах интрузивных* при высоких давлениях и высокой температуре (в гранитах, сиенитах, диоритах и т. д.), в *породах эффузивных* (в риолитах, трахитах и пр.) и в дейках. Любопытна его редкость в породах, богатых Na, где он заменяется авгитами и роговыми обманками. Находится в *пегматитовых жилах*, где выделяется в фазе B и C эпимагматического этапа. Составляет видную и заметную часть *метаморфических пород* — гнейсов, слюдяных сланцев и т. д. Наконец, он обра-

---

[1]) Может быть эти флогопиты надо выделить от других. Оптически они несколько отличны (положением эллипсоида), богаты TiO_2 (> 2%), Cr_2O_3 (до 0,8%) и содержат Ba.

[2]) Пределы колебания состава биотитов можно видеть из некоторых цифр содержания в них различных окислов (в процентах): SiO_2 32—45, Al_2O_3 9—32, Fe_2O_3 0,2—20, MgO 0,3—28, FeO 3—27, K_2O 6—11, F 0—4 и т. д. Есть рубидиевые разности.

зуется *на контактах*, а также получается при разрушении гранатов, авгитов, роговых обманок и т. д. Такая огромная область существования биотита, может быть только кажущаяся, ибо в эту группу соединены минералы чрезвычайно разного состава, неотличимые без анализа. Так, вполне возможно, что все биотиты гранитов окажутся лепидомеланами. Биотиты гнейсов резко отличаются от биотитов гранитов (они не содержат Li и богаты Mg) и т. д. Состав биотитов меняется в связи с составом массивных пород. Биотиты легко изменяются в связи с изменением породы при ее застывании[1]).

Лепидомелан (железная слюда) очень богат FeO и Fe_2O_3 и беден или даже совершенно свободен от MgO и Al_2O_3. По своим свойствам и признакам не отличим от биотитов. Вероятно, является чрезвычайно распространенным продуктом в земной коре. Это характерная слюда нефелиновых сиенитов, гранитов и других интрузивных пород. В пегматитовых жилах лепидомеланы дают кристаллы, размеры которых достигают 3—4 *м*² по (001).

Циннвальдит относится к литионитам и является литиевой слюдой, содержащей в значительном количестве FeO (до 12,6% — феррициннвальдит). В нем всегда содержится значительное количество F (до 8%), а также некоторая примесь Cs, Rb, Tl, In, Ga. Его химическая структура неясна.

Циннвальдит — характерный минерал гранитных штокверков. Здесь он выделяется при пневматолитических реакциях, образуя характерные сферолитовые выделения (Корнваллис, Циннвальд).

Гидрослюды являются характерными минералами земной поверхности. К сожалению, они очень мало изучены. Выше уже указывалось, что к ним должен быть, вероятно, в значительной мере отнесен мусковит осадочных пород. Гидрослюды образуются из других слюд при первых стадиях их выветривания.

Слюды образуют на земной поверхности порошковатые скопления, происшедшие вследствие разрушения плотных пород и сортировки водою получившегося обломочного материала. Так, на Урале известна около Косого Брода глина, состоящая, главным образом, из мусковита (по исследованию Л. Иванова). Многие глины, наряду с каолином, содержат значительное количество мельчайших чешуек слюды. Вообще слюды скопляются в россыпях, песках, глинах, почвах, являясь одной из составных частей земной коры, легко переносимых и мало изменяющихся.

§ 311. Изменения слюд. В общем, как видим, условия образования слюд весьма отличны от условий, господствующих в биосфере. Поэтому, на земной поверхности они неустойчивы и разлагаются. Фтористые слюды выделяют при этом распадении F, который входит затем в состав CaF_2, фосфатов, организмов и пр. Хлор уносится в виде растворимых солей. Одной из обычных форм изменения слюд является

---

[1]) При нагревании биотит выделяет гематит, шпинели и т. д. Такой измененный нагреванием биотит встречен, например, в лавах Лаахерского озера (рубеллан, богатый гематитом). Биотит трахитовых пород нередко разлагается на магнетит и диопсид при движении породы в менее глубинные части земной коры.

их гидратация — они переходят в гидрослюды. Последние, в свою очередь, в конце концов, переходят на земной поверхности в цеолиты и в каолин. Переход в каолин может итти, минуя гидрослюды. Для биотитов и лепидомеланов характерен переход в хлориты и, нередко, в мусковит. Изменение слюд в общих чертах выражается следующей схемой:

Светлые слюды → гидрослюды → цеолиты и каолин.
Темные слюды → гидрослюды → цеолиты и хлориты.

Хлориты

§ 312. Химический состав. Хлориты являются телами, с химической точки зрения мало изученными. Неясность и запутанность этой группы минералов обусловливается, между прочим, и тем крайне невыгодным положением, какое занимает она в истории развития минералогии. Дело в том, что выдающиеся исследователи — Чермак (1883 г.) и Клерк (1889 г.), работы которых легли в основу представлений о хлоритах, исходным материалом для своих исследований над группой хлоритов взяли тела не хлоритового, а хлоритоидного ряда, неправильно считая последние за хлориты. Вполне понятно, что многие основные их выводы оказались ошибочными и представления спутанными.

В основу представления о химическом характере хлоритов могут быть положены два обстоятельства. Во-первых, то, что *существует резкое отличие их от алюмосиликатов каолинового строения.* Оно сказывается не только в отсутствии переходов минералов этих групп друг в друга, но также и в том, что для хлоритов *нет одного общего комплекса элементов,* являющегося для них характерным, каким является для всех алюмосиликатов каолинового строения комплекс $Al_2Si_2O_7$ («каолиновое ядро»), могущий быть выявленным во всех без исключения минералах каолинового ряда и явно не меняющийся во время бесчисленных известных природных или лабораторных химических реакций. И, во-вторых, все без исключения хлориты могут быть сведены, подобно алюмосиликатам каолинового строения, к *формулам единого типа, резко отличного от формул минералов каолинового строения.*

С химической точки зрения, общим свойством минералов группы хлоритов является принадлежность их к алюмосиликатам, отличным от каолиновых. *Они все содержат конституционную воду* (10,3—15,2%), которая выделяется в пределах температур от 440 до 750°. Как уже было выяснено ранее, алюмосиликаты каолинового ряда являются производными двуосновных комплексных кислот, между тем как минералы группы хлоритов являются *солями и продуктами присоединения к солям многоосновных алюмокремневых, феррикремневых и т. д. кислот.* Исходные кислоты (гидраты) группы хлоритов содержат, если их выразить в наиболее простой форме, *больше двух* гидроксильных групп, водород которых способен замещаться металлом, т. е. хлориты являются производным многоосновных алюмокремневых (феррикремневых и т. д.) кислот. При этом, в них всегда имеются

свободные незамещенные гидроксильные группы. Поэтому хлориты можно было бы рассматривать, как кислые соли многоосновных алюмокремневых кислот. Однако такое представление о них вряд ли будет правильным. Хлориты, вероятно, не являются кислыми солями этих кислот, так как функция свободных гидроксильных групп в них иная и водород этих гидроксильных групп *не способен замещаться металлом*. Вероятнее, что здесь, как и в группе слюд, мы имеем оксисоединения — оксисоли.

Хлориты могут быть сведены к производным многочисленных комплексных алюмокремневых гидратов, состав которых может быть выражен следующей формулой:

$$Al_2Si_{1+n}O_{5+2n-p}(OH)_{2p}, \text{ где } p > 1.$$

Количество теоретически возможных кислот этого типа очень велико, как это видно из таблицы 40, в которой приведены, в качестве примера, различные многоосновные кислоты двух различных алюмокремневых ангидридов.

Таблица 40

Кислоты хлоритового ряда	
Производные $Al_2Si_2O_7$	Производные $Al_2Si_3O_9$
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_4(OH)_6$ $Al_2Si_2O_3(OH)_8$ ⋮ $Al_2Si_2(OH)_{14}$	$Al_2Si_3O_7(OH)_4$ $Al_2Si_3O_6(OH)_6$ $Al_2Si_3O_5(OH)_8$ ⋮ $Al_2Si_3(OH)_{18}$

Такое же количество теоретически возможных кислот мы имеем и для производных феррикремневых и хромокремневых ангидридов.

Однако далеко не все эти кислоты известны и, к сожалению, мы с трудом можем выделить в отдельных случаях относящиеся сюда соединения. Но в хлоритах мы, повидимому, действительно наблюдаем разных представителей этих кислот. Есть ряд указаний на существование в этой группе двойных соединений и изоморфных смесей. Все это еще более усложняет химический характер хлоритов.

Химический состав хлоритов определяется присутствием в них следующих элементов: Si, O, Al, H, Mg, Fe, Mn, Cr, Ca, Na, K, Li, F, Ti, Co, Ni.

Кроме этих элементов, в состав хлоритов входят, вероятно, и другие, ибо мы еще далеки от точного знания этой группы минералов. Очень важно отметить характер Ca, щелочей, Fe и Cr в этой группе. Ca и щелочи *никогда* не являются заметной составной частью хло-

ритов[1]). Fe входит в состав хлоритов как в окисной (замещая Al_2O_3), так и в закисной (замещая MgO) форме. Cr очень обычен в хлоритах, имеются хромовые хлориты *розового цвета* (в отличие от зеленых хромосиликатов каолинового строения); это обстоятельство является весьма важным диагностическим признаком.

Учитывая все вышеизложенное, общую эмпирическую формулу хлоритов можно представить в следующем виде:

$$\overset{III}{R}_2Si_{1+n}O_{5+2n-m-r}(OH)_{2m}(O_2\overset{II}{M})_r, \qquad (1)$$

где
$$\begin{cases} \overset{III}{R} = Al,\ Fe,\ Cr\ldots \\ \overset{II}{M} = Mg,\ Fe,\ Mn\ldots \end{cases}$$

Существование одной, обобщающей все члены группы, формулы, с постоянными отношениями, указывает, что среди хлоритов мы имеем ограниченное изоморфное смешение. Существуют изоморфные смеси только в пределах солей одних и тех же многоосновных кислот. Это резко отличает хлориты от алюмосиликатов каолинового строения, для которых, как мы видели, наблюдаются (например в гр. полевых шпатов) изоморфные смеси средних солей различных кислот ($H_2Al_2Si_2O_8$ и $H_2Al_2Si_6O_{16}$).

Однако приведенная для хлоритов формула обычно не охватывает целиком химического состава этих тел и выражает собою лишь состав *основного ядра* этих соединений. Анализы хлоритов указывают, что многие из них приходится рассматривать, как продукты присоединения к вышеприведенному основному ядру и с этой точки зрения придавать им следующую общую формулу:

$$pAl_2Si_{1+n}O_{5+2n-m-r}(OH)_{2m}(O_2\overset{II}{M})_r \cdot qA, \qquad (2)$$

где $q = 0{,}1$; $n = 1, 2, 3\ldots$.

Характер группы A не вполне ясен. Повидимому, A здесь является комплексом, богатым Si и бедным Al; по данным исследования В. И. Искюля (1917 г.), эта группа представлена комплексами радикалов ортосиликата и трехвалентного элемента —

$$-\overset{III}{R}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

или же одного только метасиликата.

Наконец, необходимо отметить, что, согласно исследованиям Искюля (1917 г.) и Орселя (1927 г.); наиболее обычные хлориты (клинохлоры и др.) являются солями, производными комплексных ангидридов с *нечетным числом* SiO_2 в их частице.

Хотя в рассматриваемых телах встречается сравнительно и немного химических элементов, однако анализ этих тел крайне затруднителен. Затруднением является совместное нахождение H и Fe разного характера, причем FeO очень часто, повидимому, окисляется

[1]) Отсутствие (или редкость) кальциевых производных (также как в слюдах) не объясняется ни одной теорией.

и дает феррисиликатовые группировки без разрушения кристаллических ячеек; с другой стороны, некоторые минералы этой группы заключают в своем составе цеолитную воду, определение которой, при легкой изменчивости FeO хлоритов, очень затруднительно. Вследствие этого, значительная часть старых анализов неверна. Кроме того, соединения эти в некоторых парагенезах отличаются большою способностью к образованию сростков различных представителей этого ряда, в силу чего чисто механический отбор однородного материала для анализа в высшей степени затруднителен. Наконец, есть *гидрохлориты,* в которых часть (иногда значительная) воды уходит при низкой температуре (100—200°).

§ 313. Классификация хлоритов. Тела эти являются очень распространенными и, несомненно, в природе существует много минералов, различающихся по своему химическому составу, которые должны быть отнесены в эту группу. Однако, вследствие близости их физических свойств и химического состава, классификация хлоритов и расчленение их на отдельные минеральные виды является делом весьма трудным, и до настоящего времени мы не имеем сколько-нибудь полной и исчерпывающей классификации этих тел. В некоторых случаях (корундофиллит, прохлорит и др.) не вполне ясно даже, относится ли минерал к группе хлоритов или к группе хлоритоидов, и вопрос этот различными авторами решается не одинаково. Поэтому классификация хлоритов может быть дана пока лишь в самой общей форме.

Наиболее просто и удобно разделить хлориты по преобладающим кислотам ядра на три ряда.

1) алюмосиликаты;
2) феррисиликаты;
3) хромсиликаты.

Но есть хлориты, которые не укладываются в эту классификацию.

Это прежде всего богатые водой хлориты, которые близки к гидрослюдам. Их иногда называют у нас вермикулитами, но это название, применяемое к совершенно различным группам алюмосиликатов и феррисиликатов лучше вычеркнуть из употребления. Но существование гидрохлоритов — малоизученной группы, богатой водой, реально; это не продукты выветривания, а гидротермальные и метаморфические минералы, мало еще изученные, но встречающиеся в больших количествах.

К хлоритам близки, но должны быть вероятно от них отделены, ряд главконитов, селадонитов и т. п. Они резко отличаются от хлоритов наличием в их составе щелочей и генезисом в биосфере, см. ниже.

По характеру H_2O, все хлориты принято было делить на ортохлориты (вся вода выделяется лишь при полном красном калении) и лептохлориты (вся вода выделяется ниже 600°). Однако, работы Винчелла (1926 г.) и Орселя (1927 г.) показали, что такое разделение вряд ли целесообразно, так как в этом отношении в хлоритах не обнаруживается резких различий и они слагают один непрерывный ряд.

Хлоритовые алюмосиликаты по классификации Орселя, основанной на пересчетах валовых химических анализов по отношению в них $SiO_2 : R_2O_3$, возможно разделить на следующие ряды:

1) ряд пеннина;
2) ряд клинохлора;
3) ряд прохлорита;
4) ряд корундофиллита.

К этим рядам надо добавить:

5) ряд шамозита;
6) ряд гидрохлоритов.

Рациональный анализ минералов группы хлоритов, произведенный Искюлем еще в 1917 г., показал, что прохлориты и корундофиллиты являются многоосновными производными ангидрида $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Пеннины и клинохлоры являются производными ангидрида $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и отличаются между собою по продуктам присоединения: в пеннинах группа А [в формуле (2)] представлена метасиликатом, а в клинохлорах — комплексами радикалов ортосиликата и трехвалентного элемента — $R^{III}\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$

Ряд шамозита заключает более сложные ангидриды [1]).

Феррисиликаты представляют собою, повидимому, некоторую аналогию алюмосиликатам, но изучены они весьма недостаточно. Химически можно различить два ряда: богатые закисным железом — турингиты [ангидрид $(Fe,Al)_4Si_3O_{12}$] и богатые магнием — стильпномеланы.

Хромсиликаты по своей химической конституции также соответствуют пеннинам и клинохлорам. Среди них можно указать кеммерерит и родохром (аналоги пеннина) и кочубеит (аналог клинохлора). В каждом из этих рядов хлоритов можно различать отдельные минералы, химический анализ которых колеблется иногда в широких пределах.

§ 314. Физические свойства хлоритов. Хлориты, по внешнему виду и по многим физическим свойствам, весьма схожи со слюдами. Что касается отдельных представителей из группы хлоритов, то отличить их друг от друга по внешнему виду, не прибегая к помощи химического анализа, является задачей, часто совершенно невыполнимой.

Хлориты кристаллизуются в моноклинной системе и, аналогично слюдам, имеют псевдогексагональный облик. Нередко они встречаются в довольно хорошо образованных (обычно таблитчатых) кристаллах, богатых простыми формами (число последних достигает 55). Однако, гораздо чаще они встречаются в виде пластинчатых и чешуйчатых агрегатов, а также в виде сплошных плотных и землистых масс, по структуре аналогичных глинам. Хлориты обладают способностью давать целый ряд двойников, мимезирующих гексагональную систему.

Аналогично слюдам, хлориты обладают совершенной спайностью по (001), параллельно которой они способны расщепляться на тонкие ли-

---

[1]) Он не был отдельно выделен Орселем.

сточки, *гибкие, но не упругие* (чем отличаются от слюд). На спайных листочках хлоритов обнаруживается такая же фигура удара, как и у слюд. Блеск стеклянный, а на плоскостях спайности иногда перламутровый. Цвет хлоритов, по преимуществу, зеленый [1]) разных оттенков до почти черного (у железистых разностей — турингит, шамозит); разности, не содержащие Fe, оказываются почти бесцветными (*лейхтенбергит*). Хромовые хлориты характеризуются красноватым, фиолетовым или розовым цветом; как указывалось уже выше, это является важным диагностическим признаком; хромосиликаты каолинового строения (изумруд, уваровит, везувиан и др.) всегда окрашены в *зеленый* цвет, а хромосиликаты хлоритового строения — в *розовый* [2]). Тв. 2—2,5; уд. вес 2,60—2,85.

В оптическом отношении хлориты (алюмосиликаты) довольно отчетливо распадаются на два ряда. Пеннины оптически и положительны и отрицательны (часто в одной и той же пластинке наблюдаются участки и положительные и отрицательные); угол оптических осей в них всегда очень мал и близок к 0° (они почти одноосны); $Nm = 1{,}565—1{,}580$; $Ng—Np$ от 0 до 0,004. Клинохлоры всегда оптически положительны; угол оптических осей колеблется от 0 до + 60° (крайне непостоянен и часто колеблется в одном и том же зерне весьма значительно); $Np = 1{,}57—1{,}59$; $Ng—Np = 0{,}004—0{,}010$. Все хлориты характеризуются весьма отчетливо выраженным плеохроизмом.

§ 315. Генезис хлоритов. Генезис хлоритов очень характерен. Это все соединения, выделяющиеся при относительно невысокой температуре — ниже критической температуры H_2O, но *при высоком давлении*. Исходя из изучения истории подземных вод один из нас (Вернадский) пришел к заключению, что как хлориты, так и хлоритоиды и часть слюд, являются телами, выделяющимися из *глубинных водных растворов*, проникающих породы в более высоких областях (ближе к земной поверхности) в той или иной степени детритовые (глины, песчаники, мергеля и т. п.). Хлориты, входящие в метаморфические сланцы, их сплошь образующие иногда — характерные для области метаморфизам, являются результатом испарения этих подземных глубинных вод, происходящего под давлением в многие сотни и тысячи атмосфер и при температуре 100—400°. Можно рассматривать их как осадки вод, богатых Si, Al, Mg и Fe, аналогично самосадочным солям при испарении соленых озерных вод в биосфере. Процесс очевидно связан с удалением газов — паров воды и углекислоты — столь характерным для другого образования хлоритов при метаморфизме — сухих трещин.

Они чрезвычайно широко распространены в земной коре и изучение природных условий их образования дает довольно ясную картину

---

[1]) Название хлоритов произошло от греческого слова «хлорос», что значит зеленый.

[2]) Природные кремнеглиноземистые и другие аналогичные соединения весьма часто содержат изоморфную подмесь Cr (в форме соответственного хромосиликата). Являющаяся следствием этого окраска тела и служит часто путеводной нитью в ориентировке характера строения ядра данных соединений.

их генезиса. *Из магмы* при ее затвердевании *хлориты никогда не образуются.* Хлориты являются характерными минералами *водных метаморфических процессов,* т. е. наблюдаются в метаморфических породах, при метаморфизации алюмосиликатов, в сухих трещинах и т. д. Но, очевидно, они могут встречаться и в других минеральных телах, где действует высокое давление; так, они наблюдаются в некоторых местах жил, контактов массивных пород, находящихся в областях литосферы, в которых идут процессы метаморфизации. Повидимому, в более глубоких частях этой области, где давление (или температура?) повышается, хлориты не являются устойчивыми.

Существует вполне определенная зависимость образования той или другой группы алюмосиликатов от температуры и давления. В верхних горизонтах метаморфической геосферы, т. е. в областях меньших t и p, преобладают хлориты. Они всегда содержат воду и теряют ее при довольно низкой температуре и, повидимому, неустойчивы уже в нижней метаморфической геосфере. Глубже их лежат магнезиальные алюмосиликаты — черные слюды, которые содержат K-каолиновое ядро, но, являясь продуктом присоединения, могут содержать хлоритовый комплекс. В еще более глубоких зонах устойчивы светлые слюды, не содержащие хлоритового комплекса.

Итак, генезис хлоритов может быть сведен к следующим типам:

1) метаморфические породы;
2) выделения жильного характера (метасоматические процессы);
3) сухие трещины;
4) контакты;
5) массивные породы (при несколько особых условиях);
6) из других алюмосиликатов и их аналогов путем метаморфизации.

1. *В метаморфических породах сосредоточена главная масса хлоритов.* Ход химических реакций их образования неясен. Однако несомненно, хлориты образуются из самых разнообразных алюмосиликатов при реакциях, связанных с давлением. Давление обусловливает и их выделение в метаморфических породах. Однако здесь они сосредоточены в верхних частях метаморфических пород, так как при увеличении давления они, вероятно, превращаются в минералы группы слюд (биотиты), авгитов, роговых обманок и т. п. Если породы богаты Ca, то и в верхних слоях при давлении образуются опять-таки не хлориты, а хлоритоиды и гранаты. В природе нередко целые горные цепи состоят из хлоритовых сланцев (главным образом, из ряда клинохлора). Метаморфические хлоритовые железные руды образуются в результате метаморфизма поверхностных гидрохлоритов, что приводит к огромным скоплениям железа. Таковы *гриналитовые* оолитовые руды в Миннезетте (гриналит — хлоритовый феррисиликат закиси железа), *шамозитовые* (хлоритовый алюмосиликат закиси железа) и *турингитовые* (хлоритовый феррисиликат закиси железа) железные руды Чехии и т. д. В лимонитах Лотарингии (мезозой) и Керчи (третичный) хлоритовые железные алюмо- и феррисиликаты играют видную роль; более конечную форму метаморфизма представляют железные руды Чехии (силур) и Миннезетты (докембрий).

2. *В метасоматических жилах* хлориты являются одним из наиболее обычных минералов и выделяются здесь из водных растворов, повидимому, при высоком давлении.

3. Аналогично выделение их *в сухих трещинах*. Здесь нередко выделяются прекрасные кристаллы пеннинов, клинохлоров, кеммереритов, кочубеитов и т. д.

4. В *контактах*, вероятно в связи с действием высокого давления и температуры, идет энергичное выделение хлоритов. Повидимому, они образуются здесь разложением алюмосиликатов.

5. Образование хлоритов *из алюмосиликатов путем метаморфизма* представляет значительный теоретический интерес. В биосфере, выше метаморфической оболочки мы не имеем ни одного точно наблюденного случая перехода хлоритов в алюмокремневые гидраты каолинового строения. Хлориты из гидратов каолинового строения не образуются и в них не переходят. Несомненно, однако, что в природе нередко совершается переход от тел производных гидратов каолинового строения к хлоритам:

$$\left.\begin{array}{l}\text{полевые шпаты}\\ \text{гранаты}\\ \text{биотиты}\end{array}\right\} \longrightarrow \text{хлориты}$$

Во всех изученных случаях этот переход отнюдь не представляет собою обычного процесса выветривания, а является процессом *метаморфизации*. Переход в хлориты этих тел может быть объяснен различно. Для полевых шпатов он происходит при действии горячих магнезиальных растворов и связан с полным разрушением каолинового ядра. Для биотитов и гранатов возможно допустить, что образование из них хлоритов связано с химической конституцией этих тел, вероятно, с характером групп атомов, находящихся у них в боковой цепи. Образование хлоритов наблюдается иногда также при метаморфизации авгитов и роговых обманок; в этих случаях проще всего допустить, что выделение хлоритов происходит за счет алюмо- и феррисиликатов, находящихся в них в твердом растворе. Всегда этот переход связан или с давлением или с действием водяных паров при высокой температуре. *Выветривание никогда не дает хлоритов.*

6. Наконец, есть еще один способ образования хлоритов — выделение их в некоторых массивных горных породах. Здесь мы имеем явления различного рода. К сожалению, до сих пор хлориты этого типа даже не анализированы. Повидимому, отчасти мы имеем здесь уже вторичные продукты метаморфизма этих пород, может быть, под влиянием последней пневматолитической стадии застывания магмы, когда пары и горячие водные растворы изменяют ранее образовавшиеся алюмо- и феррисиликаты. Только этим путем можно объяснить образование псевдоморфоз хлоритов в таких массивных породах по авгиту, биотиту и т. д. С другой стороны, мы имеем хлориты (так называемые д е л е с с и т ы), которые выпали в пустотах, даже микроскопически мелких, — бо́льшею частью, основных пород (например, базальтов, мелафиров и пр.) и являются продуктом, аналогичным

образованию цеолитов в таких породах. Очень часто такой хлорит сопровождает цеолиты. Эти хлориты выпадают при низком давлении. Здесь очень часты близкие по составу к главконитам селадониты (веронская зеленая краска) — гидрохлориты, к сожалению недостаточно изученные. Наконец, есть случаи, где хлорит входит в состав массивных горных пород, как главная составная их часть; таковы, например, некоторые гранитные породы — протогины. Генезис этого хлорита неясен. По взглядам одних он является вторичным продуктом (продукт метаморфизации породы), по мнению других — он выделился в момент застывания породы под сильным давлением.

Есть еще резко иной процесс образования хлоритов, на который не обращают достаточного внимания, но который играет огромную роль в биосфере и является иногда биогенным. Это хлориты, образующиеся на земной поверхности выветриванием и в связи с биогенными процессами (в атмосфере, богатой биогенной CO_2), непрерывно идущими в илах морских и пресноводных. Это разные формы гидрохлоритов и тел, близких к главкониту. Биогенными являются шамозиты (богатые железом) и главкониты (богатые калием). Главные процессы идут в илах, но особенности этих минералов делают не вполне ясным механизм их образования, связанного с жизнью. Они образуются в среде, богатой CO_2 и бедной кислородом.

Хлориты здесь образующиеся — главкониты — иногда богаты K и Na и содержат, как указал П. П. Пилипенко, до 0,2% Li и этим резко отличаются от обычных хлоритов. Может быть их придется выделить в особую группу. Главкониты являются характерными образованиями морских илов и образуются в них в связи с разложением организмов (бактериальный процесс); они являются оксисолями богатых кремнием ангидридов — до $Al_2Si_6O_{15}$; часть их воды легко удаляется. В пресноводных озерах — в их илах — находятся другого рода хлориты, главным образом магниевые.

§ 316. Изменение хлоритов. На земной поверхности хлориты распадаются, причем, процесс распада довольно своеобразен. Повидимому, процесс идет под влиянием, главным образом, H_2O (может быть SiO_2); вхождение элементов воды сперва дает мало изученные гидрохлориты, но затем разрушает молекулу этих соединений: Al уходит в виде гидратов Al_2O_3, образуются разнообразные силикаты, главным образом, магния, близкие к талькам, палыгорскитовой группе и т. д., которые обычным путем переходят, в конце концов, в опалы, халцедон, кварц и те или иные соли кислот H_2CO_3, H_2SO_4 и пр. Чрезвычайно характерно, что хлориты *при выветривании никогда не дают алюмокремневых гидратов каолинового строения;* при выветривании в них всегда происходит отделение Al от Si, совершенно неизвестное для алюмосиликатов каолинового строения.

Хлориты, богатые Fe, дают одним из продуктов распада бурый железняк. Магниевые хлориты — более прочные соединения; наоборот, железные хлориты, богатые феррисиликатами, легко разлагаются.

Некоторые хлориты содержат в своем составе настолько большое количество Fe, что являются железной рудой (например, шамозиты, турингиты и др.) и, как указано, составляют значительную часть самых

огромных залежей железных руд (*лимонитов и сидеритов*).

Группа эта несомненно играет большую роль в жизни земной коры, еще невыясненную в своем значении.

Хлоритоиды

§ 317. Химический состав и классификация. Хлоритоиды являются производными *одного* комплексного ангидрида $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; с химической точки зрения их можно рассматривать как соли кислот, общая формула которых может быть представлена в следующем виде:

$$Al_2SiO_{5-n}(OH)_{2n}.$$

Кислоты эти могут быть, как двухосновными, так и многоосновными. Теоретически возможны следующие гидраты ангидрида Al_2SiO_5:

$$Al_2SiO_4(OH)_2$$
$$Al_2SiO_3(OH)_4$$
$$Al_2SiO_2(OH)_6$$
$$Al_2SiO(OH)_8$$
$$Al_2Si(OH)_{10}$$

Химический состав хлоритоидов определяется присутствием в них следующих элементов: Si, O, Al, H, Ca, Mg, Fe, Na, K, F, Li, Mn, Cr, Cl, Co.

Необходимо отметить, что Ca здесь, в отличие от слюд и хлоритов, играет иногда существенную роль и входит в состав многих хлоритоидов. Fe входит в состав хлоритоидов, главным образом, в виде закиси железа. Щелочи играют заметную роль только в хлоритоидах, богатых кальцием. Cr почти не входит в состав хлоритоидов.

В хлоритоидах так же, как и в хлоритах, имеются свободные *незамещенные гидроксильные группы*. Принимая во внимание это обстоятельство, общую эмпирическую формулу хлоритоидов можно представить в следующем виде:

$$Al_2SiO_{5-m-r}(OH)_{2m}(O_2\overset{II}{M})_r,$$

где $\overset{II}{M}$ = Ca, Mg, Fe, Mn . . .

Приведенная формула выражает собою состав лишь основного ядра хлоритоидов, так как многие из них имеют более сложный состав и являются продуктами присоединения к этому основному ядру. Поэтому общая формула хлоритоидов примет следующий вид:

$$pAl_2SiO_{5-m-r}(OH)_{2m}(O_2\overset{II}{M})_r \cdot qA,$$

где $p = 1, 2 \ldots 6$, а $q = 0$ или 1.

Группа A представляет собою алюминат или другие, богатые алюминием, комплексы [например, $Al_2(OH)_6$].

Однако необходимо указать, что группа хлоритоидов изучена очень мало, химический состав и строение этих тел не может считаться окончательно установленным, и приведенные выше формулы можно пока рассматривать лишь как общие и приближенные схемы.

Не может считаться установленным и объем этой группы. Как указывалось уже выше, хлоритоиды внешне во многих случаях весьма похожи на хлориты; хлориты иногда в своем составе содержат некоторое количество хлоритоидной частицы. Поэтому проведение резкой границы между группою хлоритов и группою хлоритоидов в настоящее время является делом весьма трудным и мы видим, что иногда различные авторы один и тот же минерал относят в разные группы. Поэтому классификация минералов группы хлоритоидов представляет большие трудности и не является точно установленной.

В этой группе может быть выделен ряд минералов, в состав которых в значительном количестве входит CaO; из них можно указать:

Маргарит — $H_2CaAl_4Si_2O_{12}$, т. е. соль кислоты $Al_2SiO_4(OH)_2$

Ксантофиллит — $H_4Ca_2Mg_5Al_6Si_3O_{24}$, т. е. соль кислоты

$$Al_2SiO_2(OH)_6$$

Клинтонит — $p(H_2,Ca,Mg)_3Al_2SiO_8 \cdot qA$, т. е. соль кислоты

$$Al_2SiO_2(OH)_6$$

где $A = Al_2(OH)_6$; $p : q = 4 : 1$.

Под именем собственно хлоритоида известны соединения, содержащие в своем составе по преимуществу FeO и отвечающие формуле $H_2(Fe,Mn)Al_2SiO_7$, т. е. представляющие собою соль кислоты $Al_2SiO_3(OH)_4$. Хлоритоид, богатый Mg и содержащий в боковой цепи группу, богатую Al, носит название оттрелита; его состав может быть выражен формулой:

$$pH_2(Fe, Mg, Mn)Al_2SiO_7 \cdot qA.$$

Менее ясно положение в этой группе минералов с преобладающим содержанием MgO.

§ 318. Физические свойства. *Хлоритоиды,* как указывалось уже выше, по внешнему виду и по некоторым своим физическим свойствам, весьма схожи с хлоритами и слюдами. Что касается отдельных представителей из группы хлоритоидов и группы хлоритов, то отличить их друг от друга по внешнему виду, не прибегая к помощи химического анализа, является задачей, часто совершенно невыполнимой.

Хлоритоиды кристаллизуются в моноклинной системе и встречаются иногда в кристаллах пластинчатого облика; обычно они образуют чешуйчатые и листоватые агрегаты. Аналогично слюдам и хлоритам они обладают совершенной спайностью по (001), параллельно которой расщепляются на тонкие листочки; однако, листочки эти, в отличие от слюд и хлоритов, *не гибки и не упруги, а хрупки*, почему минералы группы хлоритоидов называются также хрупкими слюдами. Твердость хлоритоидов значительно отличается от твердости слюд и хлоритов — она значительно выше и колеблется от 3,5 до 7. Цвет минералов этой группы довольно разнообразен; кальциевые хрупкие слюды (маргарит) имеют белый или розовый цвет; железистые и магнезиальные хлоритоиды обычно имеют зеленый или желтый цвет различных оттенков (до черного). Блеск стеклянный; на плоскостях спайности иногда перламутровый. Уд. вес 3—3,6.

Все минералы этой группы оптически двуосны; плоскость оптических осей в них, аналогично слюдам, то параллельна, то перпендикулярна (010); острая биссектриса почти перпендикулярна к (001). 2V (±) колеблется в широких пределах (от 0 до 67°). Средний показатель преломления *Nm* колеблется у разных членов группы от 1,62 до 1,77; двупреломление небольшое (от 0,004 до 0,013). Обычно отчетливо выражен плеохроизм.

§ 319. Генезис хлоритоидов и их изменение. Минералы группы хлоритоидов довольно широко распространены в природе, но изучены они еще менее, чем группа хлоритов. Это характерные *продукты метаморфизма,* которые известны среди кристаллических сланцев и в контактовых месторождениях. В области *метаморфических пород* известны так называемые оттрелитовые сланцы, содержащие до 15% оттрелита. Имеются указания на переход в хлоритоиды некоторых алюмосиликатов, например ставролита. Хлоритоиды нередко встречаются в контактовых месторождениях (Шишимская и Николае-Максимилиановская копь на Урале и др.). Иногда они парагенетически связаны с корундом и диаспором (месторождения наждака в Малой Азии, о-в Наксос, Косой Брод на Урале и др.).

Все хрупкие слюды являются очень стойкими телами и процессы их дальнейшего изменения, путем метаморфизма или выветривания, нам неизвестны.

Алюмосиликаты богатые Al_2O_3

§ 320. Как указывалось выше, в природе существует и известно небольшое число сравнительно редких алюмосиликатов, в которых весьма велико содержание Al_2O_3. Эти алюмосиликаты, вероятно, следует рассматривать как производные алюмокремневых ангидридов $pAl_2O_3 \cdot qSiO_2$, где $p > q$. Эта группа минералов теоретически имеет большой интерес и возможно, что она пропускается при исследованиях. Поэтому, несмотря на сравнительную редкость этих минералов, следует обратить на них внимание лиц, изучающих минералогию в высшей школе. Сюда можно отнести следующие минералы.

Ставролит по своему химическому составу отвечает эмпирической формуле $H_2(Fe, Mg)_2Al_{10}Si_4O_{26}$ и может рассматриваться как производное ангидрида $5Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Содержание FeO в нем всегда преобладает и отношение FeO : MgO приближается к 3 : 1; иногда анализы обнаруживают наличие небольших количеств CaO и MnO; известен случай нахождения в ставролите 7,13% ZnO. Некоторая часть Al_2O_3 обычно изоморфно замещается Fe_2O_3 (до 18%) и иногда Mn_2O_3 (марганцевый ставролит — 11,6% Mn_2O_3). Часть SiO_2 замещается обычно TiO_2 (до 0,8%).

Ставролит кристаллизуется в ромбической системе и образует кристаллы призматического (по оси Z) облика; обычно кристаллы имеют вид коротких и толстых столбиков. Весьма часто встречаются двойники по (032), имеющие вид прямоугольного креста, или по (232), имеющие вид косого креста. Спайность ясная по (010); цвет красно-

вато- или черновато-бурый; блеск стеклянный; тв. 7—7,5; уд. вес 3,34—3,77.

Встречается в кристаллических сланцах (гнейсы, слюдяные сланцы, филлиты) совместно с кианитом, андалузитом, силлиманитом и гранатом. Очень часто его образование приурочено к контактам осадочных глинистых пород с гранитными интрузивами.

Грандидиерит по своему химическому составу отвечает эмпирической формуле $H_2Na_2(Mg, Fe)_7(Al, Fe)_{22}Si_7O_{56}$ и может рассматриваться как производное ангидрида $11Al_2O_3 7SiO_2$. Кристаллизуется в ромбической системе. Сп. по (100) совершенная и по (010) менее совершенная; цвет голубовато-зеленый; блеск стеклянный; тв. 7,5; уд. вес 2,99. Минерал очень редкий. Найден Лакруа в пегматитах и аплитах Мадагаскара в крупных кристаллах совместно с кварцем, ортоклазом, альмандином, плеонастом, андалузитом и биотитом.

Сапфирин по своему химическому составу отвечает эмпирической формуле $Mg_5Al_{12}Si_2O_{27}$ и может рассматриваться, как производное ангидрида $6Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Часть MgO может замещаться FeO и часть Al_2O_3 — Fe_2O_3 и Mn_2O_3. Этот алюмосиликат из всех известных до настоящего времени силикатов является *самым бедным* SiO_2 (11,3—15,3%) и *самым богатым* Al_2O_3 (60,5—67,1%). Кристаллизуется в моноклинной системе, образуя таблицеобразные по (010) кристаллы или плоские зерна. Спайности не обнаруживает; излом раковистый до неровного. Цвет светлосиний, голубовато- или зеленовато-серый, иногда темнозеленый; блеск стеклянный; тв. 7—8; уд. вес 3,46—3,49. Минерал редкий. Встречается в слюдяных сланцах и гнейсах со шпинелью, силлиманитом, роговою обманкою, а также с кордиеритом и корнерупином (Фискернес на западном берегу Гренландии). Сапфирин иногда собирается в значительных количествах в сланцах и в изверженных породах, где обычно пропускается. Лакруа (1929 г.) объясняет его происхождение резорбцией осадочных пород магмой.

БОРОСИЛИКАТЫ И БОРОАЛЮМОСИЛИКАТЫ

§ 321. Химический характер B в природных соединениях. Переходим теперь к рассмотрению комплексных кремнеземистых соединений, в которых место Al занимает B, к так называемым *боросиликатам*. Этот класс соединений весьма обычен в земной коре. *Химический характер бора во многом аналогичен* Al. Так:

1) аналогично Al_2O_3, бор дает B_2O_3;

2) аналогично Al_2O_3, B_2O_3 обладает способностью образовывать различные комплексные соединения. Известны, например, кислоты, соли — производные $pB_2O_3 \cdot qWO_3$, $pB_2O_3 \cdot qMoO_3$, $pB_2O_3 \cdot qSiO_2$ и т. д.;

3) гидраты окиси бора по своему химическому составу аналогичны гидратам Al_2O_3. Так, $B(OH)_3$ ..... $Al(OH)_3$ и т. д. [1]);

---

[1]) Эти гидраты являются очень слабыми кислотами, но в земных глубинах, подобно SiO_2, кислотные функции B_2O_3 значительно сильнее выражены. При высокой температуре B_2O_3 является энергичным кислотным ангидридом, вытесняющим ангидриды многих других кислот. Причиною этого

4) по аналогии с Al_2O_3 и формула двухосновной борокремневой кислоты будет такова: $B_2Si_2O_6(OH)_2$ [1]).

Производными этой борокремневой кислоты и являются различные боросиликаты.

Все это аналогии формального характера, связанные с формулой борного ангидрида, но они указывают на аналогии более глубокие, на изоморфизм аналогичных соединений, в частности, алюмосиликатов и боросиликатов. Этот изоморфизм выражен не очень резко. Боросиликаты лишь слабо растворяются в алюмосиликатах, алюмосиликаты еще менее растворимы в боросиликатах.

В минералах, содержащих одновременно эти два элемента, чаще встречаются двойные соединения борных и алюминиевых тел с простым отношением B : Al (работы Пенфильда). В зависимости от этого, мы должны различать:

I. Боросиликаты простые главным образом, $\overset{I}{M}_2B_2Si_2O_8$ и продукты присоединения к ним.

II. Боросиликаты сложные, (алюмоборосиликаты) главным образом, $p\overset{I}{M}_2Al_2Si_2O_8 \cdot q\overset{I}{M}_2B_2Si_2O_8$.

§ 322. Распространение бора в природе. Химический состав и классификация боро- и алюмоборосиликатов. В природе B не является редким элементом. Главная масса его сосредоточена в самостоятельных борных минералах. Оставляя в стороне редкие тела, главную массу соединений бора в природе можно подразделить на следующие 4 группы:

Первичные соединения	1) боросиликаты, 2) алюмоборосиликаты, 3) гидраты окиси бора — гр. сассолина,
Вторичные соединения	4) соли простых борных кислот — бораты.

В последнее время улучшение методики исследования открывает бор там, где он не предполагался. Возможно, что боросиликаты чаще растворяются в алюмосиликатах, чем мы это думаем. Так бор находится в минералах группы силлиманита (до 1%), дюмортьерита, везувиана, слюд и др. Но эти количества бора незначительны по сравнению с количеством бора, сосредоточенным в указанных выше телах. Все же, однако, принимая во внимание распространенность некоторых из указанных алюмосиликатов в земной коре, общее количество B, в них растворенное, должно приниматься во внимание при изучении его истории в земной коре.

Боросиликаты и алюмоборосиликаты являются характерными спутниками застывающих магм (шлиры, пегматитовые жилы, контакты

служит, может быть, не какое-нибудь *изменение* химического характера B в земных глубинах, а *трудная летучесть* B_2O_3 (также и SiO_2), сравнительно с летучестью при высокой температуре большинства других ангидридов, дающая возможность реакции «вытеснения» других кислот итти до конца (ср. применение перла буры в аналитической химии).

[1]) Аналогично $Al_2Si_2O_6(OH)_2$ — каолиновой кислоте.

и пр.). *Главная масса этих соединений связана с кислыми магмами.* Все они (за исключением турмалина) характерны для Ca. Как боро-, так и алюмоборосиликаты являются производными гидратов, аналогичных каолиновой кислоте $H_2B_2Si_2O_8$. Сюда относятся следующие минералы:

I. Боросиликаты	1) данбурит — $CaB_2Si_2O_8$ 2) датолит — $CaB_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$
II. Алюмоборосиликаты	3) аксинит — $CaB_2Si_2O_8 \cdot 2CaAl_2Si_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$, где Ca может изоморфно замещаться Fe и Mn 4) гр. турмалина

§ 323. Данбурит по своему составу очень близко отвечает формуле $CaB_2Si_2O_8$; анализы показывают наличие в нем небольшого количества Al_2O_3 (до 0,5%).

Кристаллизуется в ромбической системе и встречается иногда в хорошо образованных призматических (по оси Z) кристаллах, богатых простыми формами; встречается также в сплошных массах. Сп. по (001) не очень ясная; цвет бледный винно-желтый, медово-желтый и желтовато-бурый; блеск стеклянный или жирный; тв. 7—7,5; уд. вес 2,95—3,10.

Данбурит — минерал редкий. Генезис его связан с выделением летучих составных частей кислых магм. Впервые был найден в доломите близ Данбури в штате Коннектикут.

§ 324. Датолит по своему составу довольно точно отвечает формуле $CaB_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$; анализы обычно показывают содержание в нем небольших количеств Al_2O_3 и Fe_2O_3.

Кристаллизуется в моноклинной системе и часто встречается в виде кристаллов с очень большим числом простых форм (число их превышает 100). Бесцветен или зеленовато-желтовато-красновато-белого цвета; блеск стеклянный, в изломе жирный; тв. 5—5,5; уд. вес 2,9—3.

Датолит образуется в связи с *горячими водными растворами.* Он находится, подобно цеолитам, в пустотах вулканических пород, а также в трещинах основных изверженных пород; он встречается также в рудных месторождениях (Андреасберг, Фрейберг) и в контактах. Крупное месторождение датолита открыто недавно на Северном Кавказе в группе лакколитов Пятигорья. Это месторождение может иметь промышленное значение, так как его гранатодатолитовая порода содержит, в среднем, до 6% B_2O_3 и может служить для добычи борной кислоты.

§ 325. Аксинит представляет собою алюмоборосиликат. Состав аксинита довольно сложен и может быть выражен формулой: $2CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaB_2Si_2O_8 \cdot 2Ca_2SiO_4$. Часть Ca может изоморфно замещаться Mn, Mg, Fe, H_2; в случае значительного содержания MnO (до 13,7%), минералу дают название манганаксинита.

Аксинит кристаллизуется в триклинной системе и встречается нередко в отчетливо образованных кристаллах с большим числом

простых форм (свыше 40). Грани (110) и (110) обычно покрыты вертикальными штрихами. Для кристаллов аксинита чрезвычайно характерна способность давать очень острые двугранные углы [1]). Аксинит образует сплошные, пластинчатые или скорлуповатые агрегаты. Ясная спайность по (010); цвет печенково-бурый или дымчатый, иногда с фиолетовым или красноватым оттенком; тв. 6,5—7; уд. вес 3,27—3,3.

Аксинит обычно образуется из *горячих водных растворов* в связи с пневматолитическими реакциями *кислых магм,* главным образом, гранитных интрузий. Иногда наблюдается превращение полевых шпатов аксинит при участии летучих борных соединений (например в гранитах Корнваллиса). Очень часто образование аксинита на *контактах* гранитных интрузий с известковыми породами, причем иногда образуются породы, заключающие до 60% аксинита (лимуриты).

§ 326. Турмалин. Группа турмалина, являясь самым важным соединением B в земной коре, с химической точки зрения трудно поддается изучению. Анализ турмалинов является одной из труднейших задач аналитической химии [2]). В эту группу входят следующие элементы:

Li Na, K, Cs, Rb
F, H
$\overset{II}{Mg}$, $\overset{II}{Fe}$, Mn
Ca, Ba
$\overset{III}{Al}$, $\overset{III}{Fe}$, Cr, Mn, B
Si, Ti
O

В разных турмалинах преобладают те или иные составные части; состав их сильно колеблется, почему необходимо различать отдельные, относящиеся сюда, минералы: шерлы (черные, богатые FeO), магнезиальные турмалины (богатые MgO, большею частью бурые), ахроиты (совершенно бесцветные, богатые щелочами), хромтурмалины (зеленые, богатые хромом) и т. д.

Все эти тела можно рассматривать как соединения общей формулы:

$$[p\overset{I}{M}_2B_2Si_2O_8 \cdot q\overset{I}{M}_2Al_2Si_2O_8]^n \cdot rA.$$

На присутствие в турмалинах каолинового ядра указывает переход их при изменении в слюды и в алюмокремневые гидраты каолинового строения. Характер частицы A во многом неясен; может быть, в A входят щелочные металлы.

---

[1]) Отсюда произошло и самое название минерала — аксис в переводе с греческого значит топор.

[2]) Необычайная трудность анализа турмалинов является следствием одновременного присутствия (OH), F, различных стадий окисления Fe, Mn и может быть Cr — факт, с которым мы уже не раз встречались в предшествующем изложении (гр. фтористых слюд и т. п.). У нас нет возможности точно отличить различные степени окисления Mn и Fe, когда они находятся совместно с H, O, F. По отношению к Li мы вообще не имеем хороших методов количественного определения его в сложных телах.

Нередко концы призматических кристаллов турмалина имеют разный состав, или внутренние части кристалла отличаются от наружных; обычны зонарные структуры, причем зоны имеют разный состав.

§ 327. Физические свойства турмалинов. Турмалины кристаллизуются в классе L^3, $3P$ тригональной системы. Они встречаются, главным образом, в кристаллах, часто хорошо образованных. Кристаллы, бо́льшею частью, вытянуты по вертикальной оси (часто игольчаты), причем на призматических гранях почти всегда наблюдается *вертикальная штриховка* (рис. 48); эта штриховка является следствием наличия многочисленных близких друг к другу призм (вицинальных граней). Иногда встречаются кристаллы пластинчатого облика с тупыми пирамидами и слабым развитием призмы (турмалины, богатые Mg и бедные Fe). Характерно необыкновенное разнообразие простых форм на кристаллах турмалина (около 180). Известны также шестоватые, лучистые, спутанно-волокнистые, зернистые и сплошные агрегаты турмалина [1]).

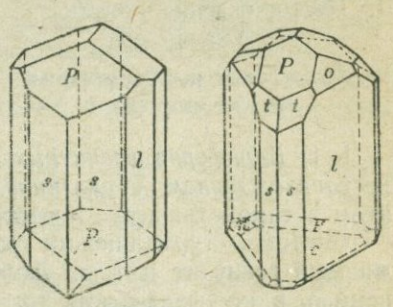


Рис. 48.

Спайность в турмалинах отсутствует. Двойники чрезвычайно редки [2]). Окраска турмалинов, как и вообще всех продуктов присоединения, весьма разнообразна. Некоторые кристаллы обладают окраской, неодинаковой в различных частях одного и того же индивидуума [3]). В некоторых случаях неодинаковой окраской обладают противоположные концы (по вертикальной оси) кристаллов (гемиморфизм) [4]). Цвет турмалинов связан также и с химическим составом: богатые FeO — черные (шерлы), Mg — бурые и т. д. Тв. 7—7,5; уд. вес 2,9—3,2.

При различных воздействиях — нагревание, трение, давление и пр., кристаллы турмалина *электризуются;* причем, вследствие полярности L^3, один конец оси заряжается положительно, а другой — отрицательно (пиро-, пьезо-, трибо-электричество). И в этом случае свойства меняются с составом — шерлы электризуются очень трудно. При высокой t° турмалины проводят электричество.

Оптические свойства турмалинов также сильно колеблются в связи с химическим составом. Все они одноосны и оптически отрицательны. Nm колеблется от 1,635 до 1,698; Np от 1,614 до 1,658; $Nm - Np$ от 0,020 до 0,035 (турмалины, богатые Mg и Li, наименее двупреломляющи, а богатые FeO — обладают максимальным двупреломлением). Турма-

---

[1]) Так например в гранитах Эппрехштейна в Фихтельгебирге встречаются спутанноволокнистые, похожие по структуре на асбест, агрегаты, в сланцах — так называемые *турмалиновые солнца* и т. д.

[2]) Для боросиликатов вообще характерна редкость или отсутствие двойниковых образований.

[3]) Так например, некоторые кристаллы из Бразилии, из Честерфильда в Массачузетте состоят из красного ядра и зеленой оболочки.

[4]) Кристаллы турмалина с о-ва Эльба и из Липовки на Урале имеют один конец бесцветный, другой — черный.

лины обладают *сильным плеохроизмом*, причем $Nm > Np$, т. е. колебания $\parallel Nm$ поглощаются сильнее, чем $\parallel Np$; некоторые разности турмалина обладают столь сильно выраженным различием в поглощении поляризованных лучей, что употребляются как поляризатор и анализатор («турмалиновые щипцы»); таковы, например, бурые турмалины из Бразилии.

§ 328. Условия генезиса турмалинов. Генезис турмалинов вполне определенный и выражается следующей схемой:

I. Месторождения, связанные с кислыми магмами	1) шлиры 2) штокверки 3) дейки 4) пегматитовые жилы
II. Месторождения контактового характера	1) жильные месторождения 2) контакты
III. Осадочные и метаморфические породы	

I. 1) *Периферия гранитных массивов является наиболее типичным местонахождением турмалинов.* Турмалины иногда выделяются при этом в самом граните. Известен ряд турмалиновых пород, связанных с гранитом — турмалиновый гранит, турмалинит, люкзульянит, турмалиновый гранулит и т. д. Любопытно, что в некоторых случаях (например, в корнваллийских гранитах или в гранитах около Солль во Франции) видно, что турмалин образовался из ортоклаза и известны псевдоморфозы турмалина и кварца по ортоклазу. Характерен парагенезис турмалинов с SnO_2, SiO_2, CaF_2, топазом, апатитом и т. п. *(пневматолитические и штокверковые процессы).*

2) В штокверках турмалин является обычным спутником SnO_2.

3) *В шлирах и дейках* почти каждого гранита мы встречаем турмалин, который является, таким образом, чрезвычайно распространенным соединением. Из разностей турмалина преобладают в таких гранитах черные шерлы (богатые FeO).

4) *В пегматитовых жилах* турмалины, имея весьма разнообразный характер и состав, являются характерными типоморфными минералами. Последовательность выделения турмалинов в пегматитовых жилах можно представить в следующем виде (по А. Е. Ферсману). Фаза *A* и начало фазы *B* — черные солнца шерла, связанные с процессами первичного выделения в конечных стадиях расплава (турмалиновый гранит). Фаза *D* (начало пневматолитического этапа) — главное время образования шерла в виде огромных черных кристаллов, не очень длинных. Фаза *E* и начало фазы *F* — после некоторого перерыва, *или непосредственно нарастая на шерл фазы D, начинается* образование синего просвечивающего турмалина. Фазы *F-G* — образование полихромного и розового турмалинов обычно в такой последовательности: бурый, зеленый, бурый, розовый, вишневый. Фаза *H* (начало гидротермального этапа) — образование игольчатого шерла нередко с флюоритом и даже цеолитами.

Пегматитовые жилы Эльбы, Бразилии, Мена, Урала (дер. Шайтанка, Сарапулка, Липовка), Забайкалья (Борщевочный кряж) и др. дают крупные и поразительной красоты разнообразные турмалины.

II. Месторождения *контактового типа* чрезвычайно характерны для *магнезиальных* турмалинов. Нередко такие, часто сплющенные, кристаллы образуются в известняках и даже гипсах (Пиренеи, Алжир). В процессе, повидимому, принимают участие горячие воды, связанные с кислыми магмами. В глинистых породах на границе с кислыми магмами наблюдается при этом иногда образование турмалиновых пород (некоторые турмалиновые сланцы и т. д.).

III. В тесной связи с контактовыми месторождениями турмалина стоит нахождение его в *метаморфических породах* (турмалиновые сланцы), где он иногда является продуктом регионального метаморфизма (образовался из слюд), и выпадение его в жильных областях, связанных с процессами контактового характера, на границе с массивными породами (довольно часто в жилах медного колчедана).

В этом последнем случае мы имеем уже дело с выпадением турмалина *из водных растворов* и очень может быть, что процесс этот более обычен, чем мы думаем.

Так как турмалин разрушается трудно, то он попадает обычно в почву, россыпи, детритовые породы. И здесь иногда заметна перекристаллизация его или дорастание его кристаллов из водных растворов.

§ 329. Изменение турмалинов. В более холодные фазы гидротермального процесса и на земной поверхности турмалины с течением времени изменяются и переходят в слюды (мусковит, лепидолит), алюмокремневые гидраты каолинового строения (каолин) и кварц. Бор уходит при этом в виде боратов, переходящих в раствор и собирающихся в морской воде, в соляных озерах и т. д.

Так как турмалин наиболее обычное соединение бора, то роль его в истории этого элемента в земной коре бросается в глаза сама собой.

Цветные и прозрачные разности турмалина употреблялись как недорогой ограночный материал. В настоящее время, в связи с его пьезоэлектрическими свойствами, турмалин приобрел большое значение в радиотехнике, где является необходимым и ценным материалом.

ВАНАДИО- И ФОСФОРОСИЛИКАТЫ

§ 330. Сложные силикаты, производные ванадиокремневых и фосфорнокремневых кислот, изучены совершенно недостаточно и с химической стороны представляют много неясного. Однако они играют заметную роль в жизни земной коры.

1. $rMO \cdot pV_2O_3 \cdot qSiO_2$ — гр. *ванадиосиликатов*. Ванадиосиликаты являются первичной формой нахождения ванадия в земной коре, если не считать редких и мало изученных сульфованадиевых минералов.

К сожалению, история ванадия в земной коре неясна. В биосфере он дает соединения типа V_2O_5 и является аналогом фосфора, но в массивных и метаморфических породах и процессах, с ними связанных, он резко отличается от этих элементов. Здесь фосфор,

главным образом, сосредоточивается в виде разнообразных фосфатов, ванадий дает ванадиосиликаты (изоморфная подмесь к силикатам и алюмосиликатам).

Повидимому, в ванадиосиликатах ванадий является аналогом алюминия, и формулу этих тел надо писать, как $rMO \cdot pV_2O_3 \cdot qSiO_2$, а не $rMO \cdot pV_2O_5 \cdot qSiO_2$, хотя вполне доказанным это считать нельзя.

Ванадиосиликаты частью дают изоморфные примеси в группе авгитов, частью связаны с алюмосиликатами. Их химическая природа, и даже часто состав, не поддаются сейчас точному выражению. Некоторые из них (росколит) сближаются со слюдами.

Ванадиосиликаты являются минералами контакта. Некоторые из них наблюдаются в осадочных породах (например в песчаниках Колорадо). Вероятно, эти ванадиевые силикаты являются в конце концов результатом вторичного изменения силикатов и алюмосиликатов, содержащих ванадиевые тела в изоморфной подмеси. На земной поверхности они дают ванадаты.

2. $rMO \cdot pP_2O_5 \cdot qSiO_2$ — гр. *фосфорнокремнеземистых соединений* еще менее изучена, чем группа ванадиосиликатов. Соединения эти, повидимому, находятся в почвах и существования их нельзя забывать. Генезис их часто связан с жизнедеятельностью организмов. Аналогичные фосфорнокислые тела, содержащие еще (Ce), (Y), Ta, Nb, входят в состав минералов пегматитовых жил.

ИТТРО- И ЦЕРОСИЛИКАТЫ

§ 331. Общее введение. Окислы, входящие в состав этих минералов, открыты были в начале XIX столетия [1]) и долгое время считались, а потому и назывались «редкими землями». Однако, мы теперь знаем, что элементы группы [Ce] и [Y], совсем нередки. Как видно из таблиц распространения химических элементов в земной коре, Ce и Y являются гораздо более распространенными, чем Ag, Zn, Pb и Cu. То же относится и к La, Nd, процентное содержание которых (каждого в отдельности) в земной коре более, чем процентное содержание Au и т. д. Новые применения в технике соединений редких земель заставили обратить внимание на их нахождение в природе, причем оказалось, что они очень распространены; скоро были найдены месторождения там, где их не подозревали.

Первым, что бросается в глаза, при изучении этой группы соединений, является *факт совместного нахождения в иттроцеровых силикатах целой серии родственных химических элементов.* Несомненно, в природе есть законности, выражающиеся в парагенетической ассоциации как минералов, так и отдельных элементов. По отношению к минералам, это явление во многом выяснено, что же касается случаев постоянной парагенетической ассоциации целой серии химических элементов, то явление это во многом неясно. В данном случае, вместе с Ce и Y, встречается целый комплекс химических элементов,

---

[1]) Гадолинит, найденный в 1794 г. Гадолином в Иттерби (близ Стокгольма), был первым минералом, давшим, как тогда называли, «редкую землю», названную Эккебергером «иттровой».

схожих между собою как по условиям своего образования, так и по своим химическим функциям — своеобразная химическая туманность. История исследования «редких земель» определенно указывает нам, как постепенно раскрывалась перед исследователями эта туманность и в руках экспериментатора отдельные, как казалось прежде, элементы распадались на свои ближайшие компоненты. Так например, в 1901 г. Демарсэ отделил от самария новый элемент, названный им европием (Eu); в 1885 г. Ауэр фон-Вельсбах разложил прежний дидимий на Pr и Nd, и т. д. Группу совместно встречающихся в природных соединениях элементов редких земель составляют 15 элементов, не считая скандия, который обычно с ними находится вместе. Оставляя в стороне иттрий, атомный вес которого 88,92 (и который не относится к этой группе элементов), все остальные являются тяжелыми элементами (металлами), с атомным весом от 138,92 до 175. Это будут [1]):

Лантан	La	138,92	Диспрозий	Dy	162,46
Церий	Ce	140,13	Гольмий	Ho	163,5
Празеодимий . . .	Pr	140,92	Эрбий	Er	165,2
Неодимий	Nd	144,27	Туллий	Tu	169,4
Самарий	Sm	150,43	Иттербий	Yt	173,04
Европий	Eu	152,0	Кассиопей (Лютеций)	Cp	175,0
Гадолиний	Gd	157,3	Иттрий	Y	88,92
Тербий	Tb	159,2	Скандий	Sc	45,10

Эти элементы занимают 15 номеров Менделеевской системы 57—71, но сверх того в природе мы должны относить к ним иттрий (39) и скандий (21). Элемент 61 (иллиний или флоренсий) до сих пор точно не установлен (кроме следов) — ни на земле, ни в космосе, где (например в звездах) некоторые из них (например Eu) играют заметную роль; его нет в метеоритах, где другие найдены.

По своим химическим свойствам и условиям нахождения в земной коре группа этих элементов распадается на два ряда: церовый и иттровый. Основанием этому служит резко различная растворимость определенных солей этих элементов, употребляемых в анализе (нитратов, сульфатов, этилсульфатов и т. д.). Элементы располагаются в следующую строку:

La, Ce, Pr, Nd, Sm Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yt, Cp
церовый ряд [Ce] иттровый ряд [Y]

Нельзя не отметить, что разделение на эти два ряда, которые мы будем обозначать [Ce] и [Y], основано на данных анализа, свойствах некоторых их солей, а не на величине их атомных весов, хотя явно с ними связано, так как порядок элементов при этом не нарушается.

Хотя количество отдельных элементов обоих рядов колеблется в природе, мы все же наблюдаем, что в земной коре оба ряда встречаются в различных минералах. Обычно, в одних минералах преобладает количественно церовая группа [Ce], в других — иттровая [Y].

---

[1]) Кроме скандия и иттрия, химически сюда не относимых, еще актиний повидимому является постоянным спутником [Ce].

Почти для каждой формы соединений этих элементов в природе мы имеем эти два ряда. Так как атомный вес Y резко отличается от атомного веса Ce, а спутники их мало различны по атомному весу, то минералы этих двух рядов сильно отличаются друг от друга по удельному весу и другим физическим свойствам. Химический характер их окислов различен и некоторые из них являются, в условиях наших лабораторий, основаниями, более сильными, чем магнезия, другие имеют кислотный характер. Однако можно думать, что все эти тела в общем являются изоморфными, так как встречаются во всех комплексах вместе [1]).

С аналитической точки зрения, соединения этих элементов обладают большим сходством реакций. Дать полный количественный анализ комплекса [Ce] или [Y], или [Ce, Y], с обозначением процентного содержания входящих в эти группы компонентов, сопряжено с непреодолимыми и пока неразрешимыми трудностями, особенно, для ряда иттрия. В силу этого, при количественных определениях дается лишь общая сумма этих элементов. Но эта сумма определяется очень точно, поэтому формула данных тел, при употреблении символов [Ce] и [Y], может быть дана более точно, чем, например, формула минералов, заключающих Mn разной степени окисления или минералов, одновременно содержащих OH, F, Li, Na.

§ 332. О формуле окислов [Ce] и [Y]. Распространение [Ce] и [Y] в земной коре. Элементы эти дают два типа окислов:

$$\overset{IV}{M}O_2 \text{ аналогично } SiO_2$$

$$\overset{III}{M_2}O_3 \text{ аналогично } Bi_2O_3$$

Обычными и более важными являются окислы типа $\overset{III}{M_2}O_3$ (изоморфны с Bi_2O_3). Окислы типа $\overset{IV}{M}O_2$ не дают солей, а если и дают, то соединения эти крайне непрочны и в природе, с достоверностью, ниразу не наблюдались [2]). С этой точки зрения иттро- и церосиликаты

---

[1]) Вероятно при t и *p*, при каких шло образование в земной коре содержащих их минералов, свойства редких земель более близки, чем в условиях химических реакций наших лабораторий.

[2]) Указание на трехатомность элементов «редких земель» является одной из заслуг Д. И. Менделеева. Однако, по отношению к Ce господствующим типом окисла является CeO_2, что видно и из положения Ce в периодической системе химических элементов. Но нельзя не отметить, что не все элементы гр. [Ce] и [Y] укладываются в рамки таблицы Менделеева и значение периодической системы в этой области химических элементов весьма слабо выражено. Очень возможно, что мы имеем для [Ce] два ряда — церовый и тербиевый, в которых периодичность свойств выражена пропорционально атомному весу. Однако и при таком допущении пришлось бы выбросить из ряда некоторые другие элементы (например празеодимий или церий). CeO_2 (может быть PrO_2) встречаются в составе некоторых минералов, принадлежа в таком случае к изоморфному ряду Si. La_2O_3 в термодинамических условиях биосферы (наших обычных лабораторий) представляет свойства основания, а не ангидрида (что не отвечает его природным соединениям), но в то же время ионные радиусы трехвалентных редких земель близки к радиусам щелочноземельных металлов. Такие соединения, как $CaWO_4$ и $Ce_2(WO_4)_3$, как показал Замбонини, изоморфны. Вопросы эти еще неясны. Не вдаваясь в детали этих вопросов,

являются аналогами знакомых уже нам алюмосиликатов, хотя аналогия эта неполная. Так выявилось, что каолиновых алюмосиликатов они не дают [1]).

Группа [Ce] и [Y] встречается в природе в первичной форме своих соединений в следующих группах минералов:

1) иттро- и церофосфаты

2) иттро- и церосиликаты.

Элементы группы [Ce] и [Y] входят также в форме небольшой изоморфной подмеси к некоторым алюмосиликатам (гранаты и др.). При распадении церо- и иттросодержащих тел (выветривания?) могут образовываться галоидные, оксигалоидные, углекислые и оксиуглекислые тела, не играющие крупной роли в истории этих элементов и выпадающие исключительно в коре выветривания.

Наибольшее значение имеет нахождение [Ce] и [Y] в фосфатах и иттро- и церосиликатах. Главная масса соединений Ce и добывается из них.

§ 333. Химический состав иттро- и церосиликатов. Иттро- и церосиликаты являются производными следующих комплексных ангидридов:

$$p[Y, Ce]_2O_3 \cdot qSiO_2 \text{ — иттросиликаты}$$

$$p[Ce, Y]_2O_3 \cdot qSiO_2 \text{ — церосиликаты.}$$

В большинстве случаев отношение $Si : [Ce \cdot Y] = 2$, т. е. $p = 1$, $q = 2$. Следовательно, производные вышеуказанных комплексных ангидридов аналогичны по формуле (но не по строению) производных каолиновой кислоты [2]).

Среди них наиболее обычными и распространенными являются два минерала:

1) гадолинит — $p\overset{II}{M}[Y, Ce]_2Si_2O_8 \cdot qA$; $\overset{II}{M} = Be, \overset{II}{Fe}$

2) ортит — $p\overset{II}{M}[Ce,Y]_2Si_2O_8 \cdot qA$; $\overset{II}{M} = Ca$

в меньшем количестве входят Mg, Mn, Na, H, F

Таким образом, для гадолинита можно дать формулу:

$$\overset{II}{Fe}\,[Y, Ce]_2Si_2O_8 \cdot 2BeO$$

или

$$Be[Y,Ce]_2Si_2O_8 \cdot 2FeO$$

можно сказать, что вообще для этих элементов наиболее типичными и важными являются полуторные окислы, аналогично Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, дающие комплексные соединения с SiO_2, в химии земной коры играющие роль сложных ангидридов.

[1]) Малая изученность позволяет это утверждать с оговорками. Нужен синтез.

[2]) Кроме иттро- и церосиликатов есть производные тройных кислот: $p[Y, Ce]_2O_3 \cdot qSiO_2 \cdot r(Ta, Nb)_2O_5$. Таковы найденные (у Ладожского озера) *виикит* и *лоранскит*. Значительная часть (Y, Ce) элементов примешана к титаносиликатам (см. ниже сфен), дающим еще более комплексные тела.

Какая из этих формул отвечает действительности — неизвестно. Кроме того в гадолините всегда присутствует небольшое количество ThO_2 (иногда больше 1%).

Ортит с химической точки зрения изучен лучше. Постоянное содержание в нем Al_2O_3 (до 18,8%) и Fe_2O_3 (до 11,4%) служит до некоторой степени путеводною нитью в структуре этого соединения. Для него можно дать такую формулу:

$$3Ca\ [\underset{\substack{\text{II}\\ Fe\\ Fe}}{Ce},\ \underset{\substack{\text{III}\\ Fe}}{Al},\ \underset{\substack{\text{II}\\ Fe}}{Y}]_2Si_2O_8 \cdot Ca(OH)_2$$

Подобно эпидотам встречаются ортиты бедные (OH) группами. Является несомненным, что есть иттровый и церовый ортит, но первый совсем не изучен.

Несмотря на близость формулы ортита и эпидота едва ли можно говорить о близости их химического строения. Огромная разница в ионных радиусах атомов Al и Fe по сравнению с [Ce] и [Y] заставляют думать, что здесь нет тетраэдрического строения, отвечающего каолиновому ядру.

Синтезы [Ce] и [Y] окислов с SiO_2 дают тела той же ионной (видимо) формулы, но резко иной кристаллической структуры — $Na_2Al_2Si_2O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ и т. д. совсем отличны от $Na_2Ce_2Si_2O_8$, $CaCe_2Si_2O_8$ и т. д.

Выяснение этого различия — дело будущего.

Ортиты почти всегда заключают примесь ThO_2 (церовые до 3,5%, иттровые, повидимому, больше). Количество урана значительно меньше.

§ 334. Физические свойства. Гадолинит кристаллизуется в моноклинной системе; в ясно образованных кристаллах встречается весьма редко и большею частью находится в сплошных массах и вкрапленным. Спайности не обнаруживает. Тв. 6,5—7; уд. вес 4,0—4,3. Ортит кристаллизуется в моноклинной системе. Кристаллы его очень похожи на кристаллы эпидота и также обычно вытянуты по оси Y; часто встречается в сплошном виде и вкрапленным. Спайность весьма неясная. Тв. 5,5—6; уд. вес 3,2—4,2.

Гадолинит и ортит по своим внешним признакам резко отличаются от большинства других природных соединений. *Наиболее характерным диагностическим признаком их является темная, часто черная, со смолистым жирным блеском в изломе, окраска.* Окраска зависит, вероятно, от химической структуры этих соединений (может быть, как продуктов присоединения к церо-иттросиликатовому ядру), а не от свойств входящих элементов. По этому признаку можно почти безошибочно отличать эти минералы от большинства других минералов [1]).

Остановимся еще на одном, в высшей степени интересном, свойстве этих соединений. Еще давно Деклуазо заметил крайне странную

[1]) Есть еще один класс соединений, обладающих такою же типичной черной окраской — титанистые соединения. В этих соединениях окраска уже зависит исключительно от свойств самого Ti.

аномалию оптических свойств этих соединений. Минералы этой группы оптически двуосны. Но оказалось, что почти для каждого индивида этого ряда существуют как бы две разности. Одна разность по своим оптическим свойствам соответствует кристаллическому сложению, т. е. наружная форма многогранника отвечает его внутреннему строению; другая разность соответствует как бы аморфным, изотропным веществам и не действует на поляризованный луч. При нагревании аморфной разности наблюдается характерное свечение, изменение в объеме, иногда вспучивание и переход в тело, которое уже нормально действует на поляризованный свет. Обстоятельство это является весьма важным диагностическим признаком этих тел. Долгое время это явление не находило себе объяснения [1]). В настоящее время некоторые исследователи считают, что превращение кристаллического вещества в аморфное происходит вследствие распада кристаллохимической решетки, вероятно, под влиянием радиоактивного воздействия; такому состоянию вещества дают название *метамиктового состояния*. Оно настоятельно требует изучения — может открыть важные явления.

§ 335. Условия генезиса и изменения. Вещества эти встречаются в природе при совершенно определенных условиях. Все они являются продуктами расщепления кислых магм или тесно с ними связаны. Месторождениями их являются:

1) массивные породы (кислые и щелочные);
2) пегматитовые жилы;
3) контакты.

Минералы эти вообще являются спутниками *массивных кислых пород*. В парагенетической связи с ними встречаются цирконосиликаты, фосфаты, сфен, вольфрамовые руды, SnO_2, слюды — все минералы пегматитовых жил (и штокверков) кислых пород гранитного и сиенитового типов. Ортиты в микроскопических включениях очень часто присутствуют в гранитах. Соединения эти местами скопляются в очень больших количествах. Они выпадают частью непосредственно из магм и являются одной из первых генераций.

Чрезвычайно характерно, что в гранитных массивах, богатых редкими землями, последние собираются в двух типах соединений — в ортитах (эти породообразующие ортиты, анализов которых нет, называются а л а н и т а м и) и в группе церовых и иттровых фосфатов (YPO_4 — ксенотим, $CePO_4$ — монацит), часто заключающих ThO_2. Вместе в одном массиве аланиты и фосфаты неизвестны. [Y] и [Ce] окислы собираются еще в апатитах.

На земной поверхности тела эти довольно устойчивы, разлагаются медленно, в силу чего попадают в россыпи. Повидимому, при дальней-

---

[1]) Допускали существование как бы двух *полиморфных разностей* вещества. Переход этих тел из нормального кристаллического сложения в аморфную разность пытались объяснить вхождением в эти соединения элементов воды, при искусственном выделении которой (при нагревании) и получается перегруппировка атомов, обусловливающая свечение. Но оказалось, что свечение (пиролюминисценцию) дают тела и не заключающие воду. Аналогичные явления дают титанотанталаты и ниобаты, содержащие [Ce] и [Y]

шем выветривании соединения эти гидратизируются, редкие земли отщепляются от кремнезема, ибо их выветриванием образуются слюды и сложные карбонаты [Y] и [Ce]. Дальнейшая судьба [Ce] и [Y] неизвестна, и история этих тел в биосфере совсем не выяснена.

ЦИРКОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 336. Химический характер Zr. Форма нахождения Zr в природе. Химический состав членов группы. По своей химической природе, Zr является аналогом Si и Ti. Подобно им, он образует ZrO_2, $ZrO(OH)_2$, $Zr(OH)_4$, при высокой *t* обладает кислотным характером и пр. Подобно SiO_2, ZrO_2, способен давать комплексные группы с Nb_2O_5, Ta_2O_5, $[Y]_2O_3$, $[Ce]_2O_3$ и т. д. Цирконовые соединения входят в изоморфные смеси соответственных кремнеземистых тел, но способны давать с ними и двойные соединения. Очень возможно, что SiO_2 дает с ZrO_2 комплексный ангидрид, аналогично TiO_2.

Для Zr нет хороших, легко доступных, аналитических реакций, поэтому он нередко опускается из виду при исследовании минералов. При систематическом ходе анализа он попадает в группу $(NH_4)_2$ вместе со многими другими редкими элементами. Это обстоятельство и привело к тому, что Zr кажется редким элементом. Однако есть породы, содержащие до 7% ZrO_2.

В первичной форме цирконий встречается в природе в виде следующих соединений:

1) ZrO_2
2) $ZrSiO_4$
3) { кремнецирконаты, ниобоцирконаты, танталоцирконаты }

§ 337. Главная масса Zr сосредоточена в природе в следующих, наиболее обычных и важных для него, минералах:

1) баддеиит (цирконфавас) (см. § 97)
2) циркон (см. § 214—216)
3) эльпидит
4) катаплеит
5) лоренценит
6) эвдиалит—эвколит
7) астрофиллит
8) мурманит
9) вёлерит
10) ловенит

Эльпидит довольно близко отвечает формуле $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$, т. е. является производным комплексного ангидрида $ZrO_2 \cdot 6SiO_2$. Кристаллизуется в ромбической системе и образует шестоватые агрегаты. Цвет белый, иногда кирпично-красный; сп. по (110); тв. 7; уд. вес 2,52—2,59. Очень редок. Известен в пегматитах нефелиновых сиенитов Нарсарсука в южной Гренландии.

Известна разновидность эльпидита, с содержанием Ti больше, чем Zr, коричневато- или розовато-желтого цвета, носящая название титано-эльпидита. Встречен в парагенезисе с альбитом и анальцимом в пегматитовых выделениях Хибинского щелочного массива.

Катаплеит довольно близко отвечает формуле $(Na_2Ca)ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ [1]), т. е. является производным комплексного ангидрида $ZrO_2 \cdot 3SiO_2$. Кристаллизуется в моноклинной системе и образует таблитчатые по (001) кристаллы псевдогексагонального облика. Цвет желтый до коричневого; сп. по (110) и (010); тв. 6; уд. вес 2,74—2,81. Встречен в пегматитах щелочных пород Гренландии, Норвегии, Арканзаса.

Лоренценит довольно близко отвечает формуле $Na_2Si_2(Ti, Zr)_2O_9$ (SiO_2 — 34,26%, TiO_2 — 35,15%, ZrO_2 — 11,92%). Кристаллизуется в ромбической системе. Бесцветен или окрашен в бурый цвет; блеск сильный, алмазный; тв. 6; уд. вес 3,42. Минерал очень редкий. Известен в пегматитовых жилах Нарсарсука в Гренландии.

Эвдиалит — эвколит. Эти минералы, согласно исследованиям Е. Е. Костылевой (1929 г.), слагают изоморфный ряд, общая формула которого может быть выражена в следующем виде:

$$p\,(\overset{I}{R}_2, \overset{II}{R})\,SiO_3 \cdot qZrO_2 2SiO_2 \cdot r\,(TR)_2SiO_5,$$

где $\overset{I}{R}$ = Na, H, (K); $\overset{II}{R}$ = Ca, Mn, Fe, Mg; $p : q = 6 : 1$,

т. е. минералы эвдиалитового ряда должны рассматриваться, как продукты присоединения к изоморфным метасиликатам (Ca, Mn, Fe, Mg)SiO_3 и $(Na,H,K)_2SiO_3$ комплексного ангидрида $ZrO_2 2SiO_2$. Член $(TR)_2SiO_5$ очень непостоянный и обычно незначительный по своему количеству [2]), повидимому, является растворенным в изоморфном сложном метасиликате. В случаях преобладания в смеси компонента $\overset{I}{R}_2SiO_3$, минералам дают название эвдиалита, в случаях преобладания $\overset{II}{R}SiO_3$ — эвколита и при приблизительно равных количествах этих компонентов — мезодиалита.

Минералы этого ряда кристаллизуются в тригональной системе и дают иногда хорошо образованные кристаллы. Сп. по (0001); цвет розовый, красный, малиновый, бурый; блеск от стеклянного до слабожирного; тв. 5—6; уд. вес 2,8—3,1.

В Хибинских и Ловозерских тундрах минералы эвдиалито-эвколитового ряда являются, после полевого шпата, нефелина и эгирина, наиболее распространенными. Они встречаются здесь в значительных скоплениях в пегматитах и, кроме того, входят в состав щелочных пород, иногда в весьма значительном количестве (луявриты). Содержание их в этих породах настолько значительно, что они являются в настоящее время объектом промышленной разведки и изучения на предмет

---

[1]) Вода цеолитного характера.

[2]) Содержание $(TR)_2O_3$ колеблется от 0,52 до 5,19%, ZrO_2 от 11,45 до 15,74%. Кроме того, в составе этих минералов всегда содержится Cl до 1,66% и в некоторых случаях обнаружены Nb_2O_5 (до 2,35%) и Ta_2O_5 (до 0,39%).

добычи из них Zr. Кроме того, эти минералы известны среди нефелиновых сиенитов Гренландии, Норвегии, Арканзаса США, Мадагаскара.

Астрофиллит представляет собою сложный титано-цирконометасиликат, состав которого может быть выражен эмпирической формулой $(H, K, Na)_4(Fe, Mn, Ca)_4(Si, Ti, Zr)_5O_{16}$; ($SiO_2$—33,02%, TiO_2 — 11,11%, ZrO_2—3,65%) [1]). Кристаллизуется в ромбической системе, причем кристаллы имеют вид вытянутых по оси Z пластинок по (100). Сп. по (100) весьма совершенная; цвет бронзово-бурый, золотисто-желтый; блеск стеклянный, перламутровый до полуметаллического; тв. 3—4; уд. в. 3,3.

Встречается в щелочных гранитах, в нефелиновых сиенитах и в их пегматитовых отщеплениях (Норвегия, Гренландия, Хибины).

Мурманит имеет сложный состав, который может быть выражен эмпирической формулой: $RO \cdot 2Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 4(TiO_2, ZrO_2) \cdot 4H_2O$, где $\overset{II}{R}$ — Mg, Mn, Ca, Fe (SiO_2 — 30,06%, TiO_2 — 38,24%, ZrO_2 — 2,08%). Кристаллизуется в ромбической или моноклинной системе и образует пластинчатые выделения. Спайность совершенная; цвет фиолетовый; блеск полуметаллический; тв. 2—3; уд. вес 2,84. Минерал редкий, изучен недостаточно. Встречается с лампрофиллитом, эгирином, полевым шпатом и т. д. в пегматитовых жилах щелочных пород Хибинских и Ловозерских тундр.

Вёлерит представляет собою очень сложное соединение, которое можно рассматривать как твердый раствор метасиликата, цирконата и ниобата кальция и натрия, где часть O замещена F. Винчелл дает ему следующую эмпирическую формулу: $Ca_2Si_2O_6 \cdot mNa_2NbO_6 \cdot nNa_2Zr_2O_4F_2$ (SiO_2—28,4% до 30,6%, ZrO_2—12,7 до 18,3%, Nb_2O_5—12,8 до 14,5%). Кристаллизуется в моноклинной системе, причем образует кристаллы призматические или таблитчатые по (100). Сп. по (010) отчетливая; цвет светложелтый до бурого; в изломе блеск жирный; тв. 5—6; уд. вес 3,4. Минерал редкий. Известен в пегматитовых жилах щелочных пород Лангезундфиорда в южной Норвегии.

Ловенит в основном представляет собою цирконосиликат Na, содержащий F. В состав его входят ZrO_2 (28,9%), SiO_2 (29,6%), TiO_2 (2—3%), Ta_2O_5 (4,1—5,2%), Na_2O, CaO, MnO, H_2O, F (3,8%). Кристаллизуется в моноклинной системе. Спайность отчетливая по (100). Цвет желтый до бурого; тв. 6; уд. вес 3,5. Очень редок. Встречен в пегматитовых жилах нефелиновых сиенитов о-вов Ловена и Аре в Лангезундфиорде южной Норвегии.

Кроме вышеуказанных, известно еще несколько минералов, содержащих ZrO_2, имеющих очень сложный химический состав и изученных еще меньше [2]).

§ 338. Условия генезиса и изменения на земной поверхности. Все эти соединения представляют собою продукты расщепления и дифференциации силикатных магм, богатых Na, Ca и Zr. Повидимому, богатство магмы Na и Ca и обусловливает выпадение Zr в виде солей,

---

[1]) Есть бедные цирконием и даже бесцирконовые разности.

[2]) Надо обратить внимание на то, что существуют аналогии алюмосиликатов (алюмоцирконаты), совсем не изученные (улигит).

а не в виде свободного комплексного ангидрида. Обыкновенно же, магмы, не содержащие много Na, выделяют Zr в виде минерала циркона.

Таким образом, для этих соединений типичны:

I. Магмы (щелочные и средние).

II. Пегматитовые жилы.

III. Дейки.

Катаплеиты образуются из кремнецирконатов, не содержащих H_2O (аналогия с цеолитами, образующимися из безводных алюмосиликатов), в верхней части пегматитовых жил.

На земной поверхности соединения эти распадаются. Поглощают воду. Дальнейшая судьба их совершенно неизвестна.

ТИТАНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 339. Химическая природа Ti. Форма нахождения Ti в природе. По своей химической природе, Ti является аналогом Si, даже более близким, чем Zr. В предшествующем изложении мы уже не раз встречались с фактом изоморфной примеси титанистых соединений к соответствующим кремнеземистым соединениям (гранаты, орто- и метасиликаты и пр.). Аналогично Si, Ti образует:

$TiO(OH)_2$ — **метатитановую кислоту** $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>Ti=O$

$Ti(OH)_4$ — **ортотитановую кислоту** $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>Ti<\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$

Но в химическом характере Ti мы встречаем и резкое его отличие от Si, вследствие его способности давать несколько типов окислов. Так, Ti дает:

TiO_2 — аналог SiO_2
Ti_2O_3 — аналог Al_2O_3 } оба являются кислотными ангидридами [1])

Следовательно, в кремнеглиноземистых соединениях Ti может изоморфно замещать как Si, так и Al. В природе соединения Ti, аналогичные Al, встречаются только в форме изоморфных подмесей (например, шпинелиды, иваарит и т. д.). Нельзя не отметить, что изоморфизм Ti и Si неполный. Так, для природных соединений TiO_2 и SiO_2 можно в этом отношении указать на следующую законность:

1) сложные и простые титанаты растворяются в сложных и простых силикатах;

2) сложные и простые силикаты не растворяются в сложных и простых титанатах [2]).

---

[1]) Отличать Ti^{IV} от Ti^{III} в их соединениях мы не умеем, в силу чего структура некоторых титанистых соединений вызывает сомнения.

[2]) Или растворяются в очень ничтожных количествах. Явление, следовательно, одностороннее.

Совершенно аналогично SiO_2, и TiO_2 способна давать комплексные соединения, аналогично алюмо-, церо- и т. д. силикатам. Поэтому и здесь можно различить две группы соединений:

1) простые соединения Ti (главным образом соли Fe, Mg, Mn, Ca);

2) сложные соединения Ti, Si, Zr, [Ce], [Y], Nb, Ta.

Здесь мы опять сталкиваемся с индивидуальными особенностями TiO_2. В комплексных соединениях SiO_2 доминирующую роль играл Al_2O_3, образуя алюмосиликаты. В комплексных титанистых соединениях преобладающее положение занимает не Al, а Nb и Ta, которые в сложных силикатах большого значения не имели. Алюмотитанаты существуют только в форме изоморфных примесей к соответствующим алюмосиликатам. Ферри-титанаты и церо-титро-титанаты известны, но не вполне аналогичны соответствующим соединениям SiO_2.

Отличие соединений SiO_2 и TiO_2 сказывается, обычно уже во внешнем облике силикатов и титанатов. Силикаты окрашены или вследствие их особой структуры, или вследствие свойств оснований и изоморфных подмесей. Титанаты всегда окрашены и обладают часто более или менее резко выраженным металлическим блеском. В цветах титанатов преобладают темнобурые и темнокрасные оттенки; они сильно поглощают свет и на вид чаще являются черными.

Таким образом, в земной коре Ti встречается в форме следующих соединений:

1) свободный ангидрид — TiO_2 [1]),

2) простые титанаты,

3) сложные титанаты,

4) изоморфная подмесь к силикатам и шпинелидам.

В земной коре Ti является весьма распространенным элементом: количество его, по крайней мере, в два раза превышает количество углерода.

Все титанаты, с точки зрения своего генезиса, являются типичными *магматическими минералами* как кислых, так и основных изверженных горных пород. Так, нет почти ни одной кислой массивной породы, в которой нельзя было бы найти кристаллов сфена и др. В массивных породах, по исчислению Кларка, титановые минералы составляют около 1,5%.

Простые титанаты

§ 340. Химический состав и классификация. По аналогии с силикатами, можно ожидать существования *метатитанатов* — солей $TiO(OH)_2$ и *ортотитанатов* — солей $Ti(OH)_4$. Однако, в природе последние достоверно неизвестны и титаномагнетит, считавшийся некоторыми авторами железной солью ортотитановой кислоты ($\overset{II}{Fe_2}TiO_4$), оказался, после изучения его в отраженном свете, физическою смесью магнитного железняка ($\overset{II}{FeO} \cdot \overset{III}{Fe_2}O_3$) и ильменита $\overset{II}{FeTiO_3}$ (см. § 123).

[1]) Минералы рутил, анатаз, брукит. См. §§ 93—96.

Природные метатитанаты являются производными метатитановой кислоты $TiO(OH)_2$, водород которой замещен Fe, Ca, Mn, Mg, Pb. Число минералов этой группы, по сравнению с метасиликатами, очень невелико, и мы можем отметить только следующие:

ильменит — $FeTiO_3$
гейкилит — $MgTiO_3$
пирофанит — $MnTiO_3$
сенаит — (Fe, Mn, Pb) TiO_3
перовскит — $CaTiO_3$

§ 341. Ильменит (титанистый железняк) по своему составу лишь в большей или меньшей мере приближается к формуле $\overset{II}{Fe}TiO_3$. Наиболее чистым разностям, почти точно отвечающим этой формуле, дают особое название кричтонита. $FeTiO_3$ обладает чрезвычайно развитою способностью растворять Fe_2O_3, на присутствие которой, и притом иногда в очень больших количествах, постоянно указывают анализы. Это растворение не совсем ясно, может быть, растворяется $\overset{III}{Fe_2}TiO_5$. Fe_2O_3 в чистом виде (железный блеск) и $FeTiO_3$, хотя и имеют одинаковую кристаллическую сетку (и у того и у другого $a : c = 1 : 1{,}359$), кристаллизуются в разных кристаллических классах (Fe_2O_3 — c, L^3, $3L^2$, 3P, а $FeTiO_3$— c, L^3). Таким образом, Fe_2O_3, растворяясь в $FeTiO_3$, выкристаллизовывается в необычной для нее при земных термодинамических условиях форме. Кроме того, в составе титанистого железняка почти постоянно обнаруживается присутствие MgO и, притом, иногда в довольно значительных количествах (до 15%), что объясняют изоморфною подмесью $MgTiO_3$; такие разности, богатые $MgTiO_3$, называют пикроильменитом. Иногда в состав титанистого железняка входит также MnO (изоморфная подмесь $MnTiO_3$). Общая формула титанистых железняков будет, следовательно, такова:

$$p\begin{matrix}Fe\\Mg\\Mn\end{matrix}TiO_3 \cdot q Fe_2O_3$$

Очень возможна также небольшая примесь метасиликатов $FeSiO_3$.

Ильменит кристаллизуется в ромбоэдрическом классе тригональной системы (c, L^3) и дает кристаллическую сетку, тождественную с сеткой гематита. Он очень часто образует кристаллы, весьма богатые простыми формами и имеющие толстотаблитчатый, пластинчатый и, гораздо реже, ромбоэдрический облик. Довольно обычны полисинтетические двойники по (1011), почему на гранях (0001) часто наблюдается штриховатость по трем направлениям, как у гематита и у корунда. Кристаллы часто образуют друзы и веерообразные и розеткоподобные группы; встречается иногда в плотных сплошных массах. Спайность отсутствует.

Цвет железно-черный, часто переходящий в бурый, а иногда в стально-серый; черта, бо́льшею частью, черная, но иногда бурая или буровато-красная. Блеск полуметаллический до сильного металлического;

тв. 5—6; уд. вес 4,56—5,21. Немагнитен, но иногда проявляет некоторую магнитность (она зависит от примесей).

Ильменит является *типичным магматическим минералом* и наиболее важным типом его генезиса является *непосредственное выпадение из магмы* при остывании ее и кристаллизации. Ильменит выпадает иногда в виде отдельных мелких кристалликов, выделяясь одним из первых при кристаллизации магмы и формировании горной породы. Он встречается, главным образом, в *основных породах* (габбро, диабазы, пироксениты и др.) и гораздо реже и в меньших количествах в горных породах средних и кислых (диориты, сиениты, граниты). Однако наибольшая часть титанистого железняка выделяется из основных магм совместно с магнитным железняком, причем образуется так называемый титаномагнетит. Способ образования ильменита в этих случаях описан выше (см. титаномагнетит, § 125). В таких месторождениях ильменит скопляется иногда в огромных количествах.

Кроме того, ильменит встречается в *пегматитах*, как гранитных, так и щелочных. В гранитных пегматитовых жилах ильменит вообще редкий минерал, и образуется он здесь в первый магматический этап пегматитового процесса (фаза *C* по Ферсману). В пегматитовых жилах щелочных массивов он встречается гораздо чаще и иногда образует в них заметные скопления (Ильменские горы на Урале, Хибинский щелочной массив и др.).

На земной поверхности титанистые железняки очень устойчивы. Явления выветривания выражены очень слабо. $\overset{II}{Fe}$ в них почти не окисляется (аналогично Fe, растворенному в самородный Pt). Поэтому, они легко *собираются в россыпях*. На берегах континентов (вдоль берегов Австралии, Ю. и С. Америки, Скандинавии и т. д.) находятся многочисленные их залежи — «черные пески», богатые титанистым железняком, титаномагнетитом, магнетитом. Только очень медленно происходит процесс, который в конце концов приводит к образованию из ильменита TiO_2 и $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Титанистые железняки в настоящее время, благодаря хорошо разработанному методу плавки их, могут использоваться как комплексная руда на титан и железо.

§ 342. Гейкилит по своему составу приближается к формуле $MgTiO_3$, однако всегда содержит некоторое количество FeO (до 12,1%) и Fe_2O_3 (до 7,7%). Изоморфен с ильменитом и дает очень близкую с ним кристаллическую сетку. Весьма редко дает ромбоэдрические кристаллы с ясной спайностью по (0001) и обычно встречается в неправильных зернах. Цвет голубоватый или голубовато-черный; блеск металлический; тв. 6; уд. вес 4. Минерал очень редкий. Известен в россыпях цветных камней Раквана на о-ве Цейлоне.

Пирофанит по своему составу близок к формуле $MnTiO_3$. Вполне изоморфен с ильменитом. Минерал очень редкий.

Сенаит. Состав его может быть выражен формулой $(Fe, Mn, Pb)TiO_3$ (где FeO до 26,9%, MnO до 17,6%, PbO до 11,4%). Вполне изоморфен с ильменитом. Цвет черный, блеск полуметаллический; тв. 6; уд. вес

4,8—5,3. Минерал очень редкий, известен только в россыпях (алмазные россыпи в Бразилии).

§ 343. Перовскит по своему химическому составу довольно близко отвечает формуле $CaTiO_3$, однако в нем почти всегда присутствует FeO (от 0 до 4,79%).

Перовскит обычно встречается в виде кристаллов кубической системы, для которых известно 23 простых формы. Преобладающим развитием пользуются грани куба (100), октаэдра (111) и ромбического додекаэдра (110). Кристаллы перовскита в месторождениях контактового типа имеют кубический облик (они достигают иногда величины до 12 *см* по ребру куба); в изверженных породах облик их октаэдрический с подчиненным развитием граней (100) и (110). Грани куба перовскита бывают часто покрыты штриховкой или обладают сложной скульптурой. Спайность довольно ясная по кубу. Рентгенометрическое исследование показало, что перовскит является минералом псевдокубическим и в действительности кристаллизуется в бипирамидальном классе ромбической системы. Псевдокубические кристаллы являются полисинтетическими двойниками, сложенными огромным количеством мельчайших неделимых ромбической системы, причем двойникование носит, повидимому, вторичный характер.

Цвет перовскита железно-черный, серовато-черный, красновато-бурый, желтый; черта бесцветная, сероватая; блеск алмазный до металлического; темные разности не прозрачны, светлые — просвечивают; тв. 5,5; уд. вес 3,95—4,04; оптически анизотропен; $Nm = 2{,}34—2{,}38$; $Ng - Np = 0{,}017$ или меньше.

Наиболее часто перовскит встречается в виде микроскопических кристалликов в *основных мелилитовых и нефелиновых породах* (мелилитовые базальты, нефелиновые базальты и др.), причем он выделяется при застывании одним из первых и поэтому обычно он не содержит включений, будучи сам включен в различные минералы этих пород.

В более крупных выделениях перовскит встречается в *контактовых месторождениях*. Его выделение приурочено к кристаллическим сланцам, тальковым и хлоритовым сланцам и к известнякам, метаморфизованным под влиянием интрузий (минеральные копи в Назямских, Чувашских и Шишимских горах на Урале, Вильдкрейцнах в Тироле, около Цермата в Швейцарии и др.). Парагенетически перовскит связан здесь с другими контактовыми минералами — с хлоритами, гранатами, сфеном, диопсидом, кальцитом и др.

При разрушении перовскита он переходит, повидимому, в лейкоксен или в одну из полиморфных разностей TiO_2 (вероятно, анатаз).

Сложные титанаты

§ 344. Химический состав и классификация. Среди сложных титанатов можно различить две группы (аналогично цирконовым телам):

1) производные комплексных ангидридов $pTiO_2 \cdot qSiO_2$ — титаносиликаты,

2) производные комплексных ангидридов — соединений TiO_2 с $(Nb, Ta)_2O_5$ и $[(Ce), (Y)]_2O_3$.

Первая группа немногочисленна, но к ней принадлежит один из наиболее распространенных минералов — сфен или титанит. Минералы этой группы, в основном, довольно просты по своему составу, являясь солями производными комплексных ангидридов $pTiO_2qSiO_2$; однако они нередко содержат некоторое количество TR, что отчасти сближает их со второй группой сложных титанатов. Минералы эти изучены, в большинстве случаев, недостаточно. Из них мы рассмотрим:

1) сфен
2) рамзаит
3) пептунит
4) лампрофиллит
5) ринколит

Еще менее изучена вторая группа сложных титанатов, заключающая Nb, Ta, [Ce], [Y]. По сложности своего состава, она напоминает блеклые руды, турмалины и т. п. Сюда входят следующие элементы: Fe, Ca, Mg, Mn, Nb, Ta, Th, U, [Y], [Ce], Zr, Si, Sn, H, F, B, Na, K, Li.

В настоящее время мы имеем большое количество анализов этих тел, но в результатах их разобраться пока невозможно. Точный анализ этих тел представляет неодолимые трудности, вследствие присутствия в них H, F, B, TR, Nb, Ta, $\overset{II}{Fe}$ и может быть $\overset{III}{Fe}$ и т. д.

Общая формула таких сложных титанатов может быть представлена в следующем виде:

$$pRO\ q[n(Ce, Y)_2O_3 \cdot mTiO_2 r(Nb, Ta)_2O_5],$$

т. е. сложные титанаты этой группы являются производными тройной комплексной кислоты (например церо-титано-ниобовой). Изоморфно к ним иногда примешаны аналогичные цирконовые соединения. Отношения между $m : r$ повидимому просты и едва ли превышают 6. Мы имеем члены этого ряда с преобладанием Nb или Ta над Ti(Zr) и обратно. Отношение между [Ce] и [Y] также меняется; есть разности, богатые [Ce], и разности, более богатые [Y]. Наконец, совершенно неясен характер U, присутствующего в этих соединениях — очень может быть, что он также входит в форме UO_3 в состав комплексного ангидрида.

Мы имеем здесь тела, кристаллизующиеся в нескольких кристаллических системах, но кристаллографически они изучены недостаточно точно, так как кристаллы образованы плоскостями, бо́льшею частью, плохо поддающимися измерению, а оптические их свойства не могут быть точно исследованы, ввиду их малой прозрачности.

Наши знания о физических свойствах этих тел неполны. В проходящем свете они окрашены в бурый или красный цвет; в кусках же цвет их черный. Явление это зависит, вероятно, не от химического характера Ti, а от сложной химической структуры минерала. Повидимому, оно является общим проявлением резкой окраски природных соединений Nb, Ta, [Ce], [Y]. Они обладают характерным металлическим блеском, являются проводниками электричества.

Все эти вещества характерны *для кислых магм* и наблюдаются в дейках и в пегматитовых жилах, связанных с кислыми породами. Обычно, в этих пегматитовых жилах наблюдаются и другие минералы, богатые редкими землями, Nb и Ta — ниобаты, танталаты, цероиттросиликаты и т. д.

Из этих тел мы рассмотрим:

1) пирохлор
2) эшинит
3) эвксенит — поликраз
4) лопарит

В земной коре эти группы являются одними из важнейших первичных тел для Ti, Nb, Ta, [Ce], [Y], отчасти Zr, U, Th, F. Очевидно, следовательно, что они должны играть в земной коре бо́льшую роль, чем мы это сейчас себе представляем, так как эти химические элементы в земной коре более обычны, чем например Hg, Ag, Pb или Cu. Их изменения нам неизвестны.

§ 345. Сфен (титанит) является производным комплексного ангидрида $TiO_2 \cdot SiO_2$ и представляет собою Ca соль кислоты $TiSiO_3(OH)_2$. Его химическая формула может быть представлена в виде:

$$\begin{matrix} CaTiSiO_5 \\ Fe \\ Mn \end{matrix}$$

Однако химические анализы указывают на частое присутствие в его составе целого ряда других окислов: ZrO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ce_2O_3, Y_2O_3, FeO, MnO, MgO, K_2O, Na_2O, H_2O. Примесь редких земель должна быть особенно отмечена, так как нахождение их в сфене, может быть, является одной из обычных для них форм нахождения в природе. Обыкновенно количество их в сфенах невелико, но есть разности сфенов, очень богатые редкими землями (до 3%). Форма их нахождения неясна — вероятно, это иттро- и церотитанаты кальция или закиси железа, растворенные в сфене. Не исключена возможность растворения иттро- и церосиликатов. Есть две разности: 1) сфены, богатые редкими землями иттровой группы, — кейльгауиты и 2) сфены, богатые редкими землями церовой группы, — эволиттитаниты[1]). Хевеши (1929 г.) рентгенохимически установил наличие в титанитах Nb_2O_5 и Ta_2O_5 (до 0,12%).

Сфен кристаллизуется в моноклинной системе и встречается, бо́льшею частью, в хорошо образованных кристаллах призматического или таблитчатого облика[2]), на которых установлено до 87 простых форм (рис. 49). Сфен известен также в сплошных зернистых массах. Кристаллы сфена обладают хорошо развитою способностью к образованию двойников; наиболее обычны двойники по (100), реже

---

[1]) К последним относится, вероятно, *чевкинит*.

[2]) В поперечных разрезах кристаллы сфена дают остроугольную клиноообразную фигуру, откуда произошло и самое название минерала («сфен» в переводе с греческого значит клин).

по (001). Хорошо выражена спайность по (110) и более слабо по (100) и (112).

Цвет минерала желтый, зеленый, или бурый до черного; преобладают желтый и бурые цвета. Темноокрашенные малопрозрачные разности принято называть титанитом[1]), светлоокрашенные разности, обычно значительно просвечивающие, — сфеном. Блеск стеклянный, иногда алмазовидный, в изломе близок к жирному; тв. 5—6; уд. вес 3,4—3,6.

Оптические свойства сфена весьма характерны; он имеет высокое светопреломление и двупреломление — $Ng = 1{,}979—2{,}054$; $Nm = 1{,}894—1{,}935$: $Np = 1{,}888—1{,}918$; $Ng — Np = 0{,}082—0{,}135$. Плоскость оптических осей параллельна (010), Nm совпадает со второю кристаллографическою осью; угол погасания $cNg = 47—57°$. Угол оптических осей положительный, большею частью небольшой и колеблется от 23 до 49°. Темноокрашенные разности обнаруживают заметный плеохроизм.

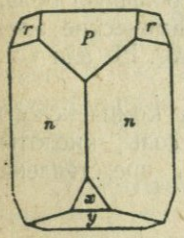


Рис. 49.

Условия генезиса сфена весьма разнообразны и сводятся к следующим типам:

1) магмы (кислые);
2) контакты;
3) пегматитовые жилы;
4) сухие трещины.

1. Сфен является очень характерным второстепенным минералом *массивных пород* (гранитов, сиенитов, нефелиновых сиенитов, диоритов и др.). Обыкновенно он выделяется из магм в виде мелких, иногда микроскопических кристаллов[2]), являющихся одной из первых стадий выделения соединений в магме (аналогично циркону, ортиту и пр.). Местами он скопляется в выделениях шлирового характера. Иногда наблюдается в *эффузивных породах* (трахитах, фонолитах, андезитах и трахидолеритах). Известны кристаллы сфена в выбросах Везувия и пр.

2. В *контактовых месторождениях* сфен является довольно обычным минералом; здесь он встречается как в эндоконтактовых, так и в экзоконтактовых зонах. В последних он ассоциирует с гранатом, везувианом, диопсидом, эпидотом, хлоритом, кальцитом и другими минералами скарнов. Известны также находки сфена в кристаллических известняках на границе их с гранитами.

3. В *гранитных пегматитах* титанит наблюдается, главным образом, в зальбандах жил, где он образуется в результате контактового воздействия на боковые породы. Он характерен для пегматитов, секущих известняки, диопсидовые породы, амфиболиты и пр. (Слюдянка в Прибайкалье, Селенгинская Даурия и др.). Для *щелочных пегматитов* (сиенитов и нефелиновых сиенитов) титанит является довольно обычным минералом (месторождения Хибинских тундр, Ильменских и Вишневых гор на Урале и др.).

4. Очень распространен сфен в *жилах альпийского типа* (в сухих

---

[1]) В темнобурых титанитах часть CaO замещена FeO.
[2]) Двойники очень редки.

трещинах) среди кристаллических сланцев. В этих выделениях гидротермального образования сфен встречается в прекрасно образованных светлоокрашенных кристаллах, богатых гранями, и ассоциирует с адуляром, альбитом, гранатом, эпидотом, хлоритом, кальцитом и др. Сюда относятся многочисленные месторождения Альп, отчасти месторождения Назямских гор на Урале и др.

Интересно отметить случаи *вторичного образования* сфена за счет ильменита; случаи «сфенизации» ильменитов известны для Ильменских гор на южном Урале. В этих случаях сфен образует характерную светлую каемку вокруг кристаллов — зерен ильменита.

При выветривании горных пород и других месторождений сфена, он *попадает в россыпи;* сфен обнаружен в шлихах на Урале и в Забайкалье.

За последние годы в Хибинских тундрах выявлена большая (на протяжении 15 *км*) зона распространения нефелино-апатито-сфеновой породы с содержанием сфена до 28%. В связи с этим, поставлен вопрос о промышленном использовании сфена для добычи из него титана и двуокиси титана; методы получения концентратов сфена и его обработки находятся еще в стадии разрешения.

§ 346. Рамзаит является производным комплексного ангидрида $2TiO_2 \cdot 2SiO_2$ и по своему составу приближается к формуле $Na_2Ti_2Si_2O_9$ (анализы указывают на присутствие в нем небольших количеств Al_2O_3, FeO, CaO, K_2O и TR). Кристаллизуется в ромбической системе. Сп. по (100) совершенная и по (110) менее совершенная; цвет коричневый, краснобурый и темнобурый; блеск полуметаллический, в изломе жирный; тв. 6,—6,5; уд. вес 3,44. Встречен в нефелиновых сиенитах и их пегматитовых выделениях в Хибинских и Ловозерских тундрах на Кольском полуострове (главным образом, в эндоконтактовых зонах).

По Барту и Берману (1930 г.), рамзаит идентичен с лоренценитом и отличается от последнего лишь отсутствием ZrO_2.

Нептунит является производным комплексного ангидрида $TiO_2 \cdot 4SiO_2$ и по своему составу отвечает формуле $(Na, K)_2$ (Fe, Mn) $TiSi_4O_{12}$; иногда MnO преобладает над FeO (до 10,22%) и тогда минералу дают название манганнептунита. Кристаллизуется в моноклинной системе. Цвет черный, просвечивает красным; блеск стеклянный; тв. 5—6; уд. вес 3,16—3,23. Найден в нефелиновых сиенитах Гренландии, Калифорнии, Хибинских и Ловозерских тундр Кольского полуострова.

Лампрофиллит имеет довольно сложный химический состав и изучен недостаточно. Приблизительная формула его может быть представлена в виде:

$$p(Na,K)_2(Si,Ti)_4O_9 \cdot q\overset{II}{R}TiO_3 \cdot rNa(F,Cl),$$

где $\overset{II}{R}$ = Sr, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba.

Кристаллизуется в моноклинной системе. Сп. по (100) совершенная (минерал легко колется по этому направлению и разделяется на тонкие пластинки), по (010) менее совершенная; цвет золотисто-бурый;

блеск полуметаллический; тв. 2—3; уд. вес 3,35—3,53. Встречается в нефелиновых сиенитах и их пегматитовых выделениях в Хибинских и Ловозерских тундрах Кольского полуострова.

К этой же группе минералов можно отнести весьма сложный по своему составу минерал ринколит, представляющий собою редкоземельный титаносиликат Ca, Sr и Na [1]). До настоящего времени он изучен недостаточно и выразить формулой его химический состав не представляется возможным. Согласно анализу в состав его входят (в %): SiO_2 — 27,6, TiO_2 —11,2, ZrO_2 —4,35, Al_2O_3 —1,5, Fe_2O_3 — 1,0, TR — 18,0, CaO — 24,7, SrO — 3,3, Na_2O — 6,7, K_2O — 0,2, F— 6,0, H_2O — 1,8; кроме того, в состав его входит некоторое количество ThO_2. Ринколит кристаллизуется в моноклинной системе и образует кристаллы, вытянутые по оси Z; спайность совершенная по (100); цвет желто-зеленый до бурожелтого; блеск жирный, а на плоскости спайности стеклянный; тв. 5; уд. вес 3,4.

Известна *аморфная* разность ринколита, которой присвоено особое название ловчоррита. Он имеет желтый или бурожелтый цвет и встречается в сплошных массах, внешне напоминающих канифоль; тв. 5; уд. вес 3,15—3,32. Ловчоррит изучен совершенно недостаточно и, повидимому, представляет собою ринколит, перешедший в метамиктовое состояние.

Найден в пегматитовых отщеплениях нефелиновых сиенитов Хибинских тундр, где он встречается иногда в довольно значительных скоплениях. Представляет большой промышленный интерес, так как может служить для добычи редких земель и тория. В настоящее время некоторые месторождения его на горе Юкспор разведаны и разрабатываются.

§ 347. Под именем пирохлора объединяют минералы, которые представляют собою церо-иттро-ниобо-танталотитановые соединения Ca, Fe, Na, очень богатые Nb_2O_5 и F; сверх того пирохлор заключает еще Zr, U и Th. Небольшое количество Si указывает на существование членов ряда, содержащих соответственные комплексные силикаты (например эндейолит). Пирохлор кристаллизуется в кубической системе и обычно встречается в октаэдрических кристаллах. Сп. по (111) едва заметная; излом раковистый; цвет темный, красновато-бурый до черно-бурого; черта светлобурая; блеск жирный; просвечивает в краях или непрозрачный; тв. 5; уд. вес 4,18—4,37. Встречается в гранитах Ильменских гор на Урале, в сиенитах Ларвика в Норвегии и др.

Эшинит представляет собою Fe-Ca соль комплекса $p[Ce, Y]_2O_3 \cdot q(Nb, Ta)_2O_5 \cdot mTiO_2$ (преобладает церовая группа). Всегда содержит большое количество ThO_2 (до 17,55%). Кристаллизуется в ромбической системе; причем кристаллы имеют призматический по оси Z облик и вертикальную штриховку на гранях призмы, либо таблитчаты по (010). Сп. по (100) едва заметная; излом раковистый; цвет железночерный или бурый; черта желтовато-бурая; блеск полуметаллический или жирный; непрозрачен или просвечивает в краях; тв. 5—5,5;

---

[1]) По своему составу и характеру близок к *ринкиту*.

уд. вес 5,06—5,23. Эшинит известен в нефелиновых сиенитах Ильменских гор на Урале и в Норвегии.

Эвксенит-поликраз имеют чрезвычайно сложный химический состав и аналогично эшиниту являются солями комплекса $p[Y, Ce]_2O_3\ q(Nb, Ta)_2O_5 \cdot mTiO_2$. В отличие от эшинита, в них значительно преобладает иттровая группа и, кроме того, они содержат значительное количество урана (до 16,5% UO_2), тогда как ThO_2 входит в меньшем количестве (до 4,6%). Эвксенит и поликраз различаются между собою отношением $q : m$ — у эвксенитов это отношение приближается к 1 : 2, у поликразов — к 1 : 6. Кристаллизуются в ромбической системе, причем отчетливо образованные кристаллы наблюдаются редко. Цвет буровато-черный; черта красновато-бурая; блеск металловидный или жирный; тв. 6,5; уд. вес 4,6—4,99. Минералы очень редкие. Встречены в пегматитовых жилах Норвегии.

Вероятно, в эту же группу должен быть отнесен лопарит, также представляющий собою редкоземельный ниоботитанат натрия и кальция. Химически этот минерал изучен недостаточно. Рентгенохимические исследования Гертнера (1930 г.) установили в нем, кроме TR, Nb и Ti, также наличие Ta, Th и U. Лопарит кристаллизуется в кубической системе и встречается, обычно, в виде мелких кристаллов, на которых преобладающе развиты грани (100) и (111); весьма часты двойники прорастания по (111). Цвет черный, бурый, красно-бурый; блеск почти металлический; тв. 5,5; уд. вес 4,73—4,77. Впервые описан И. Г. Кузнецовым (1925 г.), который обнаружил его в контактовых зонах нефелиновых сиенитов Хибинских тундр (контакты Маннепахка). В дальнейшем лопарит был обнаружен во многих местах Хибинских и Ловозерских тундр; в последних он встречается в больших количествах, являясь составною частью некоторых разностей нефелиновых сиенитов (луявритов). Количество его здесь настолько велико, что породы эти приобретают большое промышленное значение. Месторождения эти в настоящее время разведываются, и изучаются методы получения концентратов лопарита и выделения из него редких земель и ниобия.

ПРОИЗВОДНЫЕ MnO_2 — МАНГАНИТЫ

§ 348 Характер окислов Mn и химическая конституция манганитов. Аналогичные по формуле с силикатами, манганиты резко отличаются от них по своим внешним признакам и по истории в земной коре.

Самым главным и характерным свойством этих соединений является еще более резкая, чем для титана, способность марганца одновременно существовать в природных соединениях в нескольких стадиях окисления, причем свойства окислов марганца очень различны. В природных соединениях Mn может являться как:

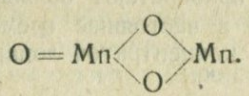
MnO — аналог FeO, ZnO . . .
Mn_2O_2 — » Al_2O_3, Fe_2O_3 . . .
MnO_2 — » SiO_2, TiO_2 . . .

Более высокие степени окисления Mn в природе с точностью неизвестны ни в чистом состоянии, ни в виде своих соединений[1]). Оба окисла марганца — MnO и Mn_2O_3 — могут соединяться с MnO_2, давая более сложные тела, причем MnO_2 должна давать марганцевые соли марганцеватистых кислот (например, $\overset{II}{Mn}\overset{IV}{Mn}O_3$, аналогично $\overset{II}{Fe}SiO_3$), а Mn_2O_3 — сложные ангидриды (например, теоретически Mn_3O_5, т. е. $\overset{III}{Mn_2}\overset{IV}{Mn}O_5$, аналогично Al_2SiO_5); возможны также соли Mn_2O_3 (например, Mn_3O_4, т. е. $\overset{II}{Mn}\overset{III}{Mn_2}O_4$, аналогично $\overset{II}{Mn}Al_2O_4$).

Анализ природных соединений марганца крайне затруднителен. Отличать различные степени окисления Mn в соединениях, его заключающих, мы не всегда в состоянии, например, отличать $\overset{II}{Mn}$ от $\overset{III}{Mn}$. Эти различения становятся особенно затруднительными в присутствии одновременно $\overset{II}{Fe}$, $\overset{III}{Fe}$, H и т. д. Кроме того, в природе различные марганцевые минералы очень часто находятся совместно (см. выше вады и псиломеланы, § 118—119). Поэтому изучение марганцевых минералов и установление их химической конституции является делом очень трудным, и вопрос этот различными исследователями решается не одинаково.

К числу солей, производных MnO_2, можно отнести браунит и гаусманнит.

§ 349. Браунит отвечает эмпирической формуле Mn_2O_3 и прежде считался за свободный окисел Mn. Однако можно считать несомненным, что он является марганцевой солью метамарганцеватистой кислоты $\overset{IV}{Mn}O(OH)_2$, и его формулу лучше писать в виде $\overset{II}{Mn}\overset{IV}{Mn}O_3$. Структурную его формулу, аналогично солям метакремневой кислоты, можно представить в виде:



Браунит очень часто содержит SiO_2 (до 15%), вероятно, в виде изоморфной примеси $\overset{II}{Mn}SiO_3$, а также BaO и MgO, которые изоморфно замещают MnO. Действием HNO_3 разлагается на MnO и MnO_2:

$$\overset{II}{Mn}\overset{IV}{Mn}O_3 + 2HNO_3 = \overset{II}{Mn}(NO_3)_2 + \overset{IV}{Mn}O(OH)_2.$$

Браунит кристаллизуется в квадратной системе и образует кристаллы октаэдрического облика — у бипирамиды (111) угол $\rho = 54^\circ 19'$ (у октаэдра кубической системы угол $\rho = 54^\circ 44'$). Иногда образует двойники по (101). Сп. по (111) довольно совершенная. Большею частью встречается в зернистых агрегатах. Цвет буровато-чер-

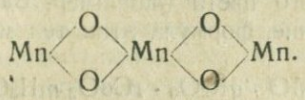
---

[1]) Однако нельзя отрицать возможности их существования. Есть алюмосиликаты, богатые марганцем, желтого цвета (карфолит). Цвет этот едва ли совместим с фиолетовыми соединениями MnO и Mn_2O_3 или черными MnO_2.

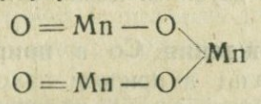
ный до железно-черного; блеск почти металлический; тв. 6—6,5; уд. вес 4,8.

Браунит минерал редкий. Встречается иногда в жилах (вместе с манганитом), в контактовых месторождениях и иногда в метаморфических породах.

Гаусманнит отвечает эмпирической формуле Mn_3O_4 и прежде также считался за свободный окисел Mn. Его можно считать марганцевой солью ортомарганцеватистой кислоты $\overset{IV}{Mn}(OH)_4$ и придавать ему, аналогично ортосиликатам, формулу $\overset{II}{Mn_2}\overset{IV}{Mn}O_4$ или:



Однако рентгеновские исследования гаусманнита показали, что кристаллохимическая структура его аналогична структуре шпинелидов, почему его, быть может, правильнее считать производным Mn_2O_3 и придать ему формулу $\overset{II}{Mn}O \cdot \overset{III}{Mn_2}O_3$:



Гаусманнит содержит иногда некоторое количество SiO_2, BaO и FeO. Цинкосодержащий гаусманнит называется гетайритом.

Гаусманнит кристаллизуется в квадратной системе и образует кристаллы октаэдрического облика [угол ρ у бипирамиды (111) = = 58° 57′]. Весьма обычны двойники по (101). Спайность по (001) довольно совершенная. Бо́льшею частью встречается в сплошных массах, имеющих зернистое сложение. Цвет буровато-черный; черта красновато-бурая; блеск почти металлический; тв. 5—5,5; уд. вес 4,7—4,9. В шлифах просвечивает бурым цветом.

Встречается по преимуществу в жилах вместе с браунитом и иногда с манганитом. В некоторых месторождениях Швеции (Пайсберг, Нордмак и др.) известен в виде довольно значительных скоплений в доломите.

ПРОИЗВОДНЫЕ C_0O_2 — АСБОЛАНЫ

§ 350. Химическая природа Co. Химическая конституция асболанов. Вероятно, к аналогичным по химическому строению с силикатами телам, должны быть причислены очень обычные на земной поверхности соединения кобальта, близкие к марганцевым. По наружному виду они не отличимы от вадов и являются черными, землистыми выделениями, нередко образующими конкреции, корки и натечные массы в верхних частях жил и осадочных отложениях, на дне морей и озер. Бо́льшею частью это коллоиды, еще не перешедшие в кристаллические разности. Тела эти заключают H, O, Co, Mn, Fe, иногда — Cu, Ni, Mg, Ca, Ba, K и т. д. Они являются последней стадией, в которой собирается кобальт на земной поверхности.

Их химическая природа неясна. Долгое время считали, что кобальт является в них в форме CoO, но этому противоречит черный цвет этих соединений, характерный для более высоких степеней окисления кобальта, и количество в них кислорода. Соли закиси кобальта, как известно, розовые. Но неясно, является ли Co здесь в виде CoO_2 или Co_2O_3. Анализы аналогичных искусственных продуктов указывают на легкость образования черных сложных тел $pCoO_2 \cdot qCo_2O_3$. Повидимому Co_2O_3 более устойчив, чем Mn_2O_3 при аналогичных условиях. С другой стороны, теперь получены и искусственные соли CoO_2, совершенно аналогичные солям MnO_2, — тела кристаллические, черного цвета (например, $BaCoO_3$ и т. д.). Принимая все это во внимание, формула этих тел может быть дана как:

$$pMO \cdot qR_2O_3 \cdot rCoO_2\, mH_2O$$

где M = Mg, Mn, Fe, Ni, может быть Co; R = Co, Fe, Mn.

Таким образом, эти тела — асболаны — являются, вероятно, сложными производными двуокиси кобальта: мангано-ферри-кобальто-кобальтатами.

§ 351. Форма нахождения Co в природе. Генезис и изменения асболанов. Кобальт в природе находится, главным образом, в форме арсинов и их производных, частью полисернистых (пириты) тел; в меньшем количестве он наблюдается в некоторых сернистых (блеклые руды) селенистых (свинцовые и ртутные) соединениях, может быть, силикатах (оливины). Нельзя, однако, не отметить, что форма распространения первичных соединений кобальта для нас не вполне ясна, может быть дальнейшие исследования укажут на бо́льшее его распространение в группе силикатов и алюмосиликатов.

Разрушением этих первичных соединений кобальта на земной поверхности образуются асболаны, причем, повидимому, кобальт собирается в некоторых телах (в ничтожном процентном отношении) в гидратах окиси железа и пиритах или марказитах вторичного происхождения. Промежуточными соединениями являются здесь мышьяковокислые и сернокислые соединения, переходящие затем в асболаны.

Асболаны образуются, таким образом, в верхних частях месторождений кобальта, выделяясь сперва в виде коллоидных масс (конкреций). Их кристаллическая структура неизвестна. Кое-где в озерах и морях идет значительное выделение конкреций, богатых кобальтом.

Дальнейшая судьба асболанов неизвестна. В более глубоких слоях литосферы они неустойчивы и, очевидно, выделяют H_2O, O, и кобальт переходит в соединение с S и As.

Нельзя не отметить здесь разную историю столь близких по атомному весу и многим химическим свойствам элементов Fe, Ni, Co и Mn. На земной поверхности они дают совсем разные соединения и разделяются, причем Fe дает $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, Mn — MnO_2, Co — асболаны, а Ni — силикаты, богатые H_2O.

ПРОИЗВОДНЫЕ ThO_2

§ 352. На этом можно закончить изложение природных минералов, производных ангидридов SiO_2, TiO_2, ZrO_2, MnO_2, CoO_2. Но нельзя не отметить, что та картина их истории, какая сейчас нам рисуется, намечена только в самых общих чертах. Как мы видели не раз в течение этого изложения, мы всюду, на каждом шагу, наталкиваемся на неполноту наших знаний. Мы не имеем ни точных представлений о химическом составе изучаемых минералов (например в гр. хлоритоидов), ни знакомства с характером их дальнейшего изменения (например иттро-церосиликатов), ни даже их валового состава (например группы эвксенита-поликраза и других иттроцеротитанатов). Но мало-по-малу эти недостаточные знания с каждым годом начинают выясняться и улучшаться, благодаря все большей и большей интенсивности научной работы в этой области знания.

Но неполнота наших знаний не ограничивается здесь только этим; несомненно, существуют целые группы химических соединений, о которых мы не имеем даже представления; так например, только в 1910 г. работы Боргстрема установили для виикита и лоранскита принадлежность их к новой группе иттро- (церо-) танталo- (ниобо-) силикатов.

Работы недавнего времени дали нам возможность ознакомиться еще с другим новым представителем минеральных комплексов, относящимся к изучаемой группе тел — с боростаннатами (может быть ферри-боростаннатами), аналогичными боросиликатам. К ним, как оказалось по работам Кнопффа, принадлежат некоторые оловянные руды Аляски (минералы гульсит и пэджит), находящиеся там в условиях, аналогичных парагенезису оловянного камня. Дальнейшие работы выяснят значение этой группы.

§ 353. Таким образом, в той или иной форме, мы имеем аналогичные минералы для окислов Si, Ti, Zr, Mn, Co. Есть еще один химический элемент, который должен был бы быть помещен сюда же — это торий. В природе ThO_2 во многом аналогична TiO_2.

А между тем изучение ториевых соединений в лаборатории приводит к установлению резко выраженных других свойств окиси тория. Окись тория, в обычных условиях наших лабораторий, имеет ясно выраженный характер основания, дает соли с кислотами и т. п. Однако попытки выяснить состав природных ториевых минералов, исходя из этих соображений, не могут считаться удачными — мы не получаем никаких определенных и понятных для них формул. Наоборот, все наши данные о составе минералов указывают нам на то, что торий является изоморфным в них с Si, Ti и Zr; приходится допустить для него существование соединений, аналогичных по формуле с соединениями Si, Ti и Zr, соединений, в которых ThO_2 является кислотным ангидридом.

Это противоречие может быть объяснено гипотезой, что свойства ThO_2 резко различны при разных термодинамических параметрах; при температуре и давлении, обычных в наших лабораториях, ThO_2 является основанием, а при температуре и давлениях, отвечающих

образованию торийсодержащих минералов, ThO_2 является кислотным ангидридом. Этой гипотезе не противоречат условия образования торийсодержащих минералов. Это все минералы пегматитовых жил, или кислых массивных пород, образующиеся при высоком давлении и высокой температуре.

Обычно торий наблюдается в виде изоморфной подмеси к соответствующим соединениям Si, Ti, Zr, иногда в довольно большом количестве, например, в церо-тантало-силикатах (виикит и лоранскит) и т. д. Среди минералов, исключительно богатых торием, можно отметить два — торианит (содержит торий и уран; кристаллы — кубы, очень напоминающие псевдоморфозу гетита по пириту; в гранитах Цейлона) и торит или оранжит, господствующим соединением которого является $ThSiO_4$ (аналогично циркону — $ZrSiO_4$). Торит, встречающийся в гранитах и связанных с ним пегматитовых жилах, по кристаллической сетке очень близок к циркону (квадратной системы).

Однако, главная масса тория находится в изоморфной подмеси (в очень колеблющихся количествах) в самых различных минералах, нередко богатых редкими землями или цирконием (ортиты, гадолиниты, малаконы, мозандриты, поликраз-эвксениты, пирохлоры, чевкиниты, монациты и т. д.).

Везде здесь торий находится в таких минералах, которые *тесно связаны с кислыми магмами* и находятся в кислых массивных породах, их пегматитовых жилах, или, реже, в жилах, с ними связанных.

Изменение ториевых соединений нам неизвестно. Мы не знаем ни одного ториевого минерала, выпавшего из водного раствора в коре выветривания. А между тем, изучение ториевой эманации указало, что следы тория рассеяны всюду — в почвах, самых разнообразных породах и т. д. В каком виде там содержится торий — неизвестно. Вероятно, он выпадает в каких-то солях коллоидального сложения. Исследования Щербы указали, что торий находится в осадках некоторых источников (Теплиц в Чехии) в количествах, которые можно открыть химическим путем.

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

Авантюрин 82
Авгит 170
Агальматолит 224
Агат 88
Адуляр 265
Аквамарин 298
Акмит 247
Аксинит 341
Актинолит 180
Актинолитовый асбест 181
Аланит 351
Александрит 124
Аллофан 229
Альбит 251
Альвит 210
Альмандин 290
Алюмохромит 122
Амазонит 265
Амазонский камень 265
Аметист 81
Амфиболы моноклинные 179
— ромбические 178
— триклинные 191
— щелочные 188
Анальцим 308
Анатаз 92
Анафорит 184
Андалузит 204
Андезин 252
Андрадит 290
Аномит 325
Анортит 251
Анортоклаз 251
Антигорит 141
Антофиллит 178
Антофиллитовый асбест 178
Апофиллит 198
Арфведсонит 188
Асбест 181
Асбест хризотиловый 142
Асболаны 367
Асмонит 89
Асперолит 153
Астрофиллит 354
Ахроит 342

Бадделеит 92
Базаномелан 76
Бариевый ортоклаз 253
Баркевикит 184
Бастит 164
Бауэрит 318
Бейделлит 229
Бёмит 95
Берилл 298
Бертрандит 300
Биотит 325
Битовнит 252
Благородная шпинель 115
Благородный опал 109
Бобовая руда 103
Боксит 96
Боулингит 134
Бразилит 92
Браунит 366
Брейслакит 131
Бронзит 162
Брукит 92
Брюстерит 308
Бурый железняк 100
Бустамит 176

Вад 112
Вальдгеймит 180
Ванадиевый диаллаг 166
Ванадиолит 166
Вебскиит 145
Везувиан 295
Вёлерит 354
Вениса 290
Вермикулит 330
Виикит 349
Вилларсит 134
Виллемит 135
Вилуит 296
Волконскоит 223
Волластонит 167
Воробьевит 298
Восточный аметист 73
— изумруд 73
— топаз 73
Вторичная слюда 322

Гадолинит 349

Гакманит 280
Галаксит 116
Галмей 135
Галлуазит 222
Ганит 116
Гармотом 308
Гарньерит 153
Гастингсит 189
Гаусманнит 367
Гаюин 280
Геденбергит 169
Гейкилит 358
Гейландит 308
Геленит 150
Гельвин 139
Гематит 74
Гентит 153
Герцинит 115
Гессонит 292
Гетайрит 367
Гётит 100
Гиалит 107
Гиалосидерит 128
Гиалофан 253
Гиббсит 95
Гибшит 287
Гидденит 248
Гидраргиллит 95
Гидробиотит 318
Гидрогематит 101
Гидрогётит 101
Гидромусковит 318
Гидронефелинит 308
Гидрослюды 326
Гидрофан 107
Гидрохлориты 330
Гизингерит 223
Гиперстен 162
Главкофан 189
Глауконит 335
Глаукохроит 130
Глинкит 133
Гмелинит 308
Горная бумага 149
— кожа 149
— пробка 149
Горный войлок 181
— лен 181
— хрусталь 81
Гортонолит 128
Горшечный камень 197
Гоутонит 318
Гранат 289
Грандидиерит 339
Гриналит 333
Гроссуляр 290
Грюнерит 180
Гульсит 369
Гумит 147

Дамурит 323
Даналит 139
Данбурит 341
Даннеморит 180
Датолит 341
Девин 280
Делессит 334
Демантоид 292
Дерновая руда 103
Десмин 308
Джефферсонит 169
Диаклозит 164
Диаллаг 170
Диаспор 95
Диккит 222
Диопсид 169
Диоптаз 153
Дистен 204
Дихроит 297
Досчатый шпат 167
Дымчатый кварц 81

Жадеит 246
Жедрит 178
Железистая шпинель 115
Железистый главкофан 189
— кварц 81
— палыгорскит 148
— пилолит 148
— родонит 176
Железная роза 76
— слюда 326
— слюдка 76
Железный блеск 74
Жильбертит 322
Жировик 194

Змеевик 139
Зуниит 58

Игольчатая железная руда 100
Изумруд 296
Ильваит 139
Ильменит 357
Ильменорутил 91
Иваарит 290
Иттровый гранат 290

Кайзерит 95
Каламин 154
Калиофиллит 243
Кальциобиотит 318
Кальциоларсенит 129
Канкринит 280
Каолин 218
Карнегит 249
Карнеол 88
Карфолит 366
Катаплеит 353
Катафорит 184
Кварц 81
Кварцин 88

Кейльгауит 361
Каммерерит 331
Кианит 206
Кизельгур 110
Клевелендит 272
Клиногумит 147
Клинохлор 331
Клиноцоизит 285
Клинтонит 337
Кнебелит 129
Кордиерит 297
Корунд 72
Корундофиллит 331
Косиликаты 107
Коссирит 191
Кочит 229
Кочубеит 331
Кошачий глаз 82
Красная земля 97
— стеклянная голова 76
Красный железняк 74
Кремень 88
Крестовый камень 206
Криптонит 357
Кристобалит 89
Крокидолит 189
Кроссит 189
Ксантосидерит 99
Ксантофиллит 337
Ксилотил 148
Куммингтонит 180
Кунцит 248
Купфферит 180

Лабрадор 252
Лавровит 171
Лазурит 280
Лампрофиллит 363
Ларнит 130
Ларсенит 129
Латерит 97
Леверрьерит 204
Ледяной шпат 270
Лейк-авгит 170
Лейкофеницит 147
Лейхтенбергит 332
Лейцит 245
Леонгардит 308
Лепидокрокит 100
Лепидолит 323
Лепидомелан 326
Лептохлориты 330
Лешательерит 89
Лимнит 99
Лимонит 100
Литиевая слюда 323
Литиевый берилл 298
Литиониты 324
Ловенит 354
Ловчоррит 364
Ломонтит 308
Лопарит 365
Лоранскит 349
Лоренценит 353
Лоусонит 287
Лунный камень 265
Лучистый камень 180
Люссетит 88
Лютецит 88

Магнезиальная шпинель 115
Магнезиально-железистая шпинель 115
Магнезиальный магнетит 118
— пектолит 167
— тефроит 129
— турмалин 342
— якобсит 121
Магнезиоферрит 118
Магнезиоферрихромит 122
Магнезиохромит 122
Магнетит 117
Магнитный железняк 117
Малаколит 169
Малакон 210
Манганаксинит 341
Мангандиаспор 95
Манганит 111
Манганнептунит 363
Манганофиллит 318
Марганцево-железистая шпинель 116
Марганцевый андалузит 206
— биотит 318
— пектолит 167
— ставролит 338
— фаялит 128—129
Маргарит 337
Мариалит 301
Маринозит 323
Мариньякит 48
Мартит 75
Мейонит 301
Мезодиалит 353
Мезолит 308
Меланит 290
Мелилит 150
Мервинит 130
Мероксен 325
Метакаолин 221
Метанакрит 221
Микроклин 251
Милошит 223
Молочный кварц 82
Монтичеллит 130
Монтмориллонит 224
Морион 81
Московит 322
Муллит 205
Мурманит 354
Мусковит 321

Наждак 74
Накрит 222
Натровый берилл 298
— ортоклаз 251
— санидин 250
Натролит 308
Нептунит 363
Непуит 140
Нефелин 279
Нефрит 181
Нигрин 91
Никелевый гимнит 153
Нозеан 280
Нонтронит 229
Норбергит 147
Нумеит 153
Ньютонит 222

Озерная руда 103
Окерманит 151
Оливин 128
Олигоклаз 252
Онкозин 322
Опал 104
Оранжит 370
Орлец 175
Ортит 349
Ортоклаз 251
Ортохлориты 330
Оттрелит 337
Офикальцит 145

Палыгорскит 147
Парагонит 323
Парамонтмориллонит 148
Парасепиолит 148
Паргасит 183
Пектолит 167
Пеннин 331
Перовскит 359
Пикотит 116
Пикроильменит 357
Пикротефроит 129
Пилолит 148
Пироксены моноклинные 165
— ромбические 162
— триклинные 175
Пиролюзит 93
Пироп 290
Пиросмалит 139
Пирофанит 358
Пирофиллит 223
Пирохлор 364
Плагиоклазы 251
Плеонаст 115
Полевые шпаты 248
Полианит 93
Поликраз 365
Полуопал 107
Празем 82

Пренит 295
Протобастит 164
Прохлорит 331
Псевдоволластонит 168
Псевдохалцедон 88
Псиломелан 112
Пьемонтит 285
Пэджит 369

Рамзаит 363
Раухтопаз 81
Ревдинскит 140
Ректорит 218
Ренселлярит 192
Репперит 129
Риаколит 270
Рибекит 189
Ринкит 364
Ринколит 364
Рихтерит 180
Роговая обманка базальтическая 183
— — обыкновенная 183
Родонит 175
Родохром 331
Родузит 189
Розовый кварц 81
Росколит 315
Рубеллан 326
Рубидиевый лепидолит 324
Рубин 73
Рубиновая слюдка 100
Русское стекло 322
Рутил 89

Салит 169
Санидин 250
Сапфир 73
Сапфирин 339
Сенаит 358
Сердолик 88
Серицит 322
Серпентин 139
Силициофит 145
Силлиманит 204
Синий асбест 189
Скаполиты 300
Сколецит 308
Слюды 313
Смарагдит 187
Содалит 280
Солнечный камень 265
Соретит 183
Соссюрит 288
Спессартин 290
Сподумен 247
Ставролит 238
Стеатит 194
Стильбит 308
Стильпномеланы 331
Стирлингит 129

Сфен 361

Тальк 192
Тальковый камень 196
Танатарит 95
Термьерит 224
Терра росса 97
Тефроит 129
Титан-авгит 171
Титанистый железняк 357
Титанит 361
Титанобиотит 318
Титаноклиногумит 147
Титаномагнетит 117
Титаноливин 130
Титаноэльпидит 353
Томсонит 308
Топаз 230
Торианит 370
Торит 370
Треворит 122
Тремолит 179
Тремолитовый асбест 181
Трепел 110
Тридимит 89
Троостит 135
Тулит 289
Турингит 331
Турмалин 342
Турьит 99

Уваровит 290
Улигит 354
Ультрамарин 280
Уралит 174
Уэлльсит 308

Факелит 242
Фаратзиит 223
Фаялит 128
Фенокит 135
Фенгит 323
Феррибейделлит 229
Феррициннвальдит 326
Ферроякобсит 121
Филлипсит 308
Флогопит 324
Фовлерит 176
Форстерит 128
Франклинит 121
Фриделит 139
Фуксит 323

Хабазит 307
Халцедон 87
Хиастолит 306
Хлориты 327
Хлоропал 230
Хлоритоид 337
Хлорофиллит 295
Хондродит 147
Хризоберилл 123
Хризоколла 153
Хризолит 131
Хризопраз 88
Хризотил 141
Хризотиловый асбест 142
Хромдиопсид 170
Хромистый железняк 122
Хромит 122
Хромовая слюда 323
— шпинель 116
Хромовый везувиан 296
Хромпикотит 122
Хромтурмалин 342
Хрупкие слюды 337

Цейлонит 116
Цельзиан 253
Цеолиты 303
Цимофан 124
Цинковая шпинель 116
Циннвальдит 326
Циркон 209
Цирконовая стеклянная голова 92
Цирконфавас 92
Циртолит 210
Цоизит 285

Чевкинит 361
Черная стеклянная голова 112

Шабазит 308
Шамозит 331
Шеннонит 130
Шерл 342
Шефферит 169
Шизолит 175
Шпинель 115
Шпреуштейн 311
Штубахит 145

Эвдиалит 353
Эвколит 353
Эвколит-титанит 361
Эвксенит 365
Эгирин 247
Эгирин-авгит 171
Эденит 183
Эйкриптит 242
Элеолит 281
Эллахерит 317
Эльпидит 352
Эндейолит 364
Энигматит 191
Энстатит 162
Энстатит-авгит 170
Эпидот 284
Эшинит 364

Якобсит 121
Яшма 86

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение 3

Вводные замечания 3
Алюмосиликаты и силикаты в земной коре. Их значение в геохимии алюминия и кремния 44
Основные положения систематики силикатов и алюмосиликатов. Подгруппы силикатов и алюмосиликатов, не заключающие металлов 56
Подгруппы природных силикатов и алюмосиликатов, заключающие металлы 60
Изоморфные ряды элементов, связанные с ними изоморфные смеси и химические аналоги силикатов и алюмосиликатов 67

Простые ангидриды в свободном состоянии 72

Природный глинозем — Al_2O_3 72
Природная Fe_2O_3 74
Природный кремнезем — SiO_3 78
Природная TiO_2 89
Природная ZrO_2 92
Природная MnO_2 93

Простые гидраты в свободном состоянии 94

Природные гидраты Al_2O_3 94
Природные гидраты Fe_2O_3 99
Природные гидраты SiO_2 104
Природные гидраты окислов Mn 111

Соли полуторных окислов 114

Алюмошпинелиды (гр. шпинели) 115
Железошпинелиды (гр. магнитного железняка) 117
Хромошпинелиды (гр. хромистого железняка) 122
Хризоберилл 123

Простые силикаты (продукты присоединения к ним) 124

Общее введение 124
Соли ортокремневой кислоты (и продукты присоединения к ним) . . . 125
Ортосиликаты (средние соли) 125
Группа оливина (перидота) 127
Группа виллемита 135

Стр.

Продукты присоединения к ортокремневым солям 136
Введение 136
Группа серпентина 139
Группа хондродита 146
Группа палыгорскита 147
Группа мелилита и геленита 150
Группа нумеита (гарньерита) 153
Группа хризоколлы 153
Группа каламина 154
Соли метакремневой кислоты (и продукты присоединения к ним) . . . 154
Общее введение 154
Средние соли метакремневой кислоты 161
Семейство пироксенов (авгитов) 161
Введение (161). Ромбические пироксены (162). Моноклинные пироксены (165). Триклинные пироксены (175).
Семейство амфиболов (роговых обманок) 176
Введение (176). Ромбические амфиболы (178). Моноклинные амфиболы (179). Триклинные амфиболы (191).
Соли метакремневой кислоты, заключающие молекулы воды . . . 191
Тальк (191).
Продукты присоединения к метасиликатам 198
Апофиллит (198).

Сложные силикаты (и продукты присоединения к ним) 200

Общее введение 200
Комплексные ангидриды 203
Группа силлиманита 204
Группа циркона 209
Комплексные гидраты 212
Алюмокремневые гидраты каолинового строения 214
Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_2O_7$ (218). Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_4O_{11}$ (223). Гидраты, производные ангидрида $Al_2Si_6O_{15}$ (224). Нахождение, образование, изменение в природе (224).
Алюмокремневые гидраты, не имеющие каолинового строения . . 228
Алюмокремневые галоидангидриды 230

Сложные силикаты (продолжение) 233

Алюмосиликаты и их аналоги 234
Введение 234
Соли алюмокремневых кислот каолинового строения 242
Группа факелита 242
Группа лейцита 244
Группа полевых шпатов 248
Кали-натровые полевые шпаты (250). Известково-натровые полевые шпаты (плагиоклазы) (251). Кали-бариевые полевые шпаты (гиалофаны) (253).
Продукты присоединения к алюмосиликатам каолинового строения . 276
Группа нефелина 279
Группа эпидота 284
Группа граната 289

Другие минералы типа $pMAl_2Si_2O_8 \cdot qA$ с Ca и Mg ядром 294
Группа берилла 298
Группа скаполита 300
Цеолиты 303
Слюды 513

Стр

Хлориты 327
Хлоритоиды 336
Алюмосиликаты, богатые Al_2O_3 338
Боросиликаты и бороалюмосиликаты 339
Ванадио- и фосфоросиликаты 345
Иттро- и церосиликаты 346
Цирконовые соединения 352
Титанистые соединения 355
Простые титанаты 356
Сложные титанаты 359
Производные MnO_2 — манганиты 365
Производные CoO_2 — асболаны 367
Производные ThO_2 368

Указатель минералов 371

Сдано в набор 1/VI 1936 г.
Подписано к печати 4/I 1937 г.
Формат бумаги 60 × 92
Количество бум. листов $11^{13}/_{16}$
Учетно-авторских листов 27,69
Типограф. знаков в 1 бум. листе 104448

Ответственный редактор *С. М. Курбатов*
Технический редактор *С. Д. Водолян*
Заказ № 3572
Тираж 3000 экз.
Изд. № 347
Ленгорлит № 404

ГР 65-5-2

2-я типография ОНТИ им. Евгении Соколовой. Ленинград, пр. Красн. Командиров, 29.

626