

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВОПРОСЫ
МИНЕРАЛОГИИ
ГЕОХИМИИ
И ПЕТРОГРАФИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

серб 1803

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

549+553+552

ВОПРОСЫ
МИНЕРАЛОГИИ
ГЕОХИМИИ
И ПЕТРОГРАФИИ



285

1946

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД



ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР академик Д. С. БЕЛЯКИН
ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР Б. М. КУПЛЕТСКИЙ



А. Е. Ферсман

*Светлой
памяти дорогого*

АЛЕКСАНДРА
ЕВГЕНЬЕВИЧА
ФЕРСМАНА

(1883-1945)

*посвящают этот труд
ученики, друзья
и сотрудники*

Издание это было задумано еще в 1942 году как скромный дар от друзей, учеников и сотрудников академику Александру Евгеньевичу Ферсману ко дню его 60-летия — 8 ноября 1943 г.

В обстановке военного времени подготовка и печатание издания сильно задержались; выпускается оно в 1946 году, когда Александра Евгеньевича уже не стало.

Светлой памяти нашего незабвенного учителя и друга посвящаем мы сейчас эту книгу.

В печатаемых статьях отражены различные вопросы минералогии, геохимии и петрографии — тех научных дисциплин, которые были наиболее близки сердцу покойного Александра Евгеньевича и основные проблемы которых были освещены им в многочисленных работах, непревзойденных по широте охвата и глубине проработки.

МИНЕРАЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Впервые, как известно, это минерал был описан в некоторых других минералогических работах, особенно интересовавшихся в свое время Замбонини. Так, уже в своем «Min. Mittheilungen» вышедшем в Zs. Krist. in 1901 г., он приводит описательный латинский анализ этого минерала на известном месторождении Алтиньяго, весьма точно отвечающий химической формуле $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В дальнейшей его публикации в том же журнале за 1907 г. «Untersuchungen über einige Zeolithen», являющейся авторефертом оригинальной его работы, напечатанной по-итальянски в 1905 г., мы находим экспериментальные сведения по обезвоживанию типа же минерала при нагревании до разных температур, как следует из этих данных (см. ниже), по мере повышения температуры вода удаляется из кристалла весьма постепенно, и, если бы она была растворена в решетке минерала. В «Beitrag zum Studium des Nubienzeoliths» Замбонини, вышедшем в Zs. Krist. in 1911 г. (автореферат итальянского оригинала 1908 г.), содержится подобное же экспериментальное описание по обезвоживанию эвонита из французского Койго.

Нельзя не, казалось бы, вполне естественный вывод, исходящий из метасиликатного характера эвонита, в ряде учебников по минералогии (Штарк, Вервельский и др.) он рассматривается и по сию пору и как метасиликат, в конституционных элементах воды в его составе: SiO_4^{2-} . В «Рабочей книге по минералогии» ленинградских авторов мы также находим у А. Г. Бетехтина строки:

«По своему составу эвонит можно было бы представлять как метасиликат метакремниевой кислоты: $(\text{SiO}_2)_x \text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$. За первую (ортосиликатную) формулу говорит характер студенистой кремниевой кислоты, известной эвонитом, при разложении при кипячении его с HCl (Чарльз). За вторую (метасиликатную) говорит то, что, по опытам Замбонини, вода из эвонита выдвигается постепенно, начиная с 95 до 178°».

ТЕРМООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛА ДИОПТАЗА

Д. С. Белякин и Е. В. Донская

Диоптазом, как известно, на ряду с цеолитами и некоторыми другими водными силикатами, усиленно интересовался в свое время Замбонини. Так, уже в своих «Min. Mitteilungen», напечатанных в Zs. Krist. за 1901 г., он приводит оригинальный новый химический анализ этого минерала из известного месторождения Алтын-тубе, весьма точно отвечающий химической формуле $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В дальнейшей его публикации в том же журнале за 1907 г. «Untersuchungen über einige Zeolithe», явившейся авторефератом оригинальной его работы, напечатанной по-итальянски в 1905 г., мы находим экспериментальные его данные по обезвоживанию того же минерала при нагревании до разных температур. Как следует из этих данных (см. ниже), по мере подъема температуры вода удаляется из диоптаза вполне постепенно, как если бы она была растворена в решетке минерала. В «Beitrag zum Studium der Hydrosilicate» Замбонини, напечатанном в Zs. Krist. за 1911 г. (автореферат итальянского оригинала 1908 г.), содержатся подобные же экспериментальные данные по обезвоживанию диоптаза из Французского Конго.

Несмотря на, казалось бы, вполне естественный вывод отсюда о метасиликатном характере диоптаза, в ряде учебников по минералогии (Ниггли, Вернадский и др.) он рассматривается и по сию пору в качестве ортосиликата, с конституционными элементами воды в его составе: $\text{SiO}_4^{\text{Cu}}_{\text{H}_2}$. В «Рабочей книге по минералогии» ленинградских авторов мы читаем принадлежащие А. Г. Бетехтину строки:

«По своему составу диоптаз можно было бы представлять как водную соль метакремневой кислоты: $(\text{SiO}_3)_{\text{Cu}} \cdot \text{H}_2\text{O}$. За первую (ортосиликатную) формулу говорит характер студенистой кремнекислоты, выделяемой диоптазом при разложении при кипячении его с HCl (Чермак). За вторую (метасиликатную) говорит то, что, по опытам Замбонини, вода из диоптаза выделяется постепенно, начиная с 95 до 478°.

Существующая и по настоящее время недостаточная уверенность в истинной конституции диоптаза побудила нас специально заняться этим вопросом, с применением наиболее подходящей здесь термооптической методики.

Материалом для нашего исследования послужили весьма чистые прозрачные кристаллики диоптаза из месторождения Алтын-тюбе, любезно предоставленные нам Х. С. Никогосяном. В табл. 1 химический состав этого диоптаза, по анализу Ю. Н. Книпович (1), сопоставлен с таковым того же диоптаза по анализу Замбонини (2). Под (3) значится здесь же теоретический состав в весовых процентах минерала формулы $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Незначительный против теоретической воды избыток потери при прокаливании в анализе Книпович мы склонны относить за счет: 1) следов посторонних примесей: кальцита (CO_2) и лимонита (H_2O), в анализированном материале, и 2) частично входящей в потерю при прокаливании воды гигроскопии.

Теоретическое исследование диоптаза производилось нами по обычным способам получения кривых обезвоживания и кривых нагревания вещества.

Для опытов обезвоживания в пределах температур от 20 до 400° служила воздушная электрическая баня фирмы Гереус, а от 400° и выше — трансформаторная муфельная печь той же фирмы с автоматическим регулированием температуры.

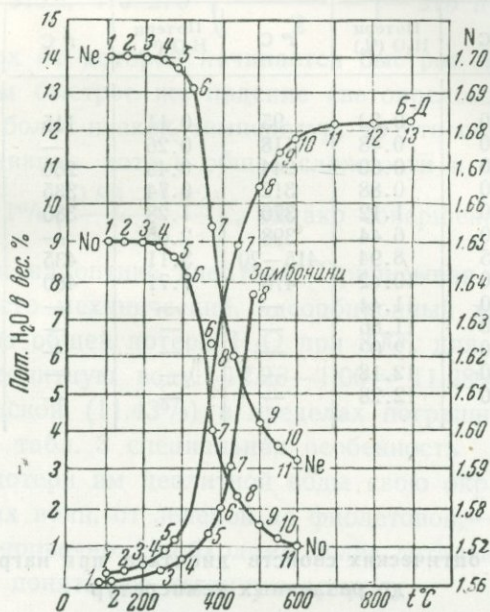
Таблица 1
Химический состав диоптаза Алтын-тюбе (1, 2) и соединения $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) в весовых процентах

Окислы	1	2	3
SiO_2	37.42	38.25	38.09
Fe_2O_3	0.15	0.13	—
CuO	49.85	50.18	50.48
MgO	сл.	—	—
CaO	0.10	—	—
Пот. при прок.	11.96	11.39	11.43
H_2O	0.10	—	—
	99.58	99.95	100.00

Последняя измерялась при помощи термометра и платина — платино-родиевой термопары. Навеска бралась в фарфоровый тигель, помещавшийся при взвешивании в стеклянный бюкс. Данные, полученные нами, представлены в табл. 2 (1); здесь же приведены для сравнения вышеупомянутые данные по обезвоживанию того же диоптаза из Ал-

тын-тубе, принадлежащие Замбонини (2). Цифры (3) относятся к диоптазу из Французского Конго.

На основе цифр 1 и 2 разделов таблицы, относящихся к диоптазу из Алтын-тубе, построены кривые, изображенные на диаграмме фиг. 1.



Фиг. 1. Кривые обезвоживания (Б-Д и Замбонини) и кривые изменения светопреломления (N_o и N_e) диоптаза в зависимости от температуры

Как видим, кривая (Б—Д) в нижней своей части почти в точности повторяет кривую Замбонини, будучи лишь заметно сдвинута в сторону более низких температур. До температуры около 300° она является довольно пологою, а начиная отсюда, круто поднимается вверх. У Замбонини тем все дело и кончается, а в нашем случае кривая продолжается и далее, причем около 500 — 600° она вновь выполаживается, когда выделяются постепенно последние следы воды из диоптазового вещества.

Общий вид кривой не противоречит предположению о цеолитовом характере воды в диоптазе, но еще и не доказывает его окончательно. Для дальнейшего подкрепления гипотезы были предприняты нами: 1) непосредственное изучение продуктов обезвоживания нашего минерала под микроскопом и 2) сравнительное рентгенографирование, по методу Дебая, сырого и обезвоженного его вещества.

Последняя операция была выполнена Е. Ф. Алексеевой, и результаты ее вполне соответствовали нашим микроскопическим наблюдениям,

Таблица 2

Результаты обезвоживания диоптаза из Алтын-тюбе (1 и 2) и из Французского Конго (3)

№ опыта	1		2		3	
	t° С	Потери H ₂ O (%)	t° С	Потери H ₂ O (%)	t° С	Потери H ₂ O (%)
1	110	0.32	95	0.11	115	0.10
2	150	0.48	118	0.26	—	—
3	200	0.60	244	0.48	260	0.32
4	250	0.88	312	0.74	335	0.66
5	290	1.12	370	1.28	380	1.43
6	370	6.44	398	2.05	—	—
7	445	8.94	415—20	3.11	435	3.28
8	500	10.42	478	7.71	480	7.69
9	550	11.44	—	—	—	—
10	600	11.86	—	—	—	—
11	700	12.02	—	—	—	—
12	800	12.18	—	—	—	—
13	900	12.28	—	—	—	—

Таблица 3

Изменение оптических свойств диоптаза при нагревании его до различных температур

№ опыта	t° С	№	№	Цвет вещества
1	110	1.701	1.649	Изумрудно-зеленый
2	150	1.701	1.649	» »
3	200	1.701	1.649	» »
4	250	1.701	1.649	» »
5	290	1.697	1.646	Чуть заметное потемнение
6	320	1.691	1.642	Заметное потемнение
7	370	1.655	1.602	Синеватый
8	445	1.630	1.582	Темносиний
9	500	1.602	1.576	Темносиний; начало появления изотропных точек
10	550	1.596	1.573	Темносиний; изотропные точки
11	600	1.593	1.530	Темнофиолетовый
12	700	—	—	Полное разложение в бурые продукты с незначительными лишь фиолетовыми остатками

согласно которым действительно, как и у типичных цеолитов, обезвоживание нашего минерала не сопровождается сколько-нибудь заметным расстройством его микроструктуры и пространственной решетки.

В табл. 3 представлена детальная оптика продуктов обезвоживания нашего диоптаза при различных температурах. Как и в случае цеолитов, мы наблюдаем здесь, как, по мере удаления воды из ультрамикро-

скопических пор вещества, постепенно падает светопреломление минерала (ср. соответственные кривые No и Ne на фиг. 1).

Весьма любопытно сопоставить данные табл. 2 и 3, или, что еще лучше, кривые обезвоживания и кривые светопреломления фиг. 1.

Оказывается при этом, что $270^\circ \left(\frac{290 + 250}{2} \right)$ — это приблизительно та

температура, вверх от которой начинается быстрое выделение воды и параллельно с тем быстрое же падение светопреломления минерала.

Что же касается более низких температур, то относительно медленное при них обезвоживание хотя в общей сложности и дает для 270° по-

терю воды около $1\% \left(\frac{0.88 + 1.12}{2} \right)$, однако совершенно не отражается

заметным образом на оптике диоптаза. Приписывая этой низкотемпературной воде чисто механический, адсорбционный характер, мы дол-

жны вычесть ее из общей потери H_2O при 800° , для того чтобы получить подлинно цеолитную воду: $12.28 - 1.00 = 11.28\%$ — цифра, отвечающая теоретической (11.43%) в пределах погрешности опыта.

Отмеченная в табл. 3 специальная особенность диоптаза — изменять в процессе потери им цеолитной воды свою окраску в направлении более коротких волн, от зеленой до фиолетовой, — дана нами здесь пока чисто ориентировочно. Необходимо более детальное изучение этого явления, чтобы понять его истинную природу.

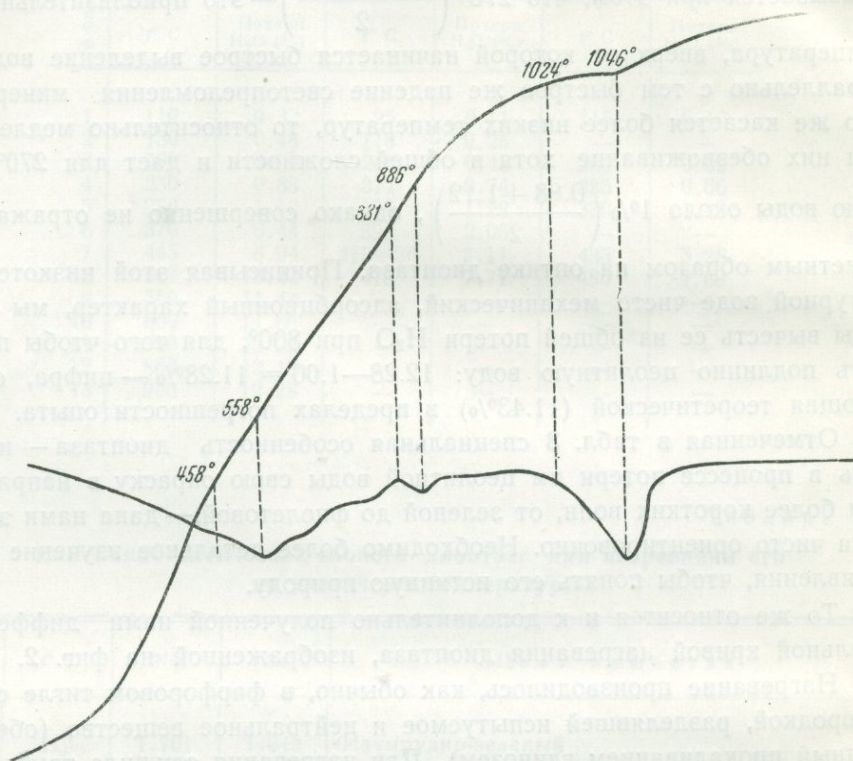
То же относится и к дополнительно полученной нами дифференциальной кривой нагревания диоптаза, изображенной на фиг. 2.

Нагревание производилось, как обычно, в фарфоровом тигле с перегородкой, разделявшей испытуемое и нейтральное вещество (обезвоженный прокаливанием глинозем). Для нагревания служила трубчатая платиновая печь с фольговым нагревателем; скорость нагрева $6^\circ C$ в 1 мин. Запись кривых на пирометре Курнакова; градуировка температуры по точкам плавления: свинца — 327° , сурьмы — 630° и сернокислого калия — 1069° .

Из трех эндотермических эффектов, зафиксированных на кривой фиг. 2, к сожалению, пока вполне нам понятен лишь первый, с максимальным его развитием при температуре 558° . Совершенно очевидно, что он отвечает утрате диоптазом его цеолитной воды. Второй эффект при 896° должен отвечать распаду диоптазовой решетки, а третий при 1046° должен отвечать некоторым дальнейшим реакциям в продуктах этого распада.

Е. Ф. Алексеевой предпринято было специальное рентгенографическое исследование: 1) сырого диоптаза и термических его экспонатов при температурах 2) 550° , 3) 870° и 4) 1050° . Первый и второй препараты дали тождественные дебайграммы, а третий и четвертый — свои особые, не схожие с предыдущими и между собой.

Если, таким образом, изучение продуктов термической обработки диоптаза при высоких температурах находится еще в совершенно начальных стадиях, то термическое исследование его при более низких температурах мы считаем уже вполне законченным и со следующим



Фиг. 2. Кривые нагревания диоптаза, простая и дифференциальная

результатом. В составе диоптаза мы имеем: а) небольшое количество механической адсорбционной воды и б) большое количество химической цеолитной воды. Химическую формулу его следует писать: $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Рабочая книга по минералогии, Геолразведка, 1932, ч. 2, 57.
 Zambonini. Min. Mitteilungen. Zs. Krist., 1901, 34, 229.
 Zambonini. Untersuchungen über einige Zeolithe. Zs. Krist., 1907, 43, 404.
 Zambonini. Beitrag zum Studium der Hydrosilicate. Zs. Krist., 1911, 49, 85.

НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «МИНЕРАЛ»

А. С. Уклонский

Развитие геохимических идей у нас, в СССР, школами академиков В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана поставило перед геологами вопрос о пересмотре определения понятия «минерал» и самого содержания минералогии и геохимии. Вероятно, это происходит еще и потому, что применение новых методов исследования (рентгеновского, термического, люминесцентного и др.) позволяет с большей уверенностью определять и отождествлять те или иные минералы. Благодаря новым методам исследования ряд минералов, который ранее считался самостоятельным видом, в настоящее время рассматривается как смесь.

Все это толкает научную мысль на пересмотр определения понятия «минерал», так как в связи с тем или иным толкованием этого понятия ставится вопрос и о самом содержании науки и возможных в ней направлениях

В классической минералогии имеется ряд определений понятия минерал. Приведем некоторые из них, данные представителями разных школ.

Эдвард Дана (Dana, 1922), углубивший систему своего отца Джемса Дана, систематизирует минералы по типу химических соединений; в своем учебнике минералогии он приводит следующее определение этого понятия: «Минерал есть тело, образованное при помощи процессов неорганической природы, имеющее определенный химический состав и, если оно образовано при благоприятных условиях, имеет известную характерную молекулярную структуру, которая проявляется в его кристаллической форме и других физических свойствах».

Ретли (Rutly, 1929) принадлежит к другому направлению в описательной минералогии, он классифицирует минералы по химическим элементам и преимущественно по катионам. Этот автор несколько упрощает предыдущее определение и пишет: «Минерал есть гомогенная субстанция, имеющая определенный химический состав и образованная при помощи неорганического процесса».

Представителем кристаллографического направления в минералогической классификации является Пауль Ниггли (Niggli, 1926). В своем учебнике он дает такое определение понятия «минерал»: «Минералы суть все капельные (жидкие) или плотные неорганические, в физико-химическом смысле гомогенные вещества, которые мы находим в земной коре». Несмотря на свое кристаллографическое направление, Ниггли к минералам относит и жидкости.

Нельзя ограничиться только этими определениями понятия «минерал», не отметив формулировки акад. В. И. Вернадского и других ученых.

В. И. Вернадский в своем учебнике минералогии (1907—1908 гг.) указывал, что минералом следует называть «продукты химических реакций, протекших естественным путем в земной коре». В «Истории минералов земной коры» (1923) это положение еще больше углубляется; так, на 78 странице читаем: «В настоящее время мы называем минералом — физически или химически индивидуализированный продукт земных химических реакций, состоящий из химических молекул. Дать вполне полное определение этому понятию мы не можем, как не можем дать такого и для других объектов природы; постоянно мы затрудняемся, например, надо ли отнести те или другие организмы к животным или растениям, имеем ли мы дело с отдельными организмами или с их симбиозом или с колонией, с почвой или с горной породой и т. д. Несмотря, однако, на это, мы можем совершенно точно и полностью в нашем исследовании, так как наше определение объекта этих наук достаточно ясно и непреложно для главной массы фактов и оказывается недостаточным лишь в ничтожном количестве случаев».

Считаю необходимым привести еще одну формулировку А. К. Болдырева (1926):

«Минералом называется химически или физически вполне или приблизительно однородная составная часть земной коры, у которой химический состав и главные физические свойства в разных ее точках постоянны или колеблются в определенных сравнительно узких пределах».

Из всего изложенного видно, что, с одной стороны, для определения понятия «минерал» дается узкое определение (Ретли, Дана), с другой стороны — очень широкое (Вернадский, Болдырев), позволяющее считать минералом жидкости, газы и твердые тела. Однако все эти формулировки страдают отсутствием точности в определении этого понятия. В связи с этим А. Н. Винчелл (Winchell, 1933) в речи на ежегодном съезде Минералогического общества Америки в декабре 1932 г. о новой минералогии, между прочим, сказал, что минерал в собственном смысле термина соответствует более родовому понятию, чем видовому. Этот исследователь графически иллюстрировал неточность определения видовых понятий в минералогии. На примере метасиликатов: клиноэнстатита ($MgMgSi_2O_6$), клиногиперстена ($MgFeSi_2O_6$), диопсида ($CaMgSi_2O_6$) и геденбергита ($CaFeSi_2O_6$) видно, что эти вещества могут образовывать постепенные между собой переходы. Таким образом, при желании каждый отдельный такой переход можно считать за самостоятельный минерал и можно все эти переходы считать за один минерал, если мы будем пользоваться вышеуказанными формулировками.

Ежегодно открывается несколько минералов. Просматривая нашу и заграничную минералогическую литературу, замечаем, что происходит не только открытие новых минералов, но и дискредитация некоторых недавно открытых, которые оказываются или смесями, или разновидностями уже известных минералов. Однако следует сказать, что в таких случаях авторы, опираясь на приведенные выше формулировки определения понятия «минерал», могут возражать против ущемления своих интересов, и, может быть, они будут правы, так как в нашей науке существует не очень точное определение самого понятия «минерал».

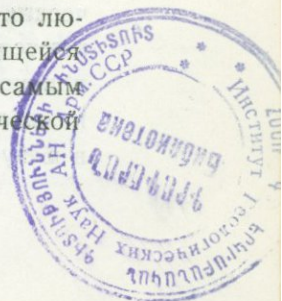
В 1937 г. М. Н. Годлевский пытался уточнить понятие этого термина:

«Минерал есть часть земной коры, обладающая той однородностью, которая свойственна определенным фазам физико-химических систем».

Развивая эту мысль, А. Г. Бетехтин в том же году (1937) писал: «Так как минералы по существу являются не чем иным, как фазами, существование которых в природе регулируется теми же факторами равновесия (температурой, давлением и концентрацией химических компонентов), то вполне понятно, какое важное значение имеет физическая химия в приложении к минералогии»... и далее он говорит: «Нужно помнить, что большинство рассматриваемых нами минералов представляет в данный момент конечные продукты превращений физико-химических систем в природе, устойчивые при современных условиях равновесия. Однако до этого момента системы могли претерпеть ряд порой очень сложных последовательных превращений, от которых далеко немногие продукты могли сохраниться до последнего момента... Минералом может быть любая фаза любой природной физико-химической системы, находящейся в данный момент в равновесии».

Можно ли считать, что эти формулировки уточняют наше представление о минерале?

Надо сказать, что, как в этих, так и в старых формулировках, не указан масштаб самого явления. И если с этой точки зрения мы рассмотрим формулировку М. Н. Годлевского и ранее отмеченную А. К. Болдырева, то заметим следующее несоответствие: «Минерал есть часть земной коры»... Земную кору мы измеряем не ангстремами, а метрами. Если берется масштаб земной коры, то, видимо, идет разговор даже не о метрах, а о кубических километрах, что, повидимому, не имел в виду данный исследователь. А. Г. Бетехтин считает, что любая фаза любой природной физико-химической системы, находящейся в данный момент в равновесии, будет минералом. С тем же самым успехом это определение можно отнести и к продуктам магматической дифференциации, т. е. к горным породам.



Акад. А. Е. Ферсман (1938) в докладе о числе минеральных видов пишет: «М. Н. Годлевский и А. Г. Бетехтин совершенно правильно ввели физико-химическое начало в определение, однако не могли избежать осложнений при анализе дисперсно-коллоидальных систем и изоморфных смесей. Чисто формальные подходы к классификации многофазных систем не применимы, тем более что минерал является естественно-историческим телом, для которого закономерным и определенным являются нередко совершенно специфические и сложные системы; тем более нельзя подойти чисто формально к разделению изоморфных рядов на самостоятельные виды и разновидности»... Далее он говорит: «Как подсчитала Шубникова, из 6759 названий минералов только 2177 относятся к более определенным видам и 1529 — к разновидностям».

Можем напомнить читателю, что по последней сводке авторов, продолжающих минералогию Хинтце (Гинтце), количество минералов приводится около 8000, а у акад. В. И. Вернадского имеется около 500 видов минералов воды. Следовательно, мы вправе задать вопрос: что же нужно понимать под словом «минерал»?

Ввиду того что в минералогии имеется несколько научных направлений, то, естественно, может быть и несколько определений самого понятия «минерал».

Акад. А. Е. Ферсман в своем капитальном труде «Геохимия» с убедительной очевидностью доказал, что во всех геохимических процессах главное значение имеют электронные оболочки ионов. Изучая ионные системы, он ввел в науку новые понятия о вэках и эках, т. е. ввел представление о тех энергетических величинах, которые образуют гетерогенную кристаллическую решетку. Отсюда, как следствие, у автора этих строк и выявилось новое представление самого понятия «минерал».

Земную природу можно разделить на три царства: животный и растительный миры, объединенные в общем понятии биосфера, и минеральный мир, составляющий литосферу, гидросферу и атмосферу. Между этими сферами происходит постоянное взаимодействие.

Материя, находясь в вечном движении, непрерывно меняет свой облик. Атомы и ионы в своем движении могут иметь относительные остановки, когда они сочетаются в пространственные решетки, в которых они могут двигаться только вокруг своих центров равновесия. В таком положении они иногда могут оставаться в течение ряда геологических эпох, а иногда в пространственных решетках они задерживаются на долю секунды. Эти условные остановки движения атомов или ионов являются этапами исторического развития вещества. Они и называются минералами. До тех пор, пока ионы или атомы находятся в безусловном движении, они являются минеральными образованиями

(газы и жидкости), а как только они начнут сочетаться в пространственные решетки, выделив при этом некоторое количество энергии, они образуют минералы.

Значит, минералом следует называть закономерное сочетание атомов или ионов в пространственную решетку, устойчивое при определенной температуре, среде и давлении, обладающее присущими ему физическими и химическими свойствами, которые можно определить при помощи современных методов исследования.

Минералы могут быть естественными и искусственными.

Коллоидальные и аморфные минералы, как теперь принято считать, состоят из скрытокристаллического агрегата. Жидкие и газообразные тела следует рассматривать не как минералы, а как минеральные образования.

Изучая этапы остановок атомов или ионов в пространственной решетке, нельзя игнорировать искусственные кристаллические тела и кристаллические тела, образованные в организмах. Изучение этих тел представляет огромный интерес с точки зрения понимания истории развития вещества в природе. Дальние вестники вселенной — метеориты, упавшие к нам на землю, тоже состоят из минералов, изучение которых, несомненно, представляет огромный интерес.

Минералы и процессы, связанные с их образованием в тесном смысле слова, т. е. само сочетание атомов и ионов в пространственную решетку, происходит под влиянием энергетических сил, заложенных в самом веществе, или, иначе говоря, в самой материи. Этот процесс может происходить как в живом организме, так и в лаборатории и естественным путем — в земной коре или в любом космическом теле, где имеются соответствующие температура и давление.

Следовательно, наука, изучающая минералы, т. е. минералогия, является не только одной из ветвей геологических знаний, но и одной из основ всего естествознания, на ряду с зоологией и ботаникой.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. К вопросу о понятии «минерал». Зап. Мин. общ., 1937, № 4.
Болдырев А. К. Курс описательной минералогии, Лг., 1926.
Вернадский В. И. Минералогия. Лекции, читанные студентам Московского университета, 1907/08.
Вернадский В. И. История минералов земной коры, 1923.
Годлевский М. Н. Уточнение понятия о минерале. Зап. Мин. общ., 1937, № 1.
Ферсман А. Е. О числе минеральных видов. Доклады Акад. Наук, 1938, № 4.
Дана Е. S. A text book of Mineralogy, 1922, № 1.
Niggli P. Lehrbuch der Mineralogie, Berlin, 1926.
Rutly F. Elements of Mineralogy, London, 1929.
Winchell A. N. The new Mineralogy. Amer. Min., 1933, № 3.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ГОНИОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУГЛЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ЕГО СТРУКТУРОЙ

И. И. Шафрановский

Значительная часть классической монографии А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта «Der Diamant» посвящена округлым кристаллам алмаза (Fersman A. и Goldschmidt V., 1911). Основываясь на своих наблюдениях, авторы пришли к выводу, что округлая форма алмазов связана с процессами растворения. В противоположность им, ряд последующих авторов — А. Van der Veen (1913), J. Sutton (1928), А. Williams (1932) относят такие образования к фигурам роста.

В настоящей заметке делается попытка сопоставить данные гониометрического исследования со структурой алмаза. Как увидим далее, выводы из такого сопоставления хорошо согласуются с высказываниями акад. А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта.

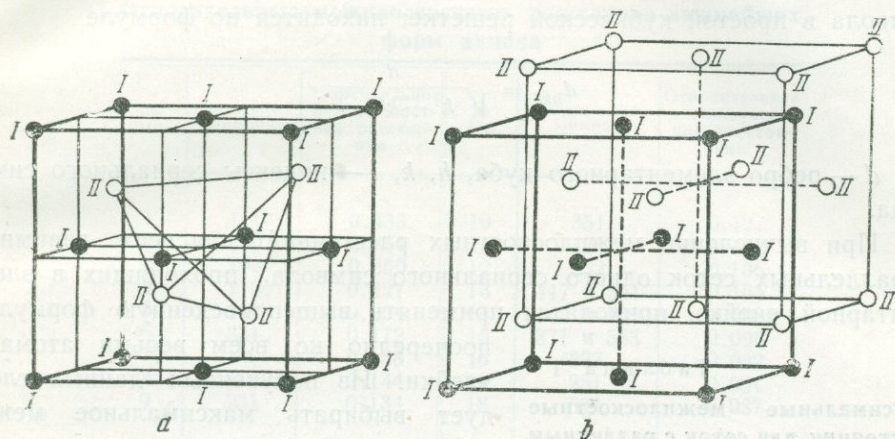
Прежде чем перейти к изложению темы, вкратце напомним основные результаты произведенного нами гониометрического изучения алмазов бразильского типа с Урала (Шафрановский, 1940¹, 2, 1941).

Внешний облик округлых алмазов бразильского типа соответствует кривограмным ромбододекаэдрам с гранями, преломленными вдоль коротких диагоналей ромбов. Согласно данным измерения, такие образования представляют комбинации множества 48-гранников и тетрагексаэдров. Для каждой округлой ромбододекаэдрической грани установлено наличие множества световых рефлексов, сгруппированных в виде двух равнобедренных треугольников с основаниями, параллельными коротким диагоналям ромбов. Гониометрическое исследование таких образцов осуществляется путем измерения сферических координат для вершин упомянутых треугольников. Две вершины каждого светового треугольника соответствуют 48-гранникам (231), (341), (452), (563), (793) и др. Третья вершина совпадает с тетрагексаэдром, обычно (120).

Согласно знаменитому закону О. Браве, важнейшие, в смысле развития и частоты появления, грани кристалла обладают плоскими сетками с наибольшей ретикулярной плотностью, т. е. плоскими сетками кристаллической решетки, наиболее густо покрытыми элементарными частицами (Bravais O., 1851). Закон Браве базируется лишь на схеме строения кристаллов без учета их тонкой структуры. Последним объясняется большинство систематических отклонений в реальных кристаллах от этого закона (следует иметь в виду, что часть откло-

нений обуславливается, кроме того, внешними условиями кристаллизации). J. Donnay и D. Harker (1937), а также P. Niggli (1919), основываясь на тонкой структуре веществ, пытались внести уточнения и поправки в закон Браве.

Структура алмаза состоит, как известно, из двух кубических центрогранных решеток, вдвинутых друг в друга (фиг. 1, где узлы одной



Фиг. 1. Элементарная ячейка алмаза (а). Две центрогранные решетки (I и II), слагающие структуру алмаза (б)

решетки обозначены цифрой I, узлы второй решетки соответствуют цифре II). Повидимому, нет оснований предполагать наличие физической разницы для отдельных атомов углерода, слагающих кристаллы алмаза. Само принятие для него пространственной группы O_h^7 , относящейся к гексоктаэдрическому (голоэдрическому) виду симметрии, основано на допущении равнозначности всех атомов углерода (Bragg W. L., 1937; Ewald P. u. Hermann C., 1931; Friedel G. et Ribaud G., 1924). Тем самым отпадают затруднения, возникающие при нахождении теоретической важности плоских сеток, в связи с различной природой элементарных частиц.

Элементарная ячейка алмаза содержит восемь атомов с координатами:

$$1) 000; \quad 2) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \quad 3) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \quad 4) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2};$$

$$5) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \quad 6) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \quad 7) \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \quad 8) \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}.$$

Для вычисления межплоскостных расстояний в структуре алмаза была использована соответственная формула, относящаяся к правильным системам точек в том ее виде, в каком она была предложена В. И. Михеевым (1940):

$$D = (p_1h + p_2k + p_3l) d_{hkl}.$$

Здесь D — расстояние сетки от начала координат;

p_1, p_2, p_3 — координаты атома, через который проходит данная сетка;

h, k, l — индексы серийного символа сетки, т. е. символа грани, параллельной данной сетке;

d_{hkl} — межплоскостное расстояние для сеток соответственного символа в простой кубической решетке; находится по формуле

$$d_{hkl} = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

где d — ребро элементарного куба, h, k, l — индексы серийного символа.

При вычислении межплоскостных расстояний для всех взаимно параллельных сеток одного серийного символа, проходящих в элементарной ячейке, приходится применять вышеприведенную формулу

Таблица 1

Максимальные межплоскостные расстояния для сеток с различным числом нечетных (Н) и четных (Ч) индексов, отнесенных к межплоскостным расстояниям в простой кубической решетке

Категория символа	Максимальное межплоскостное расстояние
ННН	$\frac{3}{4}$
ННЧ	$\frac{1}{2}$
НЧЧ	$\frac{1}{4}$

поочередно ко всем восьми атомам ячейки. Из полученных данных следует выбирать максимальное межплоскостное расстояние для сеток данной серии. Табличка дает возможность легко вычислить максимальные межплоскостные расстояния для любых сеток алмаза.

В табл. 2 даны вычисленные относительные межплоскостные расстояния для важнейших форм алмаза в порядке их последовательного убывания (ребро элементарного куба принято равным единице — $d_{100} = 1$).

Однако не следует забывать, что в реальных структурах, соответствующих совокупности нескольких простых решеток, в отличие от решеток Браве, прямая пропорциональность между межплоскостными расстояниями и ретикулярными плотностями не выдерживается. Поэтому здесь следует принять во внимание и плотность самих сеток.

Список относительных плотностей сеток алмаза легко получить, исходя из относительных плотностей простой кубической решетки. При этом плотности сеток типа (Н Ч Ч) остаются неизменными, а плотности сеток типов (Н Н Ч) и (Н Н Н) удваиваются¹.

¹ Удвоение плотностей сеток (Н Н Н) вызывается тем, что обе составные простые решетки, входящие в алмаз, являются центрогранными. Удвоение плотностей сеток (Н Н Ч) связано с тем, что в сетках этого типа присутствуют узлы обеих составных решеток.

В результате получаем следующий список простых форм алмаза в порядке убывания их ретикулярных плотностей (табл. 3).

Отметим сразу же несовпадение порядка форм в табл. 2 и 3. У нас нет достаточных оснований для того, чтобы отдать решительное

Таблица 2

Относительные межплоскостные расстояния важнейших форм алмаза

№ п/п.	Символ	Относительное межплоскостное расстояние	№ п/п.	Символ	Относительное межплоскостное расстояние
1	111	0.433	10	351	0.127
2	110	0.354	11	120	0.112
3	100	0.250	12	332	0.106
4	113	0.227	13	117 и 551	0.105
5	112	0.204	14	150 и 341	0.098
6	331	0.172	15	371 и 553	0.096
7	130	0.158	16	337	0.092
8	115	0.144	17	251	0.091
9	231	0.134	18	571	0.087

Таблица 3

Относительная ретикулярная плотность форм алмаза

№ п/п.	Символ	Относительная ретикулярная плотность	№ п/п.	Символ	Относительная ретикулярная плотность
1	110	1.414	10	120	0.447
2	111	1.154	11	332	0.426
3	100	1.000	12	341 и 150	0.392
4	112	0.816	13	115	0.384
5	130	0.632	14	251	0.366
6	113	0.604	15	350 и 334	0.343
7	231	0.534	16	351	0.338
8	114	0.472	17	221	0.333
9	331	0.458			

предпочтение одному из этих двух списков. Неизвестно, что именно играет решающую роль в развитии и скорости роста граней. В этом отношении закон Браве требует дальнейших уточнений.

В случае алмаза отметим явное первенствующее значение октаэдрических плоскостей. В самом деле, на плоскогранных кристаллах алмаза, представляющих несомненные многогранники роста, наиболее развитые грани принадлежат октаэдру; плоскости (111) обладают наибольшей твердостью (Kraus a. Slawson, 1939); алмаз, как известно, обладает октаэдрической спайностью. Само собой разумеется, что все эти факты, свидетельствующие о значении сеток (111), далеко недо-

статочны для того, чтобы дать право предпочесть порядок форм по межплоскостным расстояниям. Однако первенствующую роль октаэдра нельзя не учитывать.

Несоответствие обоих списков не представляет существенной помехи для выявления важнейших форм алмаза. В большинстве случаев важнейшими будут одни и те же формы (табл. 4).

Важнейшие формы алмаза

Таблица 4

По межплоскостным расстояниям	По ретикулярным плотностям	По межплоскостным расстояниям	По ретикулярным плотностям
111	110	Тетрагексаэдры	
110	111		
100	100		
Тетрагон-триоктаэдры			130
		120	120
		150	150
113	112	Гексоктаэдры	
112	113		
115	114		
Тригон-триоктаэдры			
		231	231
331	331	351	341
332	332	341	251
551	334		

Обобщая полученные результаты, приходим к следующему. Тремя важнейшими формами алмаза являются октаэдр (111), ромбо-додикаэдр (110) и куб (100). Далее имеем ряд тетрагон- и тригон-триоктаэдров, тетрагексаэдров и гексоктаэдров. Главные из них: (113) и (112), (331) и (332), (130) и (120), (231) и (341).

На фиг. 2 дана гномостереографическая проекция граней перечисленных форм. Три формы, стоящие на первом месте — (111), (110) и (100), — отмечены жирными кружками. Внутри сферического треугольника с вершинами (001) — (111) — (111) выделен меньший, заштрихованный треугольник (102) — (213) — (213), соответствующий контурам световых треугольников, наблюдавшихся при измерении алмазов с округлыми гранями. Вершины этих световых треугольников совпадают с важными в отношении плотности сеток и межплоскостных расстояний формами (120) и (231), притупляющими ребра между главнейшими формами алмаза. Ими, очевидно, и предопределяются контуры световых треугольников. Нередко с их вершинами совпадает гексоктаэдр (341), также одна из наиболее значительных форм алмаза, притупляющая ребро (231) : (110).

Однако, согласно гониометрическим данным, вершины световых

треугольников обычно лишь приближаются к важнейшим 48-гранникам (231) и (341), давая более точные совпадения с близлежащими менее значительными формами (452), (563), (572), (797) и др. Эти второстепенные гексоктаэдры притупляют ребра, образованные гранями главной формы алмаза — октаэдра с гранями ряда нисходящих по степени важности 48-гранников.

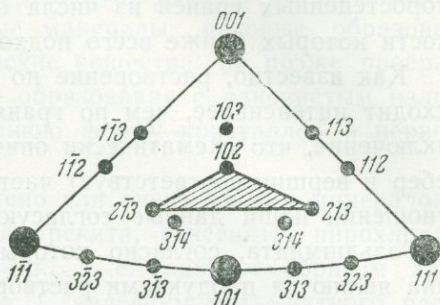
Исходя из вышесказанного, попытаемся чисто геометрически построить схему возникновения форм на округлом алмазе. Примем за начальную форму октаэдр, грани которого обычно наиболее развиты на плоскогранных алмазных кристаллах, представляющих типичные многогранники роста. Пусть под влиянием некоторых процессов ребра и вершины октаэдра начали притупляться. В результате притупления ребер получается переход октаэдра в ромбо-додекаэдр, занимающий второе (или первое) место в отношении важности сеток. Притупленные вершины октаэдра образуют грани куба. Пусть отмеченный выше процесс притупления ребер и вершин продолжается. На ребре $(110) : (100)$ появляется (120) , на ребре $(111) : (001)$ — (112) , пересечение граней (110) и (111) вызывает появление (221) .

За исключением (120) , эти грани, так же как и исходные формы (111) , (110) , (100) , не дают световых рефлексов на округлых алмазах. Дальнейшее притупление ребер приводит уже к 48-гранникам, входящим в световые треугольники. Так, $(111) : (120)$ или $(011) : (112)$ образуют грани (231) ; $(110) : (231)$ или $(120) : (221)$ — (341) .

Наконец, появляются еще новые менее плотные грани, притупляющие ребра между вышестоящими формами: (452) — притупление ребра $(111) : (341)$, (563) — $(111) : (452)$, (572) — $(231) : (341)$ и (793) — $(341) : (452)$.

Характерно, что световые рефлексy принадлежат последним, менее важным формам, тогда как важнейшие грани, за редкими исключениями, отсутствуют. Вместе с тем, однако, необходимо подчеркнуть, что октаэдр и ромбо-додекаэдр, как бы погребенные под множеством новых граней, все же оказывают существеннейшее влияние на общий внешний облик округлых алмазов, обуславливая их характерную ромбо-додекаэдрическую форму.

Такое же влияние оказывают отчасти и важнейшие тетрагексаэдры и гексоктаэдры («переходные формы от ромбо-додекаэдров к пирамидальным кубам» и т. п.).



Фиг. 2. Гномостереографическая проекция важнейших форм алмаза

Ясно, что следы граней позднейших форм улавливаются резче, чем следы граней погребенных ранее форм, хотя общий облик кристаллов, как указывалось, определяется главным образом первичными формами, исчезнувшими раньше других. Построенная нами схема, вытекающая из сопоставления гониометрических данных со структурой алмаза, носит чисто геометрический характер. На основании ее можно представить себе развитие граней округлого алмаза как результат притупления ребер между важнейшими гранями и появления на этих ребрах второстепенных граней из числа более или менее значительных, плоскости которых ближе всего подходят к поверхностям притуплений.

Как известно, растворение по ребрам и вершинам кристаллов происходит интенсивнее, чем по граням. Отсюда невольно напрашивается заключение, что схематически описанный нами процесс притупления ребер и вершин соответствует частичному растворению алмазов. В этом отношении наши данные согласуются с выводами А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта, согласно которым округлые алмазы бразильского типа являются продуктами растворения.

ЛИТЕРАТУРА

- Михеев В. И. Вывод формулы для определения расстояний между плоскими сетками, параллельными граням с символами (hkl) в правильных системах. Уч. зап. Ленингр. гос. унив., 1940, № 45, 72.
- Шафрановский И. И. 1. К кристаллографии алмазов бразильского типа. Доклады Акад. Наук, 1940, 26, № 7.
- Шафрановский И. И. 2. К кристаллографии уральских алмазов. Зап. Мин. общ., 1940, 69, вып. 2—3.
- Шафрановский И. И. Результаты статистического исследования округлых уральских алмазов. Доклады Акад. Наук, 1941, 31, № 8.
- Bragg W. L. Atomic structure of Minerals, 1937.
- Bravais O. Etudes cristallographiques. Journ. Ecol. Polytechn., 1851, 34.
- Donnay J. D. a. Harker D. A. New law of crystal morphology erstendig the law of Bravais. Amer. Min., 1937, 22, № 5.
- Ewald P. u. Hermann C. Strukturbericht 1913—28. Zs. Krist., 1931, Ergänzungsband.
- Fersmann A. u. Goldschmidt V. Der Diamant, 1911.
- Friedel G. et Ribaud G. Sur une transformation du diamant à haute température. Bull. Soc. Fr. Min., 1924, 47.
- Kraus E. H. a. Lawson Ch. B. Variations of hardness in the Diamond. Amer. Min., 1939, 24, № 11.
- Niggli P. Geometrische Kristallographie d. Diskontinuums, 1919, B. 2.
- Sutton J. Diamond (A descriptive Treatise), 1928.
- Van der Veen A. Die Symetrie d. Diamanten. Zs. Krist., 1913, 51.
- Williams A. The genesis of the Diamond, 1932.

О МЕТАМИКТНОМ РАСПАДЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЦИРКОНА

Е. Е. Костылева

Термин «метамиктные» минералы был впервые введен в 1896 г. Брөггером как добавление к разделению аморфных минералов на породиновые и гиалиновые, сделанное Брейтгауптом. Брөггер указал, что существует 3-я группа — метамиктные минералы, которые образовались первоначально как кристаллические вещества, но позже превратились в стеклоподобные изотропные образования с раковистым изломом, сохранив первоначальную внешнюю форму кристаллов и первоначальный состав.

Метамиктное изменение обнаружено для очень многих минералов: ортита, гадолинита, фергуссонита, самарскита, эвксенита, пирохлора, полимигнита, эшинита, циртолита и др., т. е. главным образом для редкоземельных силикатов и ниобатов. С явлением метамиктного распада связано изменение очень многих свойств минералов: удельного веса, двупреломления и преломления, твердости, спайности, цвета и т. д.

Характерным свойством метамиктных минералов является их способность при нагревании до температуры 500—700° возвращаться к первоначальному кристаллическому состоянию.

Изучению описываемого явления, главным образом на фергуссоните и гадолините, посвящена большая литература (Th. Barth, Peters, Mügge, Schetling, Liebisch).

Результаты довольно многочисленных наблюдений и описаний метамиктного состояния у минералов сведены В. Гольдшмидтом в 1924 г. следующим образом:

1. Метамиктные минералы представляют собой стекловатые аморфные образования, оптически изотропные или близкие к изотропным.

2. Метамиктное состояние наблюдается для соединений со слабой химической связью, именно для соединений слабых кислот и оснований.

3. Метамиктные минералы всегда содержат значительное количество воды.

4. При нагревании до 500—600° метамиктные минералы с потерей воды и часто с появлением свечения (Verglimung) возвращаются в первоначальное кристаллическое состояние.

Причиной метамиктного изменения минералов Брөггер считает незначительную устойчивость сложных кристаллических молекул, которыми обладают метамиктные минералы. Другие авторы (Hamberg, Schetelig и особенно Mügge, 1922) видят причину метамиктного изме-

нения в радиоактивном излучении U и Th. Гольдшмидт, как указано, считает, что в основе метамиктного изменения лежит слабая химическая связь минералов. Сущность метамиктного изменения, согласно Гольдшмидту, заключается в перезарядке соединений, например, $YNbO_4$ на окислы $Y_2O_5 + Nb_2O_5$. А. Е. Ферсман предполагает, что некоторую роль в метамиктном распаде играет «отжиг пегматита»; метамиктные минералы, устойчивые при высоких температурах своего образования, при понижении температуры в процессе отжига пегматита становятся неустойчивы и под влиянием излучения особенно легко разлагаются.

Ниже приводятся данные изучения метамиктного состояния у минералов группы циркона, дающие новый материал для объяснения сущности самого процесса и выяснения причины его возникновения. Циркон, вследствие простоты состава и формулы и значительной распространенности, очень удобен для изучения описываемого процесса.

Для минералов группы цирконов устанавливается метамиктное состояние 2 типов:

I. Метамиктное состояние без вхождения H_2O при почти теоретическом составе цирконов.

II. Метамиктное состояние с вхождением H_2O , при значительно уклоняющемся от циркона составе.

Оба типа распада подробно описываются ниже.

I. Материалом для изучения послужили цирконы из гравия с острова Цейлон, происходящие из пегматитовых редкоземельных жил в районе г. Балангода¹.

Метамиктные цирконы представлены изолированными, значительно окатанными кристаллами до $1-1\frac{1}{2}$ см в поперечнике; кристаллы с поверхности немного матовые, в изломе блестящие, совершенно свежие; цвет их зеленый различных оттенков и темнобурый до черного. Зеленые разности прозрачны, черные едва просвечивают в тонких осколках. Излом их сильно раковистый. Кристаллы в изломе, особенно черные, имеют вид совершенно аморфных. При разбивании кристаллов обнаруживается сильная вязкость. Удельный вес метамиктных цирконов очень низкий — от 3.9 до 4.2—4.3. В шлифе в проходящем свете минерал прозрачен, обладает очень грубой шагреновой поверхностью, часто переходящей как бы к структуре распада. Оптически изотропны или с невысоким двупреломлением. При нагревании в платиновом тигле до красного каления многие кристаллы обнаруживали своеобразное свечение, начинающееся в одном участке, быстро пробегающее по всему кристаллу и угасающее. При вторичном нагревании свечения не обнаруживалось.

Рентгеновское изучение² (дебайеграммы) вместе с определением

¹ Личного сбора Г. П. Черник.

² Произведено И. Б. Боровским и М. А. Блохиным.

удельного веса в сыром и прокаленном состоянии позволяют выделить среди метамиктных цирконов следующие группы:

1. Глубоко измененные метамиктные цирконы. Удельный вес их наиболее низкий, колеблется от 3.8 до 4.0. Цвет зеленый, очень темно-бурый или почти черный. При нагревании до красного каления всегда светятся, после нагревания удельный вес остается без изменения или слегка понижается.

Дебайграммы естественного, непрокаленного порошка не дают никаких линий; после прокаливании дебайграммы обнаруживают ясные линии ZrO_2 псевдокубического типа с $a = 5.091 \text{ \AA}$, несколько слабых линий β кварца и слабые линии $ZrSiO_4$. В данном случае нарушение связи в решетке пошло до полного распада решетки $ZrSiO_4$ на ZrO_2 и SiO_2 , настолько полного, что при нагревании в интервале $700\text{--}800^\circ$ возвращения к решетке циркона не происходит, а совершается еще более полный распад на составные окислы, обнаруживаемые дебайграммами.

Эти продукты метамиктного распада не являются уже цирконами, так как физические свойства их совершенно другие. Они представляют собой твердый раствор ZrO_2 , SiO_2 и небольших количеств $ZrSiO_4$ и были выделены автором в 1936 г. под названием цирконоидов.

Близкий к теоретическому состав цирконоидов при отсутствии воды указывает, что понижение удельного веса происходит исключительно за счет распада. Результатом распада является некоторое разбухание кристалла, вследствие большого объема единичных ячеек ZrO_2 [$a^3 = 131.49 \text{ \AA}$] + SiO_2 [$6ac = 164.1 \text{ \AA}$] = 295.59 \AA по сравнению с объемом единичной ячейки $ZrSiO_4$ ($a^2c = 232.27 \text{ \AA}$), т. е. объем кристалла при полном распаде должен увеличиться в отношении $\frac{296}{232} = 1.27$; в таком же отношении должен уменьшиться удельный вес.

Кривая нагревания при 920° обнаруживает резкий экзотермический изгиб, обусловленный выделением энергии при переходе минерала из аморфного состояния в кристаллическое (фиг. 1).

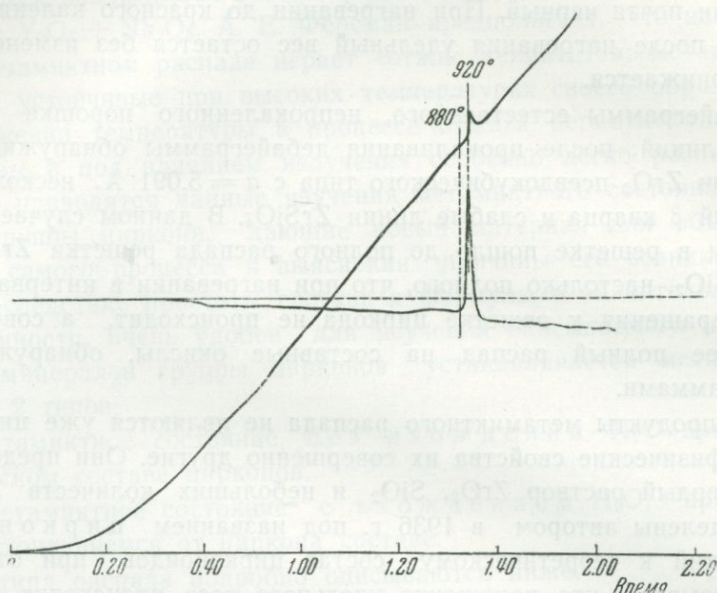
2. Менее измененные метамиктные цирконы. Цвет их зеленый, удельный вес 4.1—4.3. После накаливания удельный вес повышается: циркон удельного веса = 4.01 после прокаливания приобрел удельный вес = 4.19. Свечение обнаруживается не всегда. В сыром, естественном состоянии не дают дебайграмм, после прокаливании обнаруживают линии $ZrSiO_4$ с размерами единичной ячейки $a_0 = 0.59 \text{ \AA}$, $c_0 : a_0 = 0.923$. Кривая нагревания также обнаруживает экзотермический изгиб.

В данном случае нарушение связи в решетке $ZrSiO_4$ было неглубоким, и при нагревании происходит регенерация решетки циркона.

Метамиктный распад описываемого типа, как это следует из анализа, обусловлен содержанием U_3O_8 (0.86%). Отдельные определения

U_3O_8 , произведенные В. И. Барановым для различно метамиктно измененных цирконов, дали количества (в %), приведенные в табл. 1.

Таким образом, большому содержанию U_3O_8 отвечает и более глубокий метамиктный распад.



Фиг. 1. Кривая нагревания цирконоида Цейлона

Описанный выше тип метамиктного распада является новым среди наблюдавшихся по литературным данным случаев метамиктного распада минералов. Его характеризуют:

а) Простота состава минерала, близость к теоретической формуле циркона, отсутствие изоморфных примесей в решетке циркона (за исключением U).

Таблица 1

Название минерала	Цвет	Уд. вес	Содержание ¹ U_3O_8
Цирконоид	Черный	3.9	1.19
Циркон	Зеленый	4.1	0.61
Циркон	Светлый	4.5	0.21

б) Отсутствие H_2O в продуктах распада, т. е. метамиктный распад не сопровождается поглощением воды.

в) Процесс, идущий до полного распада на исходные окислы, не регенерируемые при нагревании до 1000° .

¹ По сравнению с порошкообразным эталоном = $0.1 U_3O_8$.

Данный тип изменения выясняет определенно, что основной причиной метамиктного состояния минералов является излучение присутствующего в решетке U.

II. Метамиктный распад, сопровождающийся вхождением значительного количества H_2O , был изучен на циртолитах СССР. Наиболее подробно были изучены циртолиты месторождения Зап. Оленья варака в Северной Карелии. Минералогическое описание месторождения произведено А. Н. Лабунцовым.

Циртолит этого месторождения от темнубурого до медово-желтого цвета. Образует мелкие кристаллы с формами (100) и (111) в полевом шпате и биотите и крупные сростки радиально-лучистых агрегатов со свободно развивающимися головками. Излом мелкокораквистый, блеск слабожирный; слабо прозрачен в тонких краях. Оптически изотропен до слабо анизотропного в отдельных участках. В шлифе минерал чистый, без видимых включений посторонних минералов, кроме точечных включений уранинита. Удельный вес минерала 3.76, после прокаливания 4.14; при прокаливании не светится. Дебайеграмма непрокаленного минерала дает неясные линии, после прокаливания обнаруживаются линии $ZrSiO_4$ с размерами единичной ячейки $a_0 = 6.455 \text{ \AA}$, $c_0 : a_0 = 0.920$. Минерал трудно плавится, трудно разлагается кислотами. Анализ минерала, произведенный Л. Б. Тумилович в лаборатории Геологического института, приведен в табл. 1. Как видно из анализа, минерал, кроме SiO_2 и ZrO_2 , содержит еще Y, Ca, U, Fe, Al, Mn, Mg и много H_2O . Согласно пересчету анализа на молекулярные отношения, соотношения $ZrO_2 : SiO_2$ меньше единицы, так как кремнезема наблюдается избыток. Соотношение Zr (Hf, Y, Ca, Mg, Mn) : Si (Al, Fe, S) близко к единице.

Вхождение примесей, например, Y и Ca, в циртолите является, несомненно, первичным, как на то указывает постоянное присутствие Y и Ca, во всех их анализах. Закономерность вхождения в циртолиты TR подмечена Хевеши, вхождение Y является показателем высокого содержания в циртолитах Hf и находит себе объяснение с кристаллохимической точки зрения в близости и закономерности положения этих элементов в периодической системе. Это же можно сказать и о Ca:

II	III	IV
Ca Sr	Sc Y	Fe Zr Hf Th

Изоморфизм с Hf и Ca идет по диагональному направлению периодической системы.

Таблица 2

Химический состав циркона с острова Цейлон и циртолита Зап. Оленьей варакы

Компоненты	Циркон (вс. %)	Циртолит			
		вес. %	молекул. отнош.	атомн.	отнош.
SiO ₂	31.08	28.84	0.478	478	478
TiO ₂	0.00	0.02	—	—	—
ZrO ₂	67.14	47.82	388	388	—
HfO ₂	—	1.70	8	8	396
U ₃ O ₈	0.86	1.27	1	3	—
Al ₂ O ₃	0.00	0.71	6	12	—
Fe ₂ O ₃	0.83	1.56	9	18	12
TR ₂ O ₃	0.16	1.42	6	12	—
MnO	—	0.11	1	1	—
CaO	0.00	4.72	84	84	—
MgO	0.00	0.17	4	4	123
Na ₂ O	0.06	0.59	9	18	—
K ₂ O	0.06	0.28	2	4	—
SO ₃	0.00	0.72	9	9	—
P ₂ O ₅	—	не обн.	—	—	—
H ₂ O 110	0.12	1.56	—	—	—
H ₂ O 110	—	8.52	473	—	—
Сумма	100.25	100.01	—	—	—

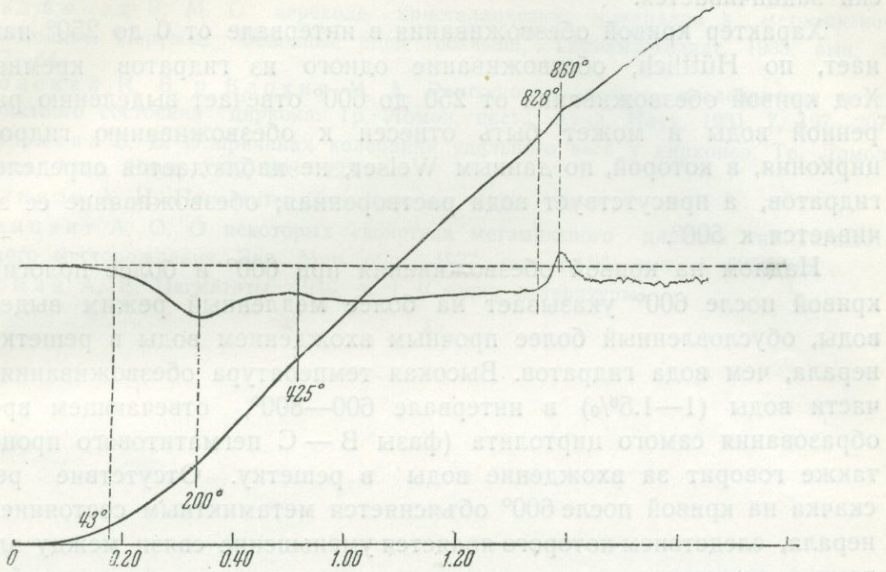
Zr (Hf, TR, Ca, Mg, Mn, Na) = 519

Si (Al, Fe, S) = 517

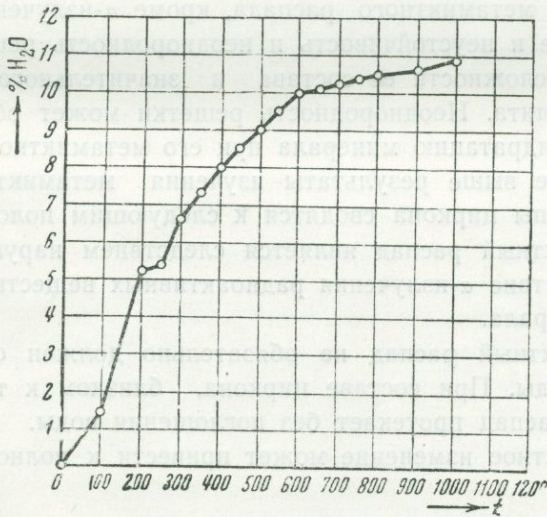
Однако вхождение Са и У, менее высоковалентных чем Zr элементов, с меньшим порядковым номером, отличающихся от Zr большой величиной ионного радиуса ($r_{Ca} = 1.06$; $r_U = 1.00$; $r_{Zr} = 0.87$), энергетически менее выгодное, — должно вызвать нарушение электростатического баланса в решетке и ее некоторую неоднородность. В связи с этим возникает предположение о возможности первичного вхождения H₂O в решетку циртолита как для компенсации электростатического баланса, так и для заполнения могущих образоваться нарушений и пустот решетки циртолита. Выяснение характера вхождения воды в циртолит является таким образом существенно важным.

Кривая нагревания, полученная Г. В. Шмаковой (фиг. 2), обнаруживает при 200° эндотермический изгиб, связанный с выделением H₂O, и при 860° экзотермический изгиб, обусловленный переходом минерала из метамиктного состояния в кристаллическое.

Кривая обезвоживания (фиг. 3) была получена автором нагреванием минерала в электрической печи при разных температурах до постоянного веса. Температура измерялась термопарой. Кривая обезвоживания, в согласии с кривой нагревания, при 200° обнаруживает резкий изгиб, с чем связано выделение 5.22% H₂O. После 250° кривая обезвоживания идет без изгибов вверх, делаясь все более пологой.



Фиг. 2. Кривая нагревания циртолита. Карелия, Зап. Оленья варака



Фиг. 3. Кривая обезвоживания циртолита

При 600° наблюдается слабый надлом, после чего линия обезвоживания представляет собой прямую. При 1000° обезвоживание практически заканчивается.

Характер кривой обезвоживания в интервале от 0 до 250° напоминает, по Hüttlich, обезвоживание одного из гидратов кремнезема. Ход кривой обезвоживания от 250 до 600° отвечает выделению растворенной воды и может быть отнесен к обезвоживанию гидроокиси циркония, в которой, по данным Weiser, не наблюдается определенных гидратов, а присутствует вода растворенная; обезвоживание ее заканчивается к 500° .

Надлом на кривой обезвоживания при 600° и более пологий ход кривой после 600° указывает на более медленный режим выделения воды, обусловленный более прочным вхождением воды в решетку минерала, чем вода гидратов. Высокая температура обезвоживания этой части воды (1—1.5%) в интервале 600 — 800° , отвечающем времени образования самого циртолита (фазы В — С пегматитового процесса), также говорит за вхождение воды в решетку. Отсутствие резкого скачка на кривой после 600° объясняется метамиктным состоянием минерала, следствием которого является уменьшение связи между элементами в решетке и сравнительная легкость выделения связанной воды.

Циртолит, как видно из анализа, содержит 1.27% U_3O_8 . Микроскопический анализ указывает на микровключения в циртолит уранинита; вопрос о количественном вхождении U в решетку минерала неясен. Причиной метамиктного распада, кроме α -излучения, возможно, являются также и неустойчивость и неоднородность решетки циртолита, вследствие сложности ее состава и значительного отклонения от формулы циртолита. Неоднородность решетки может обуславливать и более легкую гидратацию минерала при его метамиктном распаде.

Изложенные выше результаты изучения метамиктного распада минералов группы циркона сводятся к следующим положениям:

1. Метамиктный распад является следствием нарушения связи в решетке, вследствие α -излучения радиоактивных веществ, находящихся в решетке минерала.

2. Метамиктный распад не обязательно должен сопровождаться вхождением воды. При составе циркона, близком к теоретическому, метамиктный распад протекает без поглощения воды.

3. Метамиктное изменение может привести к полному распаду на окислы.

4. В случае сложного состава минерала, уклоняющегося от формулы циркона, наблюдается значительное содержание H_2O , часть которой, выделяющаяся при высокой температуре, входит в решетку минерала. Для этого типа метамиктного распада возникает вопрос, подлежащий изучению на других метамиктных минералах, о причинах вхождения воды и связи ее с усложненным составом минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Гольдшмидт В. М. О переходе кристаллических минералов в метамиктное состояние. Перевод. Основные идеи геохимии, Госхимтехиздат, 1933, вып. 1, 57—64.
- Боровский И. Б. и Блохин М. А. Рентгенографическое исследование метамиктного состояния циркона. Тр. Ломон. инст. Акад. Наук, 1931, 7, 197—207.
- Костылева Е. Е. О причинах колебания удельного веса у кирконов. Тр. Ломон. инст. Акад. Наук, 1936, 208—223.
- Лабунцов А. Н. Пегматиты Сев. Карелии, 1939, 102—111.
- Розенцвит А. О. О некоторых свойствах метамиктного циркона из Тагашетского месторождения. Зап. Мин. общ., 1937, сер. 2, 64, вып. 4, 695—702.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, 1940, т. 1 (Сводка литературы).

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КОЛУМБИТА-ТАНТАЛИТА

А. И. Гинзбург

Ниобо-танталаты железа и марганца описаны в минералогической литературе под разными названиями: колумбит, ниобит, байерит, грёнландит, германолит, менгит, танталит, тапиолит, иксиолит (иксионолит), скогбелит, моссит, манган-колумбит, манган-танталит и др.

В зависимости от того, в какой сингонии они кристаллизуются, их делят на две группы: 1) колумбита-танталита (ромбическая сингония) и 2) танталита-моссита (тетрагональная сингония).

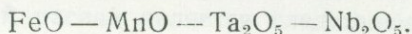
Винчель выделяет в группе колумбита следующие крайние члены:

Колумбит	FeNb_2O_6
Манган-колумбит	MnNb_2O_6
Танталит	FeTa_2O_6
Манган-танталит	MnTa_2O_6

Обычно все колумбиты и танталиты рассматривают как изоморфные смеси этих четырех крайних членов («миналов», по Оллингу), и общую формулу для них можно написать в виде: $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$.

Содержание Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в этой группе минералов колеблется в очень широких пределах — от нуля до 80%, при этом по преобладанию одного из этих компонентов — Nb_2O_5 или Ta_2O_5 их делят на группу колумбита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ и группу танталита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$.

Возникает вопрос: существует ли в этих соединениях полная смешимость тантала и ниобия, а также железа и марганца? Для ответа на этот вопрос следует разобрать физико-химическую систему:

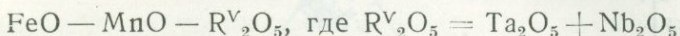
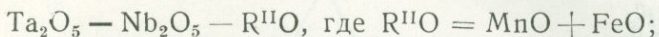


К сожалению, эта система, так же как и отдельные ее части, совершенно не изучены. Нами были собраны имеющиеся в литературе анализы минералов этой группы (Dana, 1909; Hintze, 1893—1913; Doelter, 1913; Фиолетова, 1940; Искюль и Курбатов, 1935; Юрк и Брезер, 1940) и сделана попытка изобразить их на диаграмме.

Имеющиеся у нас 90 анализов охватывают 26 главнейших месторождений мира, из них 16 анализов касаются месторождений СССР (Алтын-тау, Завитая, Кырк-Булак, Кара-су, Ак-Кезень, Санарка, Чорок, Елисеевское), 41 анализ месторождений США, остальные анализы месторождений Гренландии, Швеции, Норвегии, Финляндии, Баварии, Франции, Ю. Африки, Мадагаскара, Бразилии, Зап. Австралии, Японии. Не все эти анализы могут претендовать на одинаковую точность, так как некоторые из них большой давности, кроме того, мине-

ралы анализировались разными по квалификации химиками, с применением разных методов, но в целом они все же правильно отражают состав исследуемых минералов.

Поскольку оперировать с четырехкомпонентной диаграммой $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ весьма трудно, мы сделали попытку свести ее к следующим двум трехкомпонентным диаграммам:



Из первой диаграммы (фиг. 1) видно, что все анализы ложатся на прямую, соединяющей два химических соединения — $\text{R}^{\text{II}}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{R}^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_6$. Таким образом, минералы группы колумбита представляют изоморфную смесь двух соединений, и формула $\text{R}^{\text{II}}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ является для них обоснованной.

Следует отметить существенную связь между содержанием Ta_2O_5 в минерале и удельным весом. Эта закономерность была впервые обнаружена в 1922 г. Haddap на колумбитах Ю. Дакоты и наиболее полно изучена О. Мюгге (1924), который составил диаграмму, позволяющую экстраполировать по удельному весу химический состав колумбитов. В последующие годы указанная закономерность была подтверждена работами Дана (1932), Е. Искуль, и С. Курбатова (1935), А. Фиолетовой (1940), а Ф. И. Абрамов (1937), обработав анализы, приведенные у Doelter, вывел следующую зависимость между процентным содержанием Ta_2O_5 в колумбите (P_{Ta}) и удельным весом (d):

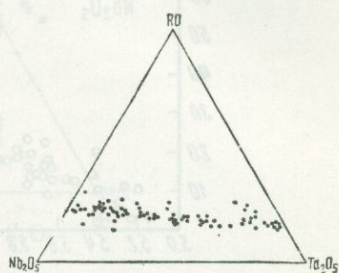
$$P_{\text{Ta}} = 33,3, \quad d = 171.$$

Следуя работам О. Мюгге, мы также построили диаграмму зависимости содержания Ta_2O_5 и Nb_2O_5 от удельного веса (фиг. 2). Из составленной диаграммы видно, что:

1) между удельным весом и содержанием Ta_2O_5 в колумбитах имеет место прямая зависимость, а между содержанием Nb_2O_5 и удельным весом — обратная;

2) удельный вес минералов группы колумбита изменяется в широких пределах от 5.0 до 8.2, при этом все минералы по удельному весу разбиваются на ряд групп, отделенных друг от друга небольшими перерывами;

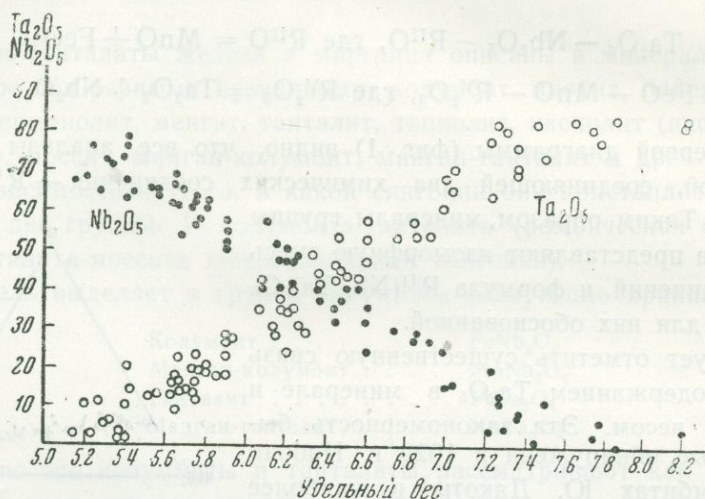
3) выведенная зависимость легко может быть использована для различения колумбитов от танталитов и для быстрого определения со-



Фиг. 1. Система $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{RO}$

держания Ta_2O_5 в минералах этого ряда, что приобретает особо важное значение при проведении поисковых работ на тантал.

При определении удельного веса нет надобности гнаться за большой точностью, вполне достаточно определять удельный вес минерала с точностью до одной десятой, поскольку точность определения содержания Ta_2O_5 этим способом небольшая.



Фиг. 2. Зависимость между содержанием Ta_2O_5 и Nb_2O_5 и удельным весом

Для выяснения взаимоотношений железа и марганца в минералах группы колумбита была построена диаграмма системы $FeO - MnO - R_2V_2O_6$, на которую были нанесены имеющиеся в нашем распоряжении анализы (фиг. 3).

Как видно, в этом случае точки, выражающие химический состав колумбитов, располагаются не на одной линии, как на фиг. 1, а занимают на диаграмме определенную область, что ясно указывает на то, что мы имеем здесь дело с твердыми растворами, а именно: с растворами MnO в $FeR_2V_2O_6$ и FeO в $MnR_2V_2O_6$.

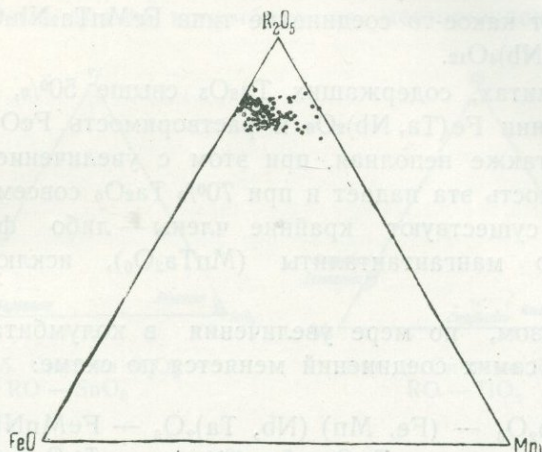
Эта область разделяется на две части: 1) область неограниченной смесимости, в которой точки располагаются равномерно, и 2) область ограниченной смесимости, в которой точки располагаются по определенным линиям.

Разберем более подробно изменение содержания железа и марганца в зависимости от содержания Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . В литературе (Ферсман, 1940) существует мнение, что с увеличением в минерале содержания Ta_2O_5 увеличивается роль железа, а именно:

- а) наиболее богатые Ta члены ($Ta_2O_5 > 60\%$) содержат $Fe > Mn...$;
- б) средние члены ($Ta_2O_5 = 15-50\%$) содержат FeO и MnO поровну...

в) наиболее бедные Та члены ($Ta_2O_5 < 15\%$) содержат больше Мп...».

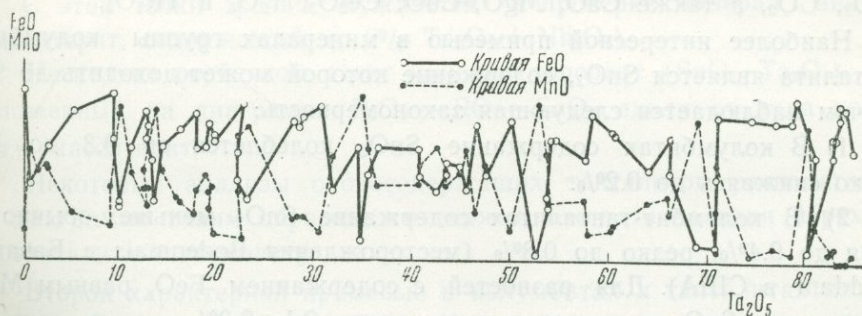
Исследование анализов колумбитов показывает, что в действительности картина значительно сложнее. Если составить диаграмму



Фиг. 3. Система FeO—MnO—R₂O₅

зависимости содержания FeO и MnO от содержания Ta₂O₅ (фиг. 4), то из нее можно вывести следующее:

1. Содержание FeO и MnO с увеличением Ta₂O₅ то увеличивается, то уменьшается, причем увеличение количества FeO соответствует уменьшению количества MnO, и наоборот.



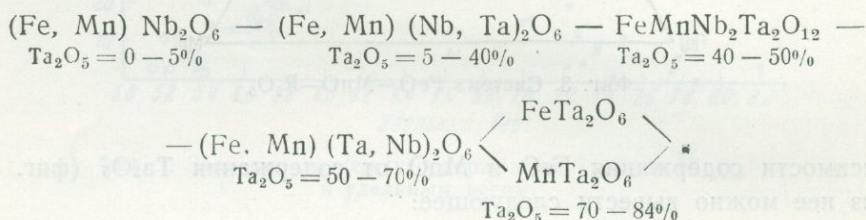
Фиг. 4. Изменение содержания FeO и MnO в минералах группы колумбита в зависимости от содержания Ta₂O₅

2. При изменении содержания Ta₂O₅ от нуля до 35% содержание FeO изменяется от 5 до 17%, а содержание MnO — от 3 до 15%, чистых соединений Fe(Nb, Ta)₂O₆ и Mn(Nb, Ta)₂O₆ в природе не существует, всегда в них наблюдается некоторое количество MnO и FeO соответственно.

3. При изменении содержания Ta_2O_5 от 40—50% количество FeO в минералах группы колумбита-танталита всегда соответствует количеству MnO , ни железистых, ни марганцовых разностей здесь не существует; состав минералов при этом содержании весьма постоянный. Это дает нам основание предполагать, что при указанном содержании Ta_2O_5 существует какое-то соединение типа $FeMnTa_2Nb_2O_{12}$ или, может быть, $FeMn(Ta, Nb)_4O_{12}$.

4. В танталитах, содержащих Ta_2O_5 свыше 50%, растворимость MnO в соединении $Fe(Ta, Nb)_2O_6$ и растворимость FeO в соединении $Mn(Ta, Nb)_2O_6$ также неполная, при этом с увеличением содержания Ta_2O_5 растворимость эта падает и при 70% Ta_2O_5 совсем исчезает, так что в природе существуют крайние члены — либо ферротанталиты ($FeTa_2O_6$), либо мангантанталиты ($MnTa_2O_6$), исключения весьма редки.

Таким образом, по мере увеличения в колумбитах содержания Ta_2O_5 характер самих соединений меняется по схеме:



В состав исследуемых минералов, помимо основных четырех компонентов, почти всегда входят примеси: SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 , а также CaO , MgO , CuO , Se_2O_3 , Y_2O_3 и TR_2O_3 .

Наиболее интересной примесью в минералах группы колумбита-танталита является SnO_2 , содержание которой может достигать до 9%, причем наблюдается следующая закономерность:

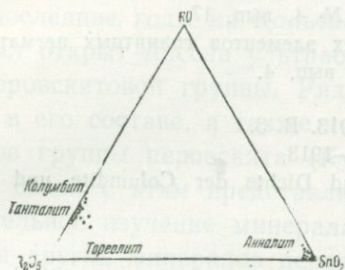
1) В колумбитах содержание SnO_2 колеблется от 0.3 до 1%, редко снижаясь до 0.2%.

2) В колумбит-танталитах содержание SnO_2 меньше, обычно от нуля до 0.4%, редко до 0.8% (месторождения Bodenmais в Баварии, Haddam в США). Для разностей с содержанием FeO , равным MnO , содержание SnO_2 не выходит из пределов 0.1—0.3%.

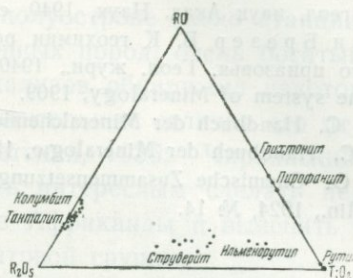
3) В танталитах содержание SnO_2 более высокое, обычно около 1%, а в отдельных случаях до 8—9%. Максимальное количество SnO_2 фиксировано в танталитах следующих месторождений: Западная Австралия — 8—9% SnO_2 ; Швеция (Brodbo) — 6.1% SnO_2 ; США, штат Alabama — 5.4% SnO_2 .

Поскольку касситериты пегматитовых месторождений обычно содержат в своем составе $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ в пределах от 1 до 4%, в ли-

температуре давно уже дискутируется вопрос, существует ли между колумбитом и касситеритом один сплошной ряд или же имеются разрывы смесимости (Фиолетова, 1940). Для выявления этого нами была построена диаграмма системы: $R_2O_5 - RO - SnO_2$ (фиг. 5), из которой видно, что между колумбитом и касситеритом никаких переходов нет. Своеобразный анализ колумбита из месторождения Кырк-Булак



Фиг. 5. Система $R_2O_5 - RO - SnO_2$



Фиг. 6. Система $R_2O_5 - RO - TiO_2$

с содержанием $SnO_2 = 36.3\%$ не характерен, так как, по данным М. Ф. Стрелкина, он обнаруживает под микроскопом сростание колумбита и касситерита. Вообще нужно отметить, что исследование под микроскопом касситеритов большинства пегматитовых месторождений (в частности, месторождения Калбинского хребта — В. Бай-Мурзинского, Ак-Кезени и др.) показывает наличие в них небольших неправильных включений колумбита, которые образовались скорее всего при распаде твердых растворов.

С этой точки зрения нуждается в проверке минерал айналит (касситерит, содержащий до 9% $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$).

Несколько особняком стоит минерал тореолит ($SnO_2 \cdot Ta_2O_5$), расположенный на диаграмме $R_2O_5 - RO - SnO_2$ вдали от ряда колумбит — касситерит.

Некоторые анализы оловосодержащих танталитов располагаются на диаграмме таким образом, что можно ожидать наличия переходов от танталита к тореолиту.

Второй характерной примесью в колумбитах и танталитах является TiO_2 . Диаграмма $R_2O_5 - RO - TiO_2$ (фиг. 6) показывает наличие здесь промежуточных соединений на линии колумбит — рутил. Такими соединениями являются минералы струверит и ильменорутил. Однако и в данном случае вряд ли можно говорить о наличии сплошного ряда колумбит — рутил. Более вероятны здесь переходы от ильменорутила к ильмениту, тем более, что эти два минерала часто встречаются совместно, образуя структуры распада и прорастания (Селянкино, гора Лохматая — Ильменские горы).

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов Ф. И. Микроскопическое изучение некоторых «черных» минералов в отраженном свете. Мин. сырье, 1937, № 10/11.
- Искуль Е. В. и Курбатов С. С. О колумбитах из пегматитовой жилы Алтынтау. Тр. Ленингр. общ. ест., 1935, 14, вып. 2.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, 1940, т. 1.
- Фнолетова А. Ф. Тантало-ниобаты северного склона Туркестанского хребта. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук, 1940, сер. № 4, вып. 17.
- Юрк Ю. и Брезер В. К геохимии редких элементов гранитных пегматитов Западного Приазовья. Геол. журн., 1940, 6, вып. 4.
- Дана. The system of Mineralogy, 1909.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 1913. В. 3.
- Hintze S. Handbuch der Mineralogie, 1893—1913.
- Mügge O. Chemische Zusammensetzung und Dichte der Columbite und Tantalite. Cbl. Min., 1924, № 14.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ПЕРОВСКИТА

Э. М. Бонштедт-Куплетская

За последние годы на Кольском полуострове около станции Африканда был открыт массив ультраосновных пород, очень богатый минералом перовскитовой группы. Ряд анализов обнаружил некоторые колебания в его составе, а также незначительные отличия его от других минералов группы перовскита (Куплетский, 1936; Чирвинский и др., 1939). В связи с этим представлялось интересным сделать некоторое дополнительное изучение минерала из Африканды и выяснить его место среди других минералов перовскитовой группы.

I. Дебайграммы минерала из Африканды, развитого в виде кубов и в виде октаэдров, идентичны, и размеры элементарной ячейки в обоих случаях вычислены $a_0 = 3.795 \text{ \AA}$. Для сравнения укажем, что для уральского перовскита из Перовскитовой копи (оригинал анализа Нестеровой см. табл. 1 на стр. 48) получено $a_0 = 3.793 \text{ \AA}$, а для перовскита из Рудной копи Шишимских гор, не содержащего редких земель,— 3.797 \AA ; как видно, почти полное тождество.

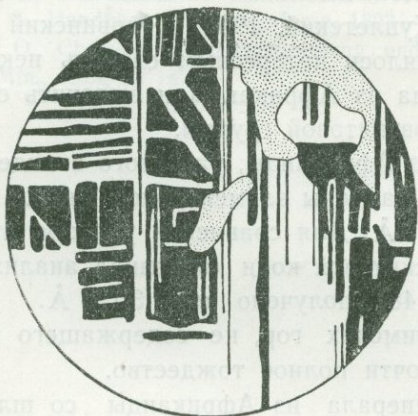
При сравнении шлифов минерала из Африканды со шлифами уральского перовскита общее впечатление сводится к тому, что в кольских картина двойникования менее сложная, двойниковые образования значительно мельче. Беггильд (Böggild, 1912) отмечал, что у перовскита из Церматта и из Арканзаса тоже более мелкое двойниковое сложение, чем у уральского. В свою очередь, мелкозернистый породообразующий перовскит Африканды имеет как будто более простое двойниковое сложение, чем крупные кристаллы knobita того же месторождения. По указанию В. С. Мясникова такое же усложнение двойникового строения от мелких зерен к крупным кристаллам наблюдается и у уральского перовскита.

Наблюдавшиеся мною на кольском минерале двойники сводятся к следующим трем законам, отмеченным Беггильдом и для уральского перовскита¹.

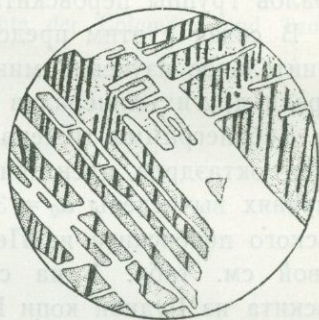
1. Двойники по псевдокубу [или по (110) ромбической установки]. Двойниковый шов их обычно параллелен граням псевдокуба. Двойники

¹ Напомним, что перовскит является псевдокубическим минералом, и в ромбической установке грани псевдокуба получают значение призм (110) и базопинакоида (001), грани псевдооктаэдра являются (011) и (101), а грани псевдододекаэдра имеют индексы (100), (010) и (111). Nm совпадает с вертикальной осью, плоскость NgNp || (001) оптические оси близки к перпендикулярам к граням (110), т. е. псевдокубов.

этого типа ясно обнаруживаются лишь при вставлении гипсовой пластинки, так как Nm обоих неделимых совпадают или почти совпадают, а Ng и Np обмениваются местами. На федоровском столике оба индивидуума устанавливаются совместно, на плоском столике тоже обычно гаснут одновременно, и лишь изредка удается подметить косое затемнение по отношению к двойниковому шву, достигающее до 3° для каждого неделимого. В разрезах по псевдокубу затемнение в этих двойниках параллельно (или почти параллельно) двойниковому шву или же диагонально. Двойники эти обычно представляют собой тонкое двойникование в одном направлении (фиг. 1). В разрезах $\parallel (001)$ наблюдается



Фиг. 1. Двойник по 110, заметный лишь при вдвижении гипсовой пластинки. Кнопит Африканды. Шлиф (№ 39) по грани псевдокуба. Пунктиром отмечены включения других минералов



Фиг. 2. Двойники кнопита Африканды в шлифе по грани псевдооктаэдра (№ 41)

Белые участки и оттененные пунктиром составляют двойники по [111], пунктирные и черные участки слюянированы по (110). Белые участки, в свою очередь, представляют двойниковые образования по (110) и состоят из взаимно перпендикулярных тонких полос (не изображенных на рисунке), ориентированных \parallel и \perp черным полосам

часто перекрещивающееся под углом 90° двойникование по двум граням псевдокуба [по (110) и по $(\bar{1}\bar{1}0)$ ромбической установки]. В протравленных полировках эти двойники не отличимы от двойников по (111).

2. Двойники по [111] ромбической установки так же распространены, как двойники по (110). При этом нередко, как это указано на фиг. 2, каждый из неделимых, сдвойникованных по [111], в свою очередь является двойником по (110). Двойники по [111] носят характер полисинтетических двойников, отчетливо выступающих в скрещенных направлениях, развитых в виде более широких полос, чем двойники по (110). В разрезах по псевдокубу двойники по [111] характеризуются очень низким двупреломлением одного неделимого и сравнительно высоким у другого¹, плоскостью срастания, параллельной или почти параллельной

¹ Теоретически в разрезах по псевдокубу возможно двойниковое срастание по [111], когда оба неделимых почти перпендикулярны оси и имеют низкое двупреломление, но практически в этих случаях двойники незаметны.

псевдокубу (отклонение до 8°). Двойниковая ось перпендикулярна двойниковой плоскости, в отличие от описываемых ниже двойников по (112), когда двойниковая ось лежит в двойниковой плоскости.

3. Наконец, у кнопита Африканды наблюдаются еще редкие двойники по (112) — третьему закону Беггильда, в виде отдельных удлиненных, взаимно параллельных включений. Иногда имеются две системы двойников по (112), взаимно пересекающихся под углом 60° . В уральском перовските двойники по (112) играют, повидимому, значительно большую роль, чем в кнопите Африканды.

Для перовскита в литературе дается $2V = 90^\circ$. Однако ряд определений на федоровском столике, хотя бы и по одной оси, с несомненностью указывает, что $2V$ меньше 90° как у уральского перовскита, так и у перовскита и кнопита Африканды, и составляет $+70-75^\circ$. Это подтверждается и тем, что двупреломление $N_g - N_m$ больше, чем $N_p - N_r$; последнее приближается к нулю.

В полировках перовскит и кнопит серый, светлее чем магнетит. Поляризует очень слабо, местами еле заметно. Характеризуется сильными внутренними рефlekсами буровато-красноватых тонов. При иммерсии становится несколько более темным. Отражательная способность кнопита Африканды, измеренная с помощью фотоэлемента по Орселю, равна для красного цвета 18.8% , для желтого 19% , для зеленого 16.6% .

Обычно употребляемые в минераграфической практике реактивы, даже концентрированная HCl и царская водка, на перовскит не действуют. Зато чрезвычайно характерно действие плавиковой кислоты: уже через несколько секунд выступает двойниковое строение минерала (фиг. 3 и 4). Это травление HF является верным диагностическим признаком перовскитовых минералов и должно всегда применяться для их определения.

Двойниковые образования в полировках после травления выступают значительно более четко, чем в прозрачных шлифах, как это видно из прилагаемых иллюстраций.

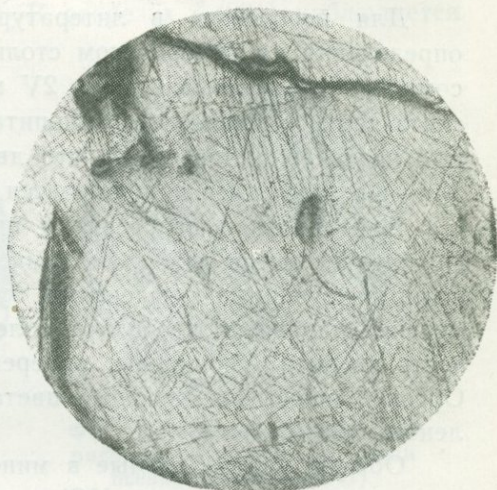
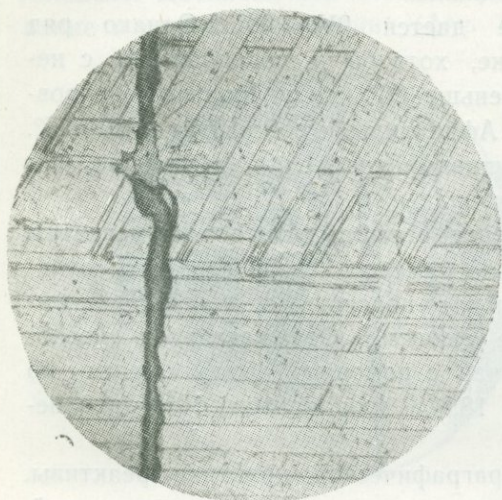
II. Все данные и литература по минералам группы перовскита сведены в работе автора 1935 г. Напомним здесь, что помимо собственно перовскита, сложенного CaO и TiO_2 с незначительной примесью железа, к группе перовскита относятся дизаналит из Кайзерштуля и из Магнет-Кев Арканзаса, отличающийся значительным содержанием Nb и повышенным количеством Fe и редких земель, и кнопит из Швеции и Канады, в котором Nb не обнаружен, но содержатся редкие земли. Размеры элементарной ячейки, оптические свойства и удельные веса всех трех минералов близки и показывают принадлежность их к одной группе.

К группе перовскита по исследованию Гертнера (Gaertner, 1930) относится и лопарит. Лопарит отличается более высоким содержанием

редких земель, ниобия и натрия, в связи с чем наблюдается более резкое отличие его от перовскита.

Наличие ниобия, на ряду с редкими землями, не позволяет отождествлять минерал из Африканды с кнопитом, незначительное содержание ниобия отличает его от дизиналита, а наличие редких земель — от перовскита.

По еще не опубликованным данным В. С. Мясникова, в классическом, всем нам хорошо знакомом, уральском перовските содержание



Фиг. 3. Грань псевдооктаэдра кнопита Африканды после травления Нр. Увел. 150.

Фиг. 4. Грань псевдокуба уральского перовскита после травления Нр. Увел. 45.

редких земель доходит до 1.5%, при следах ниобия. Нет редких земель лишь в позднем перовските из Рудной копи Шишимских гор, образующем щетки мелких кристаллов на стенках трещин титаномангнетитовой жилы.

Как известно, анализы минералов группы перовскита очень сложны, поэтому, естественно, возникает вопрос, нет ли неточностей в ранее опубликованных анализах.

Для проверки содержания TR и Nb в перовскитовых минералах иностранных месторождений мною были получены из Минералогического музея Академии Наук СССР от В. И. Крыжановского маленькие кусочки перовскита из Пфичталя в Тироле и кнопита из Лангерсхолмен в Альпе, которые были переданы для рентгенохимического анализа И. Б. Боровскому и М. А. Блохину.

В тирольском перовските ни редкие земли, ни ниобий не обнаружены, в шведском же кнопите, вопреки данным Холмквиста, обнаружено Nb около 2%, Ta ~ 0.4%, Sr ~ 0.05%, V ~ 0.05%, и наличие La, Ce, Pr и Nd.

Таким образом, при условии наличия редких земель в типичном перовските проводить различие между перовскитом и кнопитом по отсутствию или содержанию редких земель нельзя. Наличие в шведском кнопите Nb и Ta скрадывает химическое различие между минералом из Альне и минералом из Африканды, особенно тем кольским минералом, который наиболее богат редкими землями.

Где же проводить границу между перовскитом и кнопитом и надо ли вообще различать оба эти минерала? Как мы видели, мы имеем, с одной стороны, чистый, не содержащий редких земель, перовскит на Урале и в Тироле, с другой стороны, — наиболее распространенный на Урале перовскит с содержанием до 1.5% редких земель, канадский с 2.3%, шведский, примерно, с 5.5% и, наконец, минерал из Африканды с различным содержанием редких земель: в пороодообразующем, мелкозернистом — немногим более 2%, в минерале, выделившемся в виде более крупных кристаллов в жилах, — от 4 до 7%.

Пересчет анализов позволяет рассматривать минералы группы перовскита как изоморфные смеси нескольких молекул, а именно: $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{NbO}_6$.

Соединение CaTiO_3 было получено искусственно Холмквистом, затем Цедлицом и др. Удельный вес 3.95, $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$.

NaNbO_3 искусственно получена Холмквистом, удельный вес 4.5, $a_0 = 3.89 \text{ \AA}$.

Холмквист в свое время получил искусственно «Na-Ca-Fe-дизаналит», со свойствами перовскита, с удельным весом 4.53. По Цедлицу, a_0 этого соединения 7.768 \AA (т. е. 3.884×2). Холмквист выводит сложную формулу: $16\text{NaNbO}_3 + 8\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, однако пересчет данных его анализа показывает, что состав близко отвечает смеси $1\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 + 1\text{Ca}_2(\text{Nb}, \text{Fe})_2\text{O}_6$. Поэтому есть основание предположить в составе перовскитовых минералов молекулу $\text{Ca}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{NbO}_6$ (замещение двух атомов 4-валентного Ti атомами 3-валентного Fe и 5-валентного Nb).

$\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$. Эту молекулу И. Д. Борнеман-Старынкевич (неопубликованная рукопись) предполагает в составе лопарита на ряду с $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$. Мною была предпринята попытка получить искусственно эту натрий-цериево-титановую молекулу. В соответствии с примерным составом формулы, равные количества Ce_2O_3 и TiO_2 порознь сплавлялись с избытком соды в пламени паяльной лампы; сплав Ce_2O_3 с Na_2CO_3 остужался, измельчался в ступке, и порошок его понемногу подсыпался в тигель с расплавленной TiO_2 , после чего смесь выдерживалась около получаса в пламени паяльной лампы. После растворения сплава в холодной воде получался буроватый порошок неоднородного состава с многочисленными мельчайшими кубиками. Выделенная жидкостью Клеричи тяжелая фракция преимущественно состояла из этих кубиков, слабо двупреломляющих, различных лишь

под микроскопом. Дебайеграмма показала с одной стороны линии чистой Ce_2O_3 , с другой стороны — линии, отвечающие перовскиту, откуда вычислено $a_0 = 3.76 \text{ \AA}$. Малое количество полученного вещества не позволило сделать его анализ и определить удельный вес.

Пересчет анализов минералов группы перовскита на атомные количества и расчет их на вышеуказанные молекулы в общем дает удовлетворительные результаты для перовскитов и кнопитов разных месторождений (табл. 1).

Таблица 1
Состав перовскита и кнопита, выраженный в атомных количествах

	1	2	3	4	5	6
	Урал	Канада	Африканда			Швеция
Ti	0.7123	0.6919	0.7089	0.6816	0.6574	(0.6600)
Nb, Ta	—	—	0.0048	0.0060	0.0082	(0.0090)
Ce	0.0074	0.0146	0.0134	0.0294	0.434	0.0271
Ca, Sr, Fe'', Mn	0.7026	0.6413	0.6675	0.6626	0.6231	0.6596
Na, K	—	0.0162	0.0158	0.0186	0.0258	0.0302
Fe'''	0.0122	0.0362	0.0202	0.0148	0.0206	—
Si	0.0140	0.0367	0.0020	0.0143	0.0103	—
Al	0.0138	0.0135	0.0156	0.0082	0.0092	—
<hr/>						
$\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$	3 487	3 313	3 410	3 164	2 853	3 025
$\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$	74	146	134	244	434	271
$\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$	—	—	46	60	82	90

1. Перовскитовая копь. Не опубликованный анализ Ю. С. Нестеровой, 1939 г. SiO_2 — 0.84%, TiO_2 — 57.18%, Nb_2O_5 — следы, $(\text{Ce})_2\text{O}_3$ — 1.28%, Al_2O_3 — 0.70%, Fe_2O_3 — 0.98%, FeO — 0.17%, MnO — 0.03%, MgO — 0.38%, CaO — 38.82%. Сумма — 100.38; уд. вес 4.04; $a_0 = 3.793 \text{ \AA}$.

2. Канада. Анализ Elsworth a. Walker. Sum. Rep. Geol. Surv. Canada, 1926, pt. A, 230a.

3. Африканда. Мелкозернистый. Анализ Т. А. Буровой (Чирвинский и др., стр. 64, анализ IV).

4. Африканда. Октаэдрический. Анализ Тереховко. Удельный вес 4.13 (Чирвинский, стр. 64, анализ II); $a_0 = 3.795 \text{ \AA}$.

5. Африканда. Кубический. Анализ Мелентьева (Чирвинский и др., стр. 64, анализ III). Уд. вес. 4.17; $a_0 = 3.795 \text{ \AA}$.

6. Швеция. Альне. Среднее из двух анализов Холмквиста кубического кнопита из Лангерсхолмен (Holmquist. Geol. För. Förh., 1894, 16, 73—95), с поправкой на содержание Nb и Ta по данным Боровского. Уд. вес. 4.25.

Сначала по Ce вычислялась молекула $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$, остаток Ti связывался с Ca и незначительным количеством Sr, Mg, Mn и Fe'' в молекулу $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$. Остаток Ca связывался с Nb и Fe''' в молекулу $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$. Незначительные количества Al и Si, входящие в состав минерала, не учитывались при расчетах.

В табл. 2 содержание отдельных молекул дано в процентах.

Расчеты анализов минералов группы перовскита

Элементарные молекулы	Перовскит			Кюпит			Диза- налит	Л о п а р и т						
	1	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11	12	13
$\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$	97.9	95.8	94.9	91.2	84.7	89.3	60—70	21.2	20.8	20.7	21.4	17.8	16.6	11.5
$\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$	2.1	4.2	3.7	7.0	12.9	8.0	6—7	65.5	65.3	67.1	66.4	71.2	68.7	74.0
$\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$	—	—	1.3	1.7	2,4	2.7	30—35	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$	—	—	—	—	—	—	—	13.4	12.9	12,2	12.2	11.0	14.7	14.5

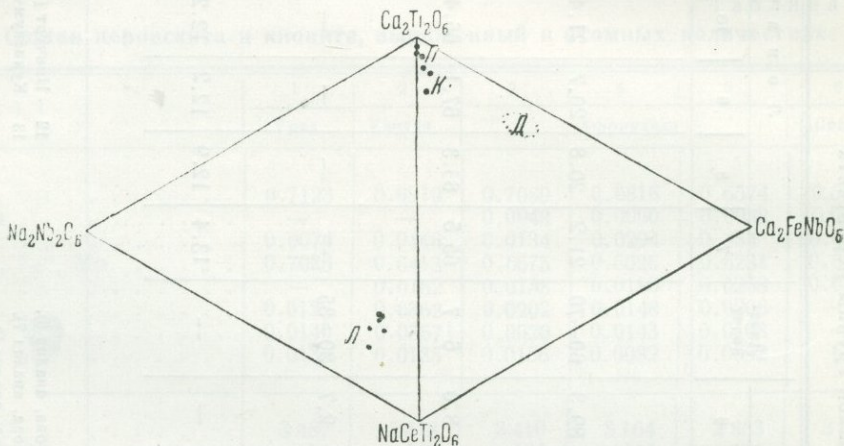
1—6 — согласно табл. 1,
7 — Вавнбед (Быкова, 1941, анализ 1),
8 — Нинчурт (Быкова, анализ 4),

9 — Вавнбед (Быкова, анализ 6),
10 — Аллуйв (Быкова, анализ 7),
11 — Энгпор (Быкова, анализ 9),

12 — Нинчурт (Бурова),
13 — Кукисвумчорр (Бурова).

Как видно, мы имеем ряд от перовскита, не содержащего редких земель¹, до минерала с содержанием 84% $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$. Удельный вес минерала соответственно возрастает от 3.9 до 4.2. Изменений в показателе преломления и размере ячейки уловить не удастся, так как, повидимому, изменения эти незначительны и не выходят за пределы ошибок методов определения.

По существу говоря, надо было бы оставить название перовскит только за перовскитом, не содержащим редких земель, пови-



Фиг. 5. Соотношения минералов группы перовскита
П — перовскит, К — кнопит, Д — дизаналит, Л — лопарит

димому, очень редким минералом, а весь редкоземельный перовскит называть кнопитом. Однако в таком случае пришлось бы называть кнопитом почти весь перовскит и, в частности, классический перовскит из уральских копей, что, конечно, не вошло бы в обиход. Легче было бы отказаться от названия кнопит; но все же думается, правильнее оттенить названием кнопит более высокое содержание редкоземельной молекулы в минерале и относить: к перовскиту — минерал с содержанием $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ от 100 до 95%, к кнопиту — от 94 до 85%. Перовскитом являются уральские перовскиты, породообразующие перовскиты Африканды, минерал из Канады и др.; к кнопиту относится жильный минерал Африканды и кнопит Швеции.

Анализы дизаналита показывают большие расхождения, и состав его еще не может считаться достоверно установленным. Характерно в нем повышенное содержание железа и ниобия, поэтому его нельзя рассматривать, как это делает Захариасен, как изоморфную смесь CaTiO_3 и NaNbO_3 , а несомненна связь Fe и Nb, и надо предполагать в его составе группу $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$. Анализы лопарита, как установила

¹ Полного химического анализа его, к сожалению, нет.

И. Д. Борнеман-Старынкевич, удовлетворительно рассчитываются на молекулы $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ и $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. Ряд новых анализов, опубликованных В. С. Быковой, показал некоторые колебания в составе лопарита, причем с уменьшением Nb увеличивается содержание титана и редких земель, что прекрасно выражается при пересчетах. Второстепенные элементы, входящие в состав лопарита, И. Д. Борнеман-Старынкевич рассчитывает на молекулы $\text{Ca}_2\text{Th}_2\text{O}_6$, $\text{Fe}^{III}_2\text{Fe}^{IV}_2\text{O}_6$, которые совместно с Al и Si, однако, составляют меньше 20%, поэтому в табл. 2 они не учтены.

То, что Nb в случае лопарита связан с Na, а в других минералах перовскитовой группы с Ca, вполне объясняется условиями их образования: повышенной ролью Na в Ловозерском массиве и доминирующей ролью кальция во всех других месторождениях, где перовскит образуется или на контакте с известняками, или в породах, обогащенных кальциевыми минералами (мелилитом, меланитом и др.).

Соотношения минералов перовскитовой группы иллюстрирует диаграмма фиг. 5, составленная на основе табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт Э. М. Перовскит. Минералогия Союза, 1935, вып. 5, 1—34.
Быкова В. С. Химический состав ловозерского лопарита и метод его анализа. Доклады Акад. Наук, 1941, 33, № 2, 134—138.
Куплетский Б. М. Кнопит в породах основной магмы. Изв. Акад. Наук, 1936, 105—109.
Чирвинский П. Н., Афанасьев М. С. и Ушакова З. Г. Массив ультраосновных пород у ст. Африканда. Тр. Кольск. базы Акад. Наук, 1939, вып. 5, 31—70.
Böggild O. V. Kristallform u. Zwillingsbildungen des Kryoliths, des Perowskits u. des Boracits. Zs. Krist., 1912, 50, 349—429.
Caertner H. P. Die Kristallstrukturen von Loparit u. Pyrochlor. N. Jb. Min., 1930, Abt. A, 61, I, 1—30.
Holmquist P. J. Synthetische Studien über die Perowskit u. Pyrochlorminerale. Bull. Geol. Inst. Upsala, 1896—1897, 3, 181—268.
Zedlitz O. Der Perowskit, N. Jb. Min., 1939, Abt. A, 75 II, 245—294.

ИЗОМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ПО ДАННЫМ НАБЛЮДЕНИЯ ТЕОРИИ И ОПЫТА

Д. П. Григорьев

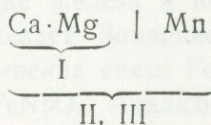
1. Соединения магния и кальция в земной коре играют весьма существенную роль: метасиликаты этих двух элементов — амфиболы и пироксены — слагают, по Ф. В. Кларку (1924), на 16.8% изверженные горные породы (по весу) — те образования, которые сами составляют 95% вещества земной коры; по распространению соединения магния и кальция уступают первые места только полевым шпатам и кварцу.

В соответствии со сказанным, взаимоотношения магниезальных и кальциевых молекул — наличие или отсутствие изоморфизма в их совместных соединениях — должны сильно сказываться на химизме природных минерагенетических процессов. Поэтому указанный вопрос постоянно привлекает серьезное внимание исследователей и в литературе о взаимоотношениях соединений магния и кальция имеется довольно много данных. Несмотря на это, в настоящее время вопрос все еще оказывается далеким от полного разрешения. В предлагаемой статье я имею целью проанализировать современное состояние рассматриваемого вопроса и дать определенные выводы на основании приводимых ниже, полученных мною и имеющихся в литературе, новых фактических данных.

В изучении поставленного для анализа вопроса можно выделить три периода, характеризующиеся особыми подходами к разрешению проблемы: первый — накопления и обобщения результатов наблюдений, второй — теоретического рассмотрения и третий (оформленный настоящей статьей) — опытного изучения.

2. Результаты большого количества наблюдений по вопросу об изоморфизме соединений магния и кальция в минеральном мире удобно рассмотреть по сводке В. И. Вернадского (1910) — его замечательной речи о парагенезисе химических элементов в земной коре, в некотором отношении и сейчас еще стоящей впереди науки сегодняшнего дня (Григорьев, 1944).

Среди намеченных В. И. Вернадским изоморфных рядов, элементы магний и кальций совместно находятся в тринадцатом ряду. Этот ряд дан им в следующем виде:



Римскими цифрами обозначены термодинамические области земной коры: I — кора выветривания (низкая температура и низкое дав-

ление), II — область метаморфизации (высокое давление и не очень высокая температура), III — область магматизации (высокая температура и высокое давление).

Из этого ряда видно, что наблюдения природы позволяют установить существование изоморфизма соединений магния и кальция¹ в таких условиях земной коры, где температура и давление относительно высоки. Изоморфные замещения в условиях низких температур и давлений являются, по В. И. Вернадскому, в какой-то мере недостаточно выясненными².

3. Теоретическое освещение вопроса об изоморфизме относится к 1926 г. — времени создания уточненного закона Г. Гримма — В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1926). Этот закон гласит: «Изоморфная смесимость при температурах, лежащих не очень близко к температурам плавления, в значительной степени проявляется в том случае, если радиусы соответственных структурных единиц отличаются один от другого приблизительно не более чем на 15% (в процентах от меньшего радиуса)». Упоминаемые в приведенной формулировке структурные единицы в ионных решетках представлены ионами тех или иных элементов. Эмпирические и теоретические значения ионных радиусов недавно полностью сведены в таблицах А. Е. Ферсмана (1934).

Для рассматриваемых элементов — магния и кальция — в этих таблицах приводятся следующие значения ионных радиусов (при одинаковой координации 6):

$$\text{Mg}^{2+} = 0.78 \text{ \AA}, \quad \text{Ca}^{2+} = 1.06 \text{ \AA}.$$

Разница в радиусах ионов магния и кальция равна, следовательно, 36%. Она более чем в два раза превосходит различие, допускаемое для изоморфных элементов кристаллохимической теорией. В соответствии с таким результатом теория заставляет делать вывод, что изоморфизм соединений магния и кальция невозможен.

Такая точка зрения наиболее яркое выражение находит в общеизвестных многочисленных работах Ф. Махачки. В предложенных им типовых обозначениях кристаллохимических формул силикатов магний и кальций отнесены к разным группам ионов, не замещающим друг друга; Mg^{2+} к группе Y, т. е. к ионам с радиусами от 0.57 до 0.9 Å, а Ca^{2+} — к группе X, т. е. к ионам с радиусами от 0.9 до 1.1 Å. Такая же точка зрения принята и многими другими исследователями: она проводится во всех новейших сводных справочных изданиях (Щербина, 1937 и пр.), а также и в некоторых учебных руководствах (Щербина, 1939).

¹ Я не рассматриваю роли марганца.

² Ряд указаний на изоморфизм соединений магния и кальция в условиях гипергенеза имеется, например, у А. Е. Ферсмана (1913, 1, 2).

В современной кристаллохимии при последовательном применении закона Г. Гримма — В. М. Гольдшмидта изоморфизм соединений кальция и магния иногда даже не обсуждается, он считается как бы запрещенным (Ферсман, 1934, ср., однако, Ферсман, 1939).

4. Опытное разрешение вопроса об изоморфизме соединений магния и кальция мне, в первую очередь, пришлось найти в 1940 г. при синтезах магнезиально-кальциевых амфиболов¹. Эти амфиболы получены в трех сериях опытов.

Первая серия опытов производилась с расплавами шихты состава $2\text{CaF}_2 + 5\text{MgO} + 8\text{SiO}_2$. Такой состав отвечает фтортремолиту. Ранее мною было показано, что при плавлении подобной смеси в сплаве получается не тремолит, а главным образом смесь двух минералов — магнезиального пироксена и существенно кальциевого амфибола, плюс небольшое количество кристобалита порядка 4—5% по весу (Григорьев, 1940). При этом ранее выделяющийся пироксен и более поздний амфибол находятся в реакционных отношениях. В описываемой серии опытов путем изменения скорости охлаждения осуществлялись разные стадии реакции: пироксен + расплав → амфибол. В результате возникали амфиболы с разным содержанием магния и кальция (сплавы I и III).

Вторая серия опытов производилась с расплавами шихты иного, но близкого состава: $\text{CaF}_2 + \text{MgO} + 2\text{SiO}_2$ (сплав II). Их описание уже опубликовано (Grigoriev и Isküll, 1936). В этих сплавах имела место аналогичная реакция, но второстепенным продуктом реакций был не кристобалит, а флюорит.

Третья серия опытов заключалась в получении амфибола из расплава пироксена-диопсида путем его плавления с фтористой добавкой (50% NH_4F). Ее результаты также уже кратко опубликованы (Григорьев и Гурецкая, 1939; Григорьев и Дубинина, 1940). Здесь был получен амфибол без пироксена, но с большим количеством флюорита (сплав IV).

Краткое описание опытов таково. Все смеси плавилась в криптоловых печах, в угольных тиглях.

Опыт I. Сплавление при $t = 1400^\circ$. После расплавления шихты печь медленно охлаждалась до $t = 1000^\circ$ со скоростью 2° в минуту. Затем печь выключалась. Состав сплава в объемных процентах: амфибола — 42.2%, клиноэнстатита — 53.8%, кристобалита — 4.0%.

Опыт II. Сплавление при $t = 1300^\circ$. Выдержка при этой температуре 20 минут. Затем печь выключалась. Состав сплава в объемных процентах: амфибола — 95.7%, энстатита — 3.7%, флюорита — 0.6%.

Опыт III. Сплавление при $t = 1400^\circ$. Затем последовательные выдержки по 30 минут при температурах: 1350, 1300, 1200 и 1100°.

¹ В тезисной форме об этом сказано в брошюре: Григорьев, 1942.

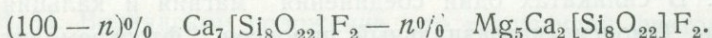
Далее печь выключалась. Состав сплава в объемных процентах: амфибола 47.5%, энстатита — 48.3%, кристобалита — 4.2%.

Опыт IV. Сплавление при $t = 1450^\circ$. Далее печь выключалась. Состав сплава: амфибола — 85.0%, флюорита — 15.0%.

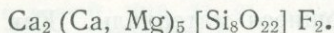
Химический состав синтезированных амфиболов определялся путем расчета. Результаты приводятся здесь в виде ряда формул. Для последующих сопоставлений выписываемый ряд начинается и заканчивается формулами чистых компонентов — миналов кальциевого амфибола и тремолита¹ (по выражению Г. Л. Оллинга, 1941), на которые и рассчитаны формулы амфиболов:

Кальциевый амфибол	100.0 $\text{Ca}_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2$	
Магнезиально-кальциевые амфиболы	$\left\{ \begin{array}{l} 81.9 \text{ Ca}_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2; \\ 49.5 \text{ Ca}_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2; \\ 36.7 \text{ Ca}_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2; \\ 15.0 \text{ Ca}_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2; \end{array} \right.$	18.1 $\text{Mg}_5\text{Ca}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2 \text{ I}$
		50.5 $\text{Mg}_5\text{Ca}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2 \text{ II}$
		63.3 $\text{Mg}_5\text{Ca}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2 \text{ III}$
		85.0 $\text{Mg}_5\text{Ca}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2 \text{ IV}$
Тремолит		100.0 $\text{Mg}_5\text{Ca}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] \text{F}_2 \text{ V}$

Этот ряд химических соединений свидетельствует о существовании серии твердых растворов кальциевого амфибола и тремолита общей формулы:



Если переменный состав синтезированных амфиболов изобразить не в виде двух молекул кальциевого и кальциево-магнезиального амфиболов, а как единое соединение, то получается следующая общая формула:



Последняя формула показывает реально существующий, опытным путем воспроизведенный, изоморфизм соединений магния и кальция.

Получив такой результат, я обратился к экспериментальным данным других исследователей и нашел:

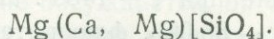
Система Mg — Ca. Результаты исследований этой системы критически сведены в известном справочнике М. Хансена (1941). Есть одно соединение — Ca_3Mg_5 . Изоморфизма нет.

Система MgO — CaO. Эта система и все последующие рассматриваются по работе Дж. В. Фергусона и Г. Э. Мервина (Ferguson and Merwin, 1919). Изоморфизма нет.

Система $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ — $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$. Есть двойное соединение $\text{MgCa}[\text{SiO}_4]$. Монтичеллит растворяет до 10% форстеритовых молекул.

¹ О синтезах этих минералов см. Григорьев, 1939, 1940.

Следовательно, существует ограниченный изоморфизм. Общая формула изоморфного соединения:



Система $\text{MgCa}_2[\text{Si}_2\text{O}_7] - \text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Изоморфизма нет.

Система $\text{MgCa}_2[\text{Si}_2\text{O}_7] - \text{Ca}[\text{SiO}_3]$. Модификация $\alpha = \text{Ca}[\text{SiO}_3]$ — псевдоволластонит растворяет до 23% окерманитового соединения, модификация $\beta = \text{Ca}[\text{SiO}_3]$ — волластонит — до 60%. Имеется неполный изоморфизм.

Система $\text{Mg}[\text{SiO}_3] - \text{Ca}[\text{SiO}_3]$. Есть двойное соединение $\text{MgCa}[\text{SiO}_3]_2$. Магнезиальный пироксен и диопсид взаимно растворимы, т. е. образуют полную серию изоморфных соединений состава $\text{Mg}(\text{Mg}, \text{Ca})[\text{SiO}_3]_2$. Кальциевый пироксен растворяет до 23% молекул двойного соединения, давая кристаллы с общей формулой $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Ca}[\text{SiO}_3]_2$. Здесь существует ограниченный изоморфизм.

Цитированные опытные данные позволяют сделать ряд выводов об изоморфизме соединений магния и кальция.

Изоморфизм магния и кальция существует, но он не универсален (как, повидимому, и у всех других элементов). Изоморфизм зависит от типа химических соединений. У элементов и окислов он не обнаруживается. В силикатах одни соединения магния и кальция вполне изоморфны (диопсид-магнезиальный пироксен, фтортремолит-кальциевый амфибол), другие показывают ограниченный изоморфизм в разной степени (монтчеллит — форстерит, окерманит — кальциевые пироксены, диопсид — кальциевые пироксены), третьи — силикаты магния и кальция — изоморфизма не проявляют.

Таковы точные данные опыта.

5. Суммируем имеющиеся материалы. Как видно из изложенного, в начале нашего столетия вопрос об изоморфизме соединений магния и кальция получил положительное разрешение. Возникшая позднее кристаллохимическая теория перевела вопрос на ложный путь, объявив «недействительным» реально существующий изоморфизм соединений этих двух элементов. По этой причине как старые, так и вновь накопившиеся фактические данные¹ по изоморфизму соединений магния и кальция были затемнены и не получили верной интерпретации. Только новейшие опыты снова натолкнули мысль на правильное решение вопроса и с исчерпывающей точностью позволили констатировать наличие изоморфных отношений ряда соединений магния и кальция.

¹ Смесьность в минералах молекул с магнием и кальцием по новейшим работам существует в пироксенах, амфиболах, гранатах и других минералах [Оллинг, 1941 (сводки); Winchell, 1937; Ефремов, 1938 (амфиболы); Косой, 1940 (гранаты) и др.].

В итоге, основываясь на опыте и наблюдении, уже не в первый раз приходится указывать вместе с В. И. Вернадским, что «кристаллохимический... теоретический вывод должен быть отброшен» (Вернадский и Курбатов, 1937). Факты показывают, что теория не верна.

6. Почему между фактами и кристаллохимической теорией оказались столь крупные противоречия? Дело, несомненно, в том, что некоторые кристаллохимические обобщения основаны на недостаточном количестве фактического материала и им приписывается слишком широкое распространение. В частности, рассматривая цитированный закон Г. Гримма—В. М. Гольдшмидта, следует принимать во внимание слова А. Е. Ферсмана (1934), что «явление замещения или совместного вхождения в общую решетку представляет одно из самых замечательных проявлений сходства радиусов веществ, но и оно более сложно, чем простое применение равенства радиусов или их отклонения (не свыше 10—15%)». Сейчас уже выяснено, что неучитываемая в должной мере современной теорией сложность заключается в зависимости изоморфизма элементов от целого ряда факторов: характера соединений, условий температуры и условий давления.

На разобранным примере с вопросом об изоморфизме соединений магния и кальция ясно видны значение и роль опыта в кристаллохимии. В связи с выводами этой статьи снова приходится цитировать высказанное В. И. Вернадским положение, что «решающий фактор для кристаллохимии: химический синтез» (Вернадский и Курбатов, 1937).

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский В. И. Парагенезис химических элементов в земной коре. Речь при открытии секции геологии и минералогии 28 декабря 1909 г. Дневник XII съезда русск. естествоиспыт. и врачей, 1910, 73—91; перепечатка в сб. Очерки и речи акад. В. И. Вернадского, Лг., 1922, 69—90.
- Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, Лг.-М., 1937, 318.
- Григорьев Д. П. Экспериментальное исследование влияния глинозема на оптические свойства тремолита. Доклады Акад. Наук, 1939, 23, № 1, 71—73.
- Григорьев Д. П. 1. Некоторые итоги экспериментальных исследований по искусственному получению амфиболов. Тр. 3-го Совещ. по эксперим. мин. и петр., 1940, 65—68.
- Григорьев Д. П. 2. Синтез кальциевого амфибола. Зап. Мин. общ., 1940, 69, № 1, 23—27.
- Григорьев Д. П. Синтез и исследование главнейших минералов силикатов с летучими компонентами (тезисы), Свердловск, 1942, 8.
- Григорьев Д. П. Вернадский В. И.—реформатор русской минералогии (к 80-летию со дня рождения). Изв. Акад. Наук, сер. геол. 1944, № 1, 25—30.
- Григорьев Д. П. и Гурецкая В. В. Искусственное получение амфибола из расплава пироксена. Зап. Мин. общ., 1939, 68, № 4, 556—558.
- Григорьев Д. П. и Дубинина В. Н. Рентгенографическое исследование искусственного амфибола, полученного из расплава пироксена. Зап. Мин. общ., 1940, 69, № 2—3, 217—220.

- Ефремов Н. Е. Новый минерал абхазит. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук, мин.-геохим. сер., № 3, 1938, вып. 11, 37—44.
- Косой Л. А. К вопросу о простых приемах определения состава гранатов. Уч. зап. Ленингр. гос. унив., сер. геол. почв. наук, 1940, вып. 8, 158—175.
- Оллинг Г. Л. Петрология. Перевод под ред. В. И. Лучицкого. М., 1941, 328.
- Ферсман А. Е. 1. Исследования в области магнезиальных силикатов. Зап. Акад. Наук, физ.-мат. отд., 1913, 32, № 2, 480.
- Ферсман А. Е. 2. Материалы к исследованию и систематике водных магнезиальных силикатов. Тр. Геол. музея Акад. Наук, 1913, 7, вып. 6, 205—252.
- Ферсман А. Е. Геохимия, Лг., 1934, т. 1, 2-е изд., 324.
- Ферсман А. Е. Геохимия, Лг., 1939, т. 4, 355.
- Хансен М. Структуры бинарных сплавов. Перевод под ред. Д. А. Петрова. М.—Лг. 1941, т. 1, 640.
- Щербина В. В. Кристаллохимия и изоморфизм. Сб. Спутник геохимика и минералога, М.—Лг., 1937, 57—72.
- Щербина В. В. Геохимия, М.—Лг., 1939, 336.
- Clarke F. W. The data of Geochemistry. 5 Bull. U. S. Geol. Surv. 1914 770, 1—839.
- Ferguson I. B. a. Merwin H. E. The ternary system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. Amer. Journ. Sci., ser. 4, 1919, 48, 651—689.
- Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze. VII. Gesetze der Kristallchemie, 1926.
- Grigoriev D. P. u. Ysküll H. W. Über die Kristallisation von Pyroxen und Hornblende aus künstlichen Silikatschmelzen, Zbl. Min. Abt. A, 1936, No. 3, 82—87.
- Winchell N. H. a. A. N. Elements of optical mineralogy, 1937, B. 1—2.

КЫЗЫЛ-БОРБАССКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ АМФИБОЛА ТИПА РОДУЗИТА

Ф. В. Чухров

ОБЩИЕ ДАННЫЕ О МЕСТОРОЖДЕНИИ

Кызыл-борбасское месторождение находится в Джекказгано-Улутавском рудном районе Центрального Казахстана. Административно оно входит в Карсакапайский район Карагандинской области.

Под названием Кызыл-борбас объединяется группа невысоких холмов и гривок, расположенных на левом берегу Караган-сая на расстоянии около 3 км к западу от р. Улькун-Джезды и 4.5 км к юго-западу от железнодорожной станции Джезды линии Джекказган — Карсакапай. В строении этих холмов и гривок существенную роль играют породы пестроцветной и красноцветной толщ.

Участок месторождения находится на понижающемся к юго-востоку холме Томпак-тюбе и у его подножия. Этот холм примыкает с юго-востока к гривке Конуржал, которая вытянута в направлении северо-восток — юго-запад.

Первая находка описываемого минерала, именуемого в дальнейшем а м ф и б о л о м, сделана В. Н. Крестовниковым, который передал его для определения автору настоящей статьи.

Минерал в коренном залегании образует жилы в плотных глинах и песчаных породах пестроцветной толщи, для которой В. Н. Крестовниковым и Д. Г. Сапожниковым установлен пермский возраст. Общее простирание слоев в районе месторождения — 165° , падение к юго-западу под углом около 70° . Пестроцветная толща участвовала, по крайней мере, в двух фазах складчатости. Жилы амфибола сосредоточены на участке, имеющем вид полосы, вытянутой в направлении северо-восток — юго-запад.

Число жил, представленных выходами на поверхности, свыше 20. Падение и простирание жил отличаются чрезвычайным непостоянством, нередко даже у одной и той же жилы. Равным образом наблюдаются и значительные колебания мощности жил (от 1 до 20 см). Довольно обычны в жилах пережимы и раздувы; в некоторых жилах обнаруживается ветвление. Наименее мощные жилы наблюдаются в рыхлых песчаных породах, тогда как жилы с максимальной мощностью приурочены к плотным и твердым глинам трещиноватым на выходах. Максимальное прослеженное протяжение жил 4 м. Местами в них наблюдаются угловатые включения вмещающей плотной глины величиной до 2 см и более.

Наиболее характерным спутником амфибола является опал. Микроскопически он обычно наблюдается среди агрегатов амфибола в виде сплошных выделений и колломорфных корочек, в полостях и различно ориентированных трещинах. От основной массы амфибола опал большей частью отделен заметной границей, но местами между ними прослеживаются постепенные переходы. Изредка наблюдаются полные псевдоморфозы опала по амфиболу с сохранившимся строением последнего. Окраска опала частью почти бесцветная, частью желтоватая, буроватая, сероватая и синевато-серая. В последнем случае в массе опала наблюдаются остаточные включения амфибола.

Под микроскопом опал наблюдается как продукт непосредственного замещения амфибола, а также в виде колломорфных агрегатов, отложившихся в полостях. На колломорфных агрегатах опала нередко наблюдаются выделения халцедона, кварцина и кварца.

Сравнительно нередко в агрегатах амфибола и во вмещающих глинах наблюдается железная слюдка в виде чешуек с поперечником до 0.5—1.0 мм. В ассоциации с железной слюдкой в мелких полостях вмещающих глин встречается кальцит в виде корочек кристалликов. В ряде образцов в полостях амфиболовых агрегатов обнаружены корочки гипса; частично его выделения приурочены к включениям глины. Местами в амфиболовых агрегатах, а также в трещинках глинистых включений и по плоскостям слоистости вмещающих глин, наблюдается нонтронит в виде компактных желто-зеленых агрегатов с тонкими трещинками дегидратации; частью он ясно замещает асбестовидный амфибол. В небольшом количестве встречаются вад и лимонит.

ХАРАКТЕРИСТИКА АМФИБОЛА ИЗ КЫЗЫЛ-БОРБАСА

Амфибол образует сплошные агрегаты, состоящие из различно ориентированных удлинённых выделений — волокнистых и шестоватых, которые частью ориентированы более или менее параллельно, частью имеют различную взаимную ориентировку. Ориентировка их по отношению к стенкам трещин также непостоянна. Величина этих выделений весьма различна. Наибольшая толщина шестоватых выделений 1 см, а длина их достигает 2—3 см и более. Многие шестоватые и волокнистые выделения сильно изогнуты. В пределах шестоватых выделений нередко наблюдаются признаки поперечно-волокнистого или косо-волокнистого строения. Окраска синевато-серая до голубой. Твердость до 5. При прокаливании амфибол сначала становится бурым, а затем черным; при этом в тонких краях заметно сплавление. Блеск матовый, но в участках с признаками волокнистого строения — несколько шелковистый. Излом неровный до занозистого. Частью агрегаты амфибола раскалываются на пластинки неправильной формы.

Кроме описанной выше разновидности амфибола, последний в весьма небольшом количестве наблюдается также в виде типичных мягких тонковолокнистых агрегатов, характерных для асбеста.

Под микроскопом обнаруживается, что внешне однородный амфибол обычно пропитан опаловым веществом, частью явно замещающим его. Выделения амфибола, как правило, имеют тонковолокнистое строение, причем многие волокна изогнуты и повернуты около своей оси в сравнении с соседними индивидами. Удлинение волокон большей частью положительное. Плеохроизм резкий — от зеленого по направлению удлинения до серовато-фиолетового в поперечном направлении. Угол угасания относительно удлинения волокон не превышает 3—5°.

Точное определение показателей преломления и силы двойного преломления затруднено вследствие тонковолокнистого строения амфибола и замещения его опаловым веществом. Так, при определении показателей преломления с помощью иммерсионных жидкостей, благодаря тонкому пропитыванию опаловым веществом, амфибол дает показатель преломления $1.535 \pm$, для асбестовидной же разности, в которой примесь опалового вещества очень невелика, средний показатель преломления составляет около 1.666. Сила двойного преломления амфибола около 0.022.

Типичные образцы внешне однородного амфибола были проанализированы Н. А. Козловой. Результаты анализа приводятся в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав амфибола из Кызыл-борбаса

Компоненты	Данные анализа (%)		То же за вычетом опалового вещества и гипса	
	образец 1	образец 2	образец 1	образец 2
K ₂ O	0.63	0.04	0.63	0.04
Na ₂ O	3.76	2.27	3.76	2.27
CaO	0.45	0.29	—	—
MgO	5.27	6.25	5.27	6.25
FeO	2.56	Не опред.	2.56	—
Fe ₂ O ₃	7.60	14.96	7.53	14.86
Al ₂ O ₃	2.04	0.47	1.93	0.30
Mn ₂ O ₃	0.13	0.00	0.13	—
SiO ₂	71.80	71.01	59.53	52.23
TiO ₂	0.00	0.00	—	—
P ₂ O ₅	0.00	0.00	—	—
SO ₃	0.66	Не опред.	—	—
H ₂ O +	0.53	3.06	0.38	3.06
H ₂ O —	4.36	2.00	4.21	1.46
Сумма	99.79	100.35	—	—

Примечания. 1. В анализе образца № 2 в виде Fe₂O₃ показано общее содержание железа.
2. Удельный вес образца № 1—2.41, образца № 2—2.51, т. е. промежуточный между удельным весом опала (1.9—2.3) и амфибола (2.9—3.4).

Высокое содержание кремнезема в анализируемом материале полностью соответствует приведенным микроскопическим наблюдениям. На кривой нагревания данного амфибола имеется остановка с максимумом 100° , отсутствующая на кривой нагревания амфиболов; ее появление, видимо, является результатом дегидратации опалового вещества.

Для определения приблизительного содержания примеси опалового вещества из обоих анализируемых образцов была получена содовая вытяжка. После трехкратной обработки (по 30 минут) пятипроцентным раствором соды на водяной бане (без предварительной обработки кислотами) из анализируемых образцов извлечено (в %):

	Образец № 1	Образец № 2
SiO ₂	12.27	18.78
Al ₂ O ₃	0.11	0.17
Fe ₂ O ₃	0.07	0.10

Состав анализируемых образцов, за вычетом опалового вещества, извлеченного содовой вытяжкой и гипса, приведен в последних столбцах табл. 1.

Так как содовая вытяжка извлекает лишь основную часть опалового вещества, а не весь свободный кремнезем, данные эти не соответствуют составу амфибола. Однако несомненно, что они дают представление о соотношении основных компонентов, входящих в его состав. Насколько можно судить по этим данным, для состава амфибола характерно:

1) преобладание MgO над суммой K₂O и Na₂O; 2) резкое преобладание Fe₂O₃ над Al₂O₃; 3) равенство молекулярных количеств R₂O₃ и R₂O.

СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ АМФИБОЛАМИ

На основании оптических данных (характер удлинения, угол угасания относительно удлинения, плеохроизм, порядок величины светопреломления и силы двойного преломления) минерал должен быть отнесен к группе глаукофана. Это подтверждается также преобладанием в составе минерала MgO над суммой K₂O + Na₂O. От собственно глаукофана описанный амфибол отличается резким преобладанием железа над алюминием. Наиболее близко описанный амфибол из Кызыл-борбаса стоит к родузиту, который рассматривается как минерал группы глаукофана.

Родузит впервые был описан Фуллоном (Foullon, 1891), по данным которого этот минерал обнаружен в эоценовом флише острова Ро-

дсс в виде серовато-синих сланцеватых выделений мощностью до 2 см. Строение агрегатов минерала волокнистое. Угасание волокон относительно удлинения до 4°. Плеохроизм, как у глаукофана, но отсутствуют фиолетовые тона. По составу и свойствам от родузита существенно не отличается абриаханит, описанный в 1879 Хеддлем (Heddle) и встречающийся в жиллообразных выделениях среди конгломератов и сланцев; строение агрегатов минерала волокнистое или землистое. Фуллон рассматривает как аналог родузита также крокидолит, описанный Делессом (Delesse).

В 1907 г. П. Н. Чирвинским были опубликованы результаты изучения родузита из Минусинского района; первоначально этот минерал был принят за крокидолит. В 1908 г. появилась работа В. Исколюя, содержащая результаты подробного изучения минусинского родузита.

Родузит встречается в светлосером девонском мергеле в виде жил мощностью не более 9 см. Строение минерала волокнистое, окраска голубая до зелено-голубой. Двупреломление положительное (около 0.005); средний показатель преломления около 1.7. Угасание до 2—3°. Удлинение отрицательное (по Чирвинскому). Плеохроизм, по Чирвинскому: в направлении удлинения — зеленовато-голубой, в поперечном направлении — желтоватый или серо-голубой; по Исколюю: в направлении удлинения — темно-голубой, а в поперечном направлении — бледно-фиолетовый или бледножелтый с зеленоватым оттенком. Оптические свойства родузита, вследствие его тонковолокнистого строения, изучены весьма неполно. Интересно отметить, что в справочниках Ларсена-Бермана и Винчелла оптические константы для родузита отсутствуют. В. Н. Лодочников в руководстве по оптическому определению породообразующих минералов отмечает, что в противоположность глаукофану

Таблица 2

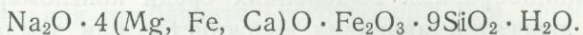
Химический состав родузита, глаукофана, рибекита и крокидолита (в %)

Компоненты	Родузит с острова Родос	Родузит из Минусинского района	Глаукофан из Церматта	Рибекит из Сокогра	Крокидолит из Робертстана
K ₂ O	0.80	0.35	—	0.72	0.70
Na ₂ O	6.38	6.22	7.33	8.79	6.30
CaO	0.98	1.52	2.20	1.32	0.72
MgO	11.49	10.01	13.07	0.34	10.90
MnO	—	0.14	—	0.63	—
FeO	7.40	9.42	5.78	9.87	3.44
Fe ₂ O ₃	15.48	15.70	2.17	28.30	15.16
Al ₂ O ₃	0.49	0.23	12.03	—	5.32
SiO ₂	55.06	54.01	57.81	50.01	53.48
H ₂ O	1.98	2.25	—	—	3.04
CO ₂	—	—	—	—	0.22
Сумма	100.06	99.85	100.39	99.98	99.28

в родузите плоскость оптических осей ориентирована не параллельно, а перпендикулярно второму пинакoidу.

Для сравнения с амфиболом из Кызыл-борбаса в табл. 2 приводятся данные анализов родузита, глаукофана, рибекита и крокидолита.

Формула родузита по Исколю:



Приведенные данные указывают на несомненную общность в составе амфибола из Кызыл-борбаса и минералов группы родузита.

Сходство в составе и условиях залегания позволяют нам рассматривать кызыл-борбасский амфибол как минерал типа родузита.

СООБРАЖЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ МИНЕРАЛОВ ТИПА РОДУЗИТА

Несмотря на значительное сходство в составе и свойствах с другими минералами группы глаукофана, в генетическом отношении родузит занимает особое положение. Если для других щелочных амфиболов считается несомненным и характерным возникновение при кристаллизации магмы (рибекит), при метаморфизации осадочных пород (глаукофан) и под действием на осадочные породы гидротермальных растворов (крокидолит), то для родузита такие генетические условия исключаются. На острове Родос он залегает среди эоценового флиша, а в Минусинском районе — среди девонских мергелей. В Кызыл-борбасе амфибол типа родузита залегает среди пермских глин и песчаных отложений. В Алиловчи (Босния), по данным Гриммера (Grimmer, 1899), асбест, состав которого имеет много общего с составом родузита, встречается в серых вакках вместе с гипсом. Во всех известных случаях родузит или минералы типа родузита не обнаруживают скольконибудь существенных признаков возникновения при высоких температурах, поскольку в ассоциации с этими амфиболами отсутствуют какие-либо минералы, характерные для повышенных температур, а боковые породы не обнаруживают заметных признаков гидротермального изменения. В геохимическом отношении для месторождений родузита показательно отсутствие тех элементов, которые являются характерными для магматогенных растворов.

Наиболее вероятным нам кажется возникновение родузита в условиях зоны катагенеза, в понимании А. Е. Ферсмана. Источником составных частей этого минерала можно считать те породы, в которых циркулировали минерализующие растворы. Примеры образования силикатов в условиях пониженных температур, характерных для зон катагенеза и гипергенеза, не единичны. Общеизвестно, например, возникновение в осадочных породах полевых шпатов. Другой пример — так называемые «палыгорскиты», представляющие собой водные маг-

незиальные алюмосиликаты. Известны их железистые разновидности, объединяемые под названием ксилотилов. По заключению А. Е. Ферсмана (1913, 1934), возникновение в зоне катагенеза для палыгорскитов весьма характерно. Во всей группе палыгорскитов, как указал А. Е. Ферсман, наблюдается замещение: $Al_2O_3 - Fe_2O_3$, $MgO - FeO$ и, может быть, CaO , Na_2O , K_2O , что в известной степени сближает их с родузитом и по составу.

Наличие в родузите значительного количества закисного железа говорит против его возникновения в зоне выветривания, но не противоречит образованию минерала из вадозных вод в зоне катагенеза.

По вопросу о причинах возникновения волокнистой структуры амфиболов единого мнения нет, но считается вероятным, что она является следствием кристаллизации геля под давлением (Peacock, 1928; Аршинов, 1936). В отношении амфибола из Кызыл-борбаса нам кажется вполне возможным допустить, что первоначально трещины во вмещающих породах выполнялись гелем или близкой к нему тонкодисперсной массой, в которой благодаря собирательной кристаллизации возникали волокнистые индивиды.

Явление силификации, столь характерное для Кызыл-борбаса, не является новым для подобного рода минералов. Как известно, этот процесс весьма распространен в южноафриканских месторождениях крокидолита, в результате чего последний постепенно превращается в агрегаты кварца («тигровый глаз», «соколиный глаз»). Возникновение последнего связано с гипергенными процессами. Фактором, благоприятствующим замещению кремнеземом, следует считать тонковолокнистое строение агрегатов амфибола.

ЛИТЕРАТУРА

- Аршинов В. В. Асбест, Неметаллические полезные ископаемые СССР, 1936, т. 1, 326—385.
- Искюль В. И. О родузите с реки Аскиз, к вопросу о его химическом строении и выветривании. Изв. Акад. Наук, 1907, 559—580.
- Ферсман А. Е. Исследования в области магнезиальных силикатов. Зап. Акад. Наук, 1913, 32, № 2.
- Ферсман А. Е. Геохимия России, 1922, вып. 1.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1934, т. 2, 294.
- Чирвинский П. Н. Исследование некоторых пород и минералов Минусинского округа, Енисейской губ. Изв. Вост.-Сиб. Рус. геогр. общ., 1907, 2, вып. 3—4.
- Foullon H. Ueber Gesteine und Minerale von der Insel Rhodos Sitzungaber. Akad. Wiss. Wien, 1891, 100, 169—176.
- Grimmer J. Das Asbestvorkommen von Alilovci im Bezirke. Sans Kimost, Wissenschaft. Mitt. aus Bosnien und Herzegovina, Wien, 1899, 6, 887—887.
- Peacock M. The nature and origin of the amphibole — asbestos of South Africa. Amer. Min., 1928, 13, No. 7.

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ МУРМАНИТА

И. Д. Борнеман-Старынкевич

Свыше 30 лет тому назад Foote и Bradley (1911) указали, что в некоторых случаях вещество при кристаллизации образует гомогенный твердый раствор с посторонним веществом, которое нельзя признать ни изоморфной, ни механической примесью. В качестве примеров они приводят: 1) кристаллизацию хлористого аммония из растворов хлористого железа с содержанием 7% FeCl_3 , 2) кристаллизацию метасиликата кальция с тридимитом, 3) кристаллизацию искусственного корунда, захватывающего некоторые количества силлиманита (или кремнезема). Кроме того, они подробно разбирают химический состав нефелинов с различным содержанием SiO_2 .

В своей работе Foote и Bradley затрагивают не потерявший до сего времени своей остроты вопрос о том, как объяснить однородность минерала непостоянного состава, когда он образован из соединений, не изоморфных между собой.

Действительно, казалось бы, что чистый минеральный вид, имеющий вполне определенные физические константы — решетку, оптику, удельный вес, твердость и пр., должен как первопричину и основу всех своих физических свойств иметь и вполне определенную химическую константу. Таковой является тип химической формулы, которому должны быть подчинены все компоненты твердого раствора, составляющие данный чистый минеральный вид.

В качестве примеров минералов, составленных из соединений с однотипными формулами, можно привести монацит CePO_4 — ThSiO_4 — CaSO_4 , эсхинит — CeNbTiO_6 — ThTi_2O_6 — CaNb_2O_6 , лопарит — $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ — $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, полевые шпаты — KAlSi_3O_8 — $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ или $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, диопсид-акмит — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, лампрофиллит — $\text{Na}_2\text{CaSrTi}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ — $\text{Na}_3\text{KTi}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ и многие другие.

Ни приведенные выше, по Foote и Bradley, примеры «твердых растворов с посторонними веществами», ни группы минералов с меняющейся по своему химическому составу «боковой цепью» нельзя подвести под формулу определенного типа, таковы минералы группы скаполита — мейониты и маршалиты, или группы содалита — содалит, гакманит, гаюин, нозеан, канкринит, микросоммит, давин и др.

К соединениям с меняющимся составом боковой цепи не так давно причисляли и группу апатита; но ввиду одинаковых размеров ионов фосфора, серы, кремния, углерода и, соответственно, натрия кальция и церия эта группа была затем включена в вышеприведенную

классификацию с общим типом формулы: $A_{10}B_6O_{24}X_2$ и отдельными соединениями $Ca_{10}P_6O_{24}F_2 - Ca_{10}S_3Si_3O_{24} (OH)_2 - Ca_{10}P_5CO_{23} (OH)_3 - Ca_8NaCeP_6O_{24}F_2$.

К минералам, содержащим в меняющемся количестве фосфор и кремний (подобно монациту и апатиту), принадлежит натровый титано-силикат — мурманит, фосфатную разность которого Герасимовский называет ломоносовитом.

В табл. 1 и 2 помещен ряд анализов мурманита, расположенных по убывающему содержанию P_2O_5 и по убывающему удельному весу. Образцы № 7 и 8 не содержат P_2O_5 ; образцы № 9 и 10 представляют разрушенный материал.

Попытаемся из анализов № 7 и 8 определить химическую формулу мурманита, не содержащего фосфорной кислоты.

Таблица 1

Анализы мурманитов

Удельный вес	Местонахождение										
	Долина реки Чинглусуай						Сенгичорр	Пункрауайв			
	3.13	?	2.957	2.496	2.903	2.883		?	2.676	2.475	2.472
Компоненты											
P_2O_5	12.84	11.95	8.20	5.94	4.36	0.60	—	—	—	—	—
Ta_2O_5	3.00	1.72	5.66	6.82	3.96	5.74	0.56	0.50	8.32	0.56	10.00
Nb_2O_5											
TiO_2	24.43	25.53	26.79	25.32	29.77	29.44	30.40	29.51	29.42	29.42	31.36
ZrO_2	2.10	2.50	0.91	1.31	1.98	2.31	1.62	1.40	1.50	1.50	1.18
SiO_2	24.07	24.20	26.17	30.85	29.88	32.11	31.24	30.93	28.86	28.86	24.52
Al_2O_3	—	0.38	—	—	—	—	0.10	—	—	—	0.24
Fe_2O_3	2.39	2.40	2.27	2.78	2.88	2.85	2.96	3.34	3.08	3.08	3.04
Mn_2O_3	—	—	0.31	0.35	—	0.91	—	—	—	—	—
MnO	3.17	3.80	1.20	1.00	1.70	1.45	2.38	2.42	2.84	2.84	2.26
MgO	0.58	0.65	0.60	(0.60) ¹	(0.60) ¹	0.35	0.64	0.27	0.21	0.21	0.33
CaO	0.80	1.08	1.60	1.94	1.69	2.80	3.16	2.74	3.44	3.44	3.76
K_2O	—	—	—	Сл.	Сл.	0.83	0.62	0.56	0.78	0.78	0.70
Na_2O	26.09	23.78	20.31	15.72	15.25	10.28	8.64	7.44	3.04	3.04	2.34
H_2O^{+110}	0.26	2.20	2.24	2.52	2.53	4.17	5.37	6.46	9.30	9.30	9.35
H_2O^{-110}	—	—	3.96	5.28	5.68	6.03	6.13	6.06	9.52	9.52	10.6 ⁹
F	—	—	—	—	—	—	—	0.19	—	—	—
Cl	Следы	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99.73	100.45	100.22	99.83	99.68	99.97	100.28	99.53	100.31	100.31	100.38

Как видно из табл. 3, все соотношения совпадают с отношением элементов в формуле $(H, Na)_2 Ti SiO_5$, которую в удвоенном виде можно написать либо в виде гидрата — $Na_2Ti_2Si_2O_9 - H_2O$, либо, принимая

¹ MgO не определялась; условно взято 0.60% как среднее на 5 анализов свежего мурманита.

Таблица 2

Анализы мурманитов (атомные соотношения)

Удельный вес Компоненты	№ анализа									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	3.13	—	2.97	2.946	2.906	2.883	—	2.766	2.475	2.472
P	1 808	1 683	1 155	837	614	85	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	23	22	—	23
Nb	226	130	426	513	300	482	492	580	626	752
Ti	3 116	8 191	3 349	3 165	3 721	3 680	8 800	3 691	3 677	3 920
Zr	171	203	74	107	161	188	132	114	140	110
Si	4 011	4 033	4 361	5 142	4 910	5 351	5 207	5 155	4 810	4 037
Fe	300	300	284	348	364	356	370	418	385	380
Mn ⁺⁺⁺	—	—	36	40	—	105	—	—	—	—
Mn	447	535	170	141	240	204	335	341	406	318
Mg	144	161	149	149	149	87	160	67	52	94
Ca	143	198	286	346	302	452	564	489	614	671
K	—	—	—	—	—	175	132	119	166	150
Na	8 416	7 671	6 442	5 716	4 919	8 348	2 788	2 400	981	755
H ⁺¹¹⁰	289	2 444 ¹	2 489	2 800	2 811	4 633	5 967	7 178	10 333	10 399
H ⁻¹¹⁰	—	—	4 400	5 867	6 811	6 700	6 811	6 733	10 577	11 878
O	25 211	25 784	25 071	25 531	24 956	25 244	25 566	25 781	26 315	25 483
M + H ¹	19 071	20 544	19 247	19 155	18 408	19 096	19 947	20 567	22 259	21 661
[Na] + H	8 989	10 469	9 368	8 862	8 032	8 695	9 611	10 253	12 146	12 069
[Ti] ¹	3 960	4 359	4 339	4 314	4 782	4 965	5 129	5 155	5 228	5 505
[Na] ¹	8 703	8 025	6 877	6 062	5 221	4 062	3 644	3 075	1 813	1 670
H ₂ O ⁺¹¹⁰	144	1 222	1 244	1 400	1 405	2 316	2 984	3 589	5 167	5 200

Таблица 3

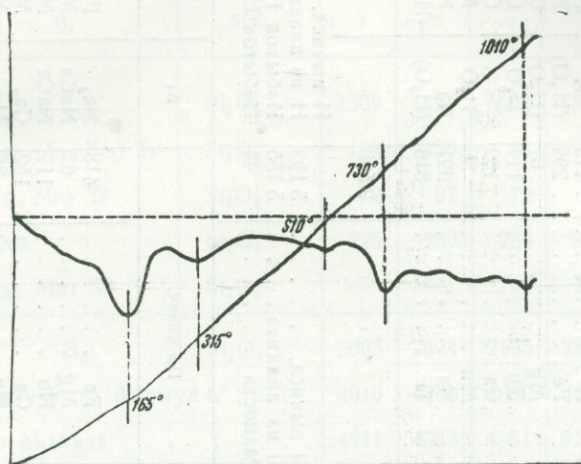
Отношение кислорода к другим элементам

	Анализ № 7	Анализ № 8	(H, Na) ₂ Ti SiO ₅	Na ₂ Ti ₂ Si ₂ O ₉ · H ₂ O
O : M + H	1.28	1.25	1.25	—
O : [Na] + H	2.6	2.5	2.5	—
O : Si	4.9	5.0	5.0	—
O : [Ti]	5.0	5.0	5.0	—
H : Na	2.14	2.99	3.00	(H ₃ O)Na ₂ Ti ₂ Si ₂ O ₉

во внимание отношение H/Na, близкое к трем, в виде соли оксония (H₃O) Na₂Ti₂Si₂O₉, где ион (H₃O)⁺ способен по своим размерам замещать в кристаллической решетке ионы щелочей или равновеликие им ионы Ca, Mn и пр. Обе эти формулы отвечают представлениям кристаллохимиков о гидратной воде; так, например, гидрат щавелевой кислоты H₂C₂O₄ · 2H₂O рассматривается ими как соль оксония (H₃O)₂C₂O₄, изо-

¹ M + H — все элементы, кроме кислорода; [Na] — элементы с радиусом иона около 1.0, [Ti] — элементы с радиусом иона 0.69.

морфная с солью калия $K_2C_2O_4$; гидрат хлорной кислоты $HClO_4 \cdot H_2O$ — как соль оксония $(H_3O)ClO_4$ (Шибольд, 1937; Гассель 1936). И действительно, в твердом, кристаллическом, не диссоциированном на ионы состоянии эти соединения могут быть солями, они теряют свойства кислоты, приобретая их вновь лишь при диссоциации на ионы в водном растворе $(OH_3)^{+1} + H^{+1} + (OH)^{-1} = 2H_2O + H^{+1}$.



Фиг. 1. Кривая нагревания бесфосфатного мурманита (анал. 8)

Гидраты силикатов можно себе представить солями оксония, легко теряющими воду и образующими твердые растворы с солями других ионов, равновеликих оксонию.

Обе формулы, выведенные для мурманита, выявляют сходство с рамзаитом $Na_2Ti_2Si_2O_9$. В табл. 4 представлены химические составы мурманитов по двум типам формул: как гидратная, так и оксониевая вполне отвечают данным химического анализа.

Во второй форме написания формулы мурманита выявляются как гидратная вода, так и водород, входящий в молекулу вместо щелочей. Кривая нагревания, полученная Г. В. Шмаковой (фиг. 1), по всей вероятности, и отражает эти два различных вида вхождения воды эндотермическими минимумами при 165° и 315° .

Переходя к анализам фосфатных мурманитов, замечаем, что содержание P_2O_5 увеличивается от 0.6 до 12.84%, параллельно увеличению содержания Na_2O от 11.25 до 26% и уменьшению содержания SiO_2 от 32.0 до 24% и воды от 4.17 до 0.26%.

Пересчитывая анализы фосфатных мурманитов на содержание компонентов бесфосфатного мурманита (табл. 4), получаем полное соответствие силикатной части с формулой $A_2B_2Si_2O_9$ — избыток на-

Вывод химического состава мурманита

Таблица 4

70

И. Д. Борнеман-Старынкевич

По колич.	Анализ № 7				По колич.	Анализ № 8					
	A'	A	B ₂	Si ₂ O ₉		A'	A	B ₂	Si ₂ O ₉		
K	132	K	Na	FeNb	Si ₂ O ₉	K	119	K	Na	FeNb	Si ₂ O ₉
Mg	160	(H ₃ O)	Ca	MgNb	Si ₂ O ₉	Fe	299	(H ₃ O)	Na	FeNb	Si ₂ O ₉
Nb	223	(H ₃ O)	Ca	MnNb	Si ₂ O ₉	Mg	67	(H ₃ O)	Ca	MgNb	Si ₂ O ₉
Ca	181	(H ₃ O)	Ca	FeTi	Si ₂ O ₉	Nb	117	H ₃ O	Ca	MnNb	Si ₂ O ₉
Fe	57	(H ₃ O)	Mn	FeTi	Si ₂ O ₉	Ca	152	—	Ca ₂	MnTi	Si ₂ O ₉
Mn	28	(H ₃ O)	Mn	MnTi	Si ₂ O ₉	Mn	36	H ₃ O	Mn	MnTi	Si ₂ O ₉
Na	1 328	Na	Na	Ti ₂	Si ₂ O ₉	Na	991	Na	Na	Ti ₂	Si ₂ O ₉
Ti	505	(H ₃ O)	(H ₃ O)	Ti ₂	Si ₂ O ₉	Ti	818	(H ₃ O)	(H ₃ O)	Ti ₂	Si ₂ O ₉
	2 614						2 599				
Si вычисл.	5 228	H	Из формулы	4 977	Si вычисл.	5 193	H вычисл.			6 465	
Si из анализа	5 207	H	Из анализа	5 967	Si из анализа	5 155	H из анализа			7 178	
Разность	21	—	Избыток H	990	Разность	44	Избыток H			713	
			Избыток H ₂ O	1.10%			Избыток H ₂ O			0.64%	
По колич.	A ₂	B ₂	Si ₂ O ₉	H ₂ O	По колич.	A ₂	B ₂	Si ₂ O ₉	H ₂ O		
Fe	370	Na ₂	FeNb	Si ₂ O ₉	H ₂ O	Fe	418	Na ₂	FeNb	Si ₂ O ₉	H ₂ O
Nb	145	NaCa	MgNb	Si ₂ O ₉	H ₂ O	Mg	67	NaCa	MgNb	Si ₂ O ₉	H ₂ O
Mg	15	Ca ₂	MgTi	Si ₂ O ₉	H ₂ O	Nb	117	NaCa	MnNb	Si ₂ O ₉	H ₂ O
Ca	195	Ca ₂	MnTi	Si ₂ O ₉	H ₂ O	Ca	152	Ca ₂	MnTi	Si ₂ O ₉	H ₂ O
Mn	47	(Mn) ₂	MnTi	Si ₂ O ₉	H ₂ O	Mn	24	Mn ₂	MnTi	Si ₂ O ₉	H ₂ O
Ti	1 888	(H, Na) ₂	Ti ₂	Si ₂ O ₉	H ₂ O	Ti	1 815	(Na, H) ₂	Ti ₂	Si ₂ O ₉	H ₂ O
	2 610						2 593				

Гидратной воды 2610. Вся вода из анализа 2984¹.

Гидратной воды 2593. Вся вода из анализа 3589¹.

¹ См. табл. 2. Конституц. H₂O по Na—870¹. Конституц. H₂O по воде 374. Нехватает H₂O 0.79%.

¹ Вода конституц. по воде 996. Вода конституц. по Na 1036. Разность H₂O—0.11%.

Химический состав фосфатного мурманита

Таблица 5

№ анализа	1	2	3	4	5	6
Уд. вес	3.13	—	2.957	2.946	2.906	2.883
Содержание P ₂ O ₅ (в %)	12.83	11.95	8.20	5.94	4.36	0.60

1. Силикатная часть

	A ₂	B ₂	Si ₂ O ₉	1	2	3	4	5	6
1	Na ₂	Ti ₂	Si ₂ O ₉	1509	1521	1654	1578	1915	1818
2	Mn ₂	(Mg, Mn, Fe ₂) Ti	Si ₂ O ₉	198	256	43	24	101	44
3	Ca ₂	(Mg, Mn) Ti	Si ₂ O ₉	72	97	72	92	151	188
4	Na ₂	FeNb	Si ₂ O ₉	226	130	284	348	300	356
5	NaCa	(Mg, Mn) Nb	Si ₂ O ₉	—	—	142	165	—	76
	A ₂	B ₂	Si ₂ O ₉	2005	2004	2195	2207	2367	2482
Si		Вычисл. из формул		4010	4008	4390	4414	4734	4964
Si		Из анализа		4011	4033	4361	5142	4910	5351
		Избыток Si		—	—	—	+728	+176	+387
Na		Вычисл. из формул		3470	3302	4014	4017	4230	4424
Na		Из анализа		8416	7671	6442	5716	4919	3523
		Избыток Na		4946	4369	2428	1699	688	—901
H		Из анализа H ₂ O ^{+110°}		289	1222*	2489	2800	2811	4633
		Избыток Na + H		5235	5591	4917	4499	3500	3732

2. Фосфатная часть

(Na, H) ₃ PO ₄	1808	1683	1155	837	614	85
H ₂ O	—	271	726	994	829	1651
SiO ₂	—	—	—	728	176	387
	1808	1954	1881	2559	1619	2123

Процентный состав

A ₂ B ₂ Si ₂ O ₉	52.6	50.6	53.9	46.3	52.8	53.9
(Na, H) ₃ PO ₄	47.4	42.5	28.3	17.5	18.0	1.9
H ₂ O	—	6,9	17.8	20.9	24.1	35.8
SiO ₂	—	—	—	15.3	5.1	8,4
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

* Определена только общая вода.

Таблица 6

Водные вытяжки мурманита № 1

		№ вытяжки						Всего перешло в раствор
		1	2	3	4	5	6	
I навеска 0.309 г	N_2O	—	—	7.17	—	—	—	7.17% N_2O
	P_2O_5	4.39	1.66	0.52	—	0.14	0.27	6.98% P_2O_5
II навеска 1.085 г	P_2O_5	—	—	—	5.01	0.77	—	5.78% P_2O_5
III навеска 1.4905 г	N_2O	1.57	—	—	—	—	—	1.57% Na_2O
	P_3O_5	1.44	—	—	—	—	—	1.44% P_2O_5

трия и водорода, соединяется с P_2O_5 в молекулу двух- или трехзамещенного фосфата натрия, и в анализах 4, 5, 6 остается некоторый избыток SiO_2 (табл. 5). Таким образом, получаются совершенно различные по типу соединения: силикат $A_2B_2Si_2O_9$ и фосфат $(Na, H)_3 PO_4$. Процентное соотношение этих соединений показывает, что титано-силикатная часть составляет во всех анализах 50% (в среднем 51.7%); фосфатная же часть, начиная с 47.4% чистого фосфата (анализ № 1), постепенно снижается, замещаясь молекулами воды, а в анализах № 4, 5, 6 — отчасти и молекулами SiO_2 . В анализах № 7 и 8 мы имеем бесфосфатный мурманит, где все молекулы фосфата замещены молекулами воды. Колебание относительных количеств силиката и фосфата исключает наличие двойной соли, а различные по типу химические формулы исключают возможность взаимных изоморфных замещений, т. е. исключают наличие твердого раствора соединений, объединенных общей кристаллической решеткой определенной твердой фазы.

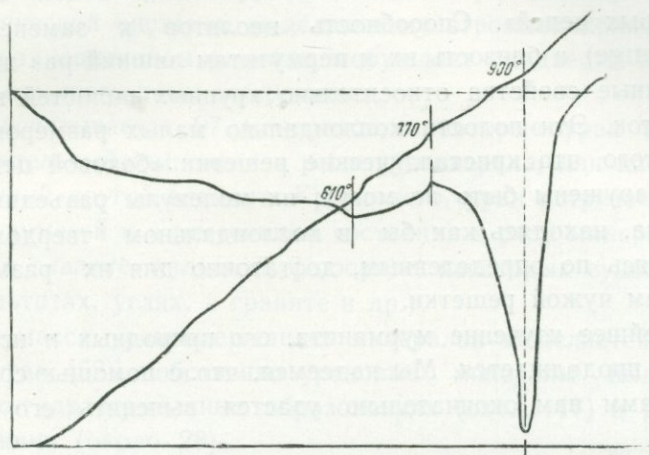
Следовательно, ни химической связи, ни связи твердого раствора между компонентами не существует, а поэтому фосфорнокислый натрий, как легко растворимая, ни с чем не связанная соль, должен перейти в раствор при обработке минерала водой и дать щелочную реакцию, как раствор двух- и трехзамещенного ортофосфата.

Предварительные опыты выщелачивания мурманита водой показали, что водная вытяжка имеет действительно щелочную реакцию, и что фосфорная кислота извлекается водой не только из измельченного мурманита при нагревании, но и из целых обломков кристалла и на холоду.

В табл. 6 сведены результаты обработки водой 3 навесок черного мурманита (анализ № 1).

Обработка водой во всех случаях продолжалась 6 часов. Раствор фильтровался через плотный фильтр, в фильтрате определялась фосфор-

ная кислота и щелочи. Отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1.03$ или $\text{Na} : \text{P} = 2.3$ и 2.5 . После выпаривания раствора досуха и сушения при 105° сухой остаток обнаружил под микроскопом мелкие чешуйки с показателем преломления, определенным М. А. Фаворской, $N_p = 1.466 \pm 0.002$ и $N_g = 1.476 \pm 0.003$, что соответствует 7-водному гидрату $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($N_p = 1.462$ и $N_g = 1.478$) (Ingerson a. Morey, 1943).



Фиг. 2. Термограмма фосфатного мурманита (анал. 1)

Пластинчатое строение мурманита способствует растворению в воде заключенного в нем фосфата. При нагревании до 800° черного мурманита (анализ № 1) его цвет меняется в красновато-фиолетовый, что можно объяснить реакцией сплавленной фосфорно-натровой соли с силикатной частью минерала, т. е. обычной реакцией образования окрашенного «перла» фосфорной соли соединениями марганца. После более сильного и длительного нагревания ($800\text{—}900^\circ$) под бинокулярной лупой наблюдаются застывшие капельки, расположенные по мельчайшим трещинкам на поверхности кристалла.

На термограмме, полученной Г. В. Шмаковой, черного фосфатного мурманита (анализ № 1) видно два минимума, при 610° и при 900° (фиг. 2); последний можно объяснить плавлением фосфорной соли (температура плавления $\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $950\text{—}980^\circ$); затем происходит сплавление с фосфатом всего минерала при 1080° .

Открытие В. И. Герасимовским этих интересных разновидностей мурманита объясняет химическую природу и других минералов с «боковой цепью». Кристаллизуясь из расплавов или концентрированных водных растворов таких солей, как NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , CaSO_4 , CaCO_3 и пр., фельдшпатоиды удерживают в относительно крупных полостях своих решеток соответственные соли, образуя минералы групп содалита, скаполита и пр. Извлечение их «боковой цепи» в водный

раствор значительно труднее извлечения фосфатной «боковой цепи» мурманита, вследствие, может быть, другой формы полостей соответственных кристаллических решеток; но при достаточном измельчении и достаточно длительном нагревании с водой извлечение все же происходит (Schneiderhöhn, 1916).

Такова же и химическая природа цеолитов, кристаллизовавшихся из чистых водных растворов, а может быть, и образовавшихся из фельдшпатоидов путем длительного извлечения водой соответственных «боковых цепей». Способность цеолитов к замене оснований (base exchange) и близость их к пермутитам лишней раз подчеркивают адсорбционные свойства относительно крупных полостей кристаллических решеток. Эти полости коллоидально малых размеров являются причиной того, что кристаллические решетки «боковой цепи», как таковые, обнаружены быть не могут; их молекулы разъединены решеткой хозяина, находясь как бы в коллоидальном твердом растворе, диспергируясь по определенным, достаточно для их размеров крупным, местам чужой решетки.

Дальнейшее изучение мурманита, его природных и искусственных изменений, продолжается. Мы надеемся, что с помощью сравнительных рентгенограмм нам окончательно удастся выяснить его химическую природу.

ЛИТЕРАТУРА

- Гассель О. Кристаллохимия. Перевод Н. В. Белова, 1936, 261.
Шибольд Э. Структура силикатов. Перевод Н. В. Белова. Основные идеи геохимии, 1937, вып. 3, 261.
Foote H. a. Bradley W. On solid solution in Minerals with special reference to nephelite. Amer. Journ. Sci., 1911, 31, 25.
Ingerson E. a. Morey G. Preparation and properties of some compounds in the system $H_2O - Na_2O - P_2O_5$. Amer. Min., 1943, 28, 448.
Schneiderhöhn H. Ueber die Umbildung von Tonerdesilikaten unter dem Einfluss von Salzlösungen bei Temperaturen bis 200°. N. Jb., 1916, 40, 226.

МИНЕРАЛЫ УРАНА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ
ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

О. М. Шубникова

Повышенный интерес к урану, последнему элементу Менделеевской периодической системы, выделяющему огромное количество тепла при его радиоактивном распаде, побуждает подвести итог нашим знаниям об его природных соединениях.

Всего насчитывается 97 минералов, в которые уран входит или как самостоятельный компонент в решетку минерала, или как изоморфно замещающий другой элемент. Кроме того, уран встречается в виде небольших примесей и в рассеянном состоянии в ряде минералов и горных пород (в гялалите, кальците, флюорите, некоторых сульфидных рудах, в асфальтитах, углях, в граните и др.).

Главная масса урансодержащих минералов выделяется в гранитных пегматитах (52); собственно урановые минералы выделяются в пневматолито-гидротермальных образованиях (около 17) и в гипергенных отложениях (около 28).

В ранних этапах образования урановых соединений (геофазы С — D) уран выделяется в виде четырехвалентного элемента, изоморфно замещая торий, иттрий, редкие земли, цирконий. Их радиусы ионов близки между собой: R_i для $U^{4+} = 0.97$ (1.05), $U^{6+} = 0.7$, $Th^{4+} = 1.02$, $Y^{3+} = 0.93$, $Zr^{4+} = 0.80$, $Hf^{4+} = 0.88$, $Ce^{4+} = 1.01$, $Ce^{3+} = 1.18$, $Er^{3+} = 1.04$.

Четырехвалентный уран образует окислы (уранинит, бреггерит и др.) и входит в состав ниобатов, титано-ниобатов, торо- и цирконо-силикатов, титанатов и углеродистых соединений.

Последовательность выделения урановых минералов показана схематически в табл. 1.

Все минералы, выделившиеся в геофазу С, обладают большим относительным количеством кислорода по отношению к катионам, чем в последующие геофазы. Так, у всех ниобатов геофазы С¹ отношение кислорода к катионам равно двум (или больше двух), для геофазы Е это отношение около 1.7, а для геофазы F — около единицы; для торо-силикатов геофазы С оно также равно двум, а для геофазы F равно единице. Этот факт должен быть объяснен кристаллохимически.

В процессе радиоактивного распада четырехвалентный уран переходит в шестивалентный.

¹ В хлопините это отношение меньше двух, но формула этого минерала вообще вызывает сомнение.

Последовательность выделения урановых минералов¹

В	С (700°)	Д (600°)	Е	Ф (500°)	Г	Н (400°)	І (350°)	К (200°)	Л (50—100°)
Сицилит Хлопинит	Ниобаты танталаты TR, Ti, U, Са и др. элементов					Рётзерфордин	Карбонаты урана		
	(Колумбит) Тоддит Самарскит Ишикаваит Плюмбониобит (Иттроколумбит) Танталгатчеттолит (Бломстрандин) Эвксенит Поликраз Виикит Менделеевит Фергюсонит (Линдокит) (Ризёрит) Пирохлор Бетафит		Гиельмит Джалмаит Писекит	Ампангабит Эльсвортит Самиресит Бломстрандит (Микролит) Гатчеттолит				Шарпит Ураноталит Шрёкингерит	Уранил-арсенаты
								Вальпургин Трёгерит	Цейнерит Ураноспинит
								Уранил-сульфаты	
									Меджидит Иоганнит Уранопилит β-уранопилит Ураконит Циппеит
		Торо-и цирконо-силикаты						Уранил-силикаты	
	(Торит) Иттриалит (Роуландит) Ямагутилит Наэгит	Макинтошит		Торогуммит Майтландит Эналит Ураноторит (Силикат боденбендерит)	Николаит Пильбарит			Соддит Склодовскит Купросклодовскит	Уранофан-β-уранотил Казолит Гуммит

	Титанаты урана				Уранил-фосфаты			
	Браннерит	(Иттрокразит)	Делоренцит		Отенит		Фосураналит Торбернит	Салит Ураношпатит Ураноцирцит Торбернит Смеш. уран. слюдка Ренардит Девиндтит
(Монацит)	Фосфаты редких земель							
	(Ксенотим)							
Уранинит	Окислы урана и тория				Урановая смолка (настуран)	Гидраты окислов	Беккерелит Минерал X Скупит Янтинит	
	Брёггерит Клевейт Ураноторианит	Алданит						
	Углеродистые соединения					Уранаты		
	Тухолит Карбуран					Кларкеит	Фурмарьерит Ураносферит Кюрит	Ванденбрандте
							Уранил-ванадаты	
								Ферганит Уванит Карнотит Тюамунит Раувит

¹ В скобках поставлены минералы, содержащие уран в виде незначительной примеси. Последовательность выделения минералов дана схематически только по геофазам. Внутри геофаз минералы расположены в порядке классификации.

Начиная с геофазы Н (табл. 1), уран выделяется главным образом в виде шестивалентного урана, образуя гидраты окислов, уранаты — производные $(\text{UO}_4)^{2-}$, или давая соединения уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$. В уранатах присутствуют катионы: Na, Ca, Pb и Bi. Уранилы дают обыкновенно двойные соли с щелочными и щелочно-земельными элементами, а также с Cu, Fe, Mn, Pb и Bi в виде фосфатов, карбонатов, арсенатов, сульфатов, силикатов и ванадатов.

В торо- и цирконосиликатах пегматитов уран четырехвалентный, тогда как в силикатах геофаз К—L он всегда шестивалентный (уранил).

В геофазу G начинается выделение уранил-фосфатов.

В гидротермальные и гипергенную геофазы Н—L образуются карбонаты, арсенаты, гидраты окислов урана, уранаты, сульфаты, фосфаты и силикаты. Большая часть этих соединений выделяется в гипергенную геофазу.

Особняком стоят гипергенные выделения урана в виде ванадатов, не выделяющиеся в гидротермальных условиях.

Уран относится к числу литофильных элементов. Все минералы урана содержат кислород, но не содержат серы и ее аналогов и галогенов. Уран никогда не встречается с силикатами редких земель и иттрия, если они содержат фтор.

Интересно отметить отсутствие в урановых минералах бериллия, стронция, бора и алюминия¹.

Наибольшее промышленное значение имеют окислы урана (урановая смоляная обманка и уранинит), добываемые в гидротермальных месторождениях, ванадаты урана (карнотит и др.) из осадочных месторождений и урансодержащие отложения асфальтитов, богхедов и других органических соединений. Иногда рудой на уран служили пегматитовые выделения титано-ниобатов — бетафита и эвксенита и фосфатов — отенита и урано-цирцита.

Попутно с окислами урана добываются и некоторые другие урановые минералы, например уранилсиликат — казолит.

Ниже приводим классификацию минералов. Они распределяются следующим образом: окислов — 7, гидратов окислов — 4, карбонатов — 5, силикатов (без тория и циркона) — 7, торосиликатов — 7, цирконосиликатов — 2, титанатов — 3, тантало-ниобатов (без титана) — 11, титано-тантало-ниобатов — 11, фосфатов — 14, арсенатов — 5, сульфатов — 8, уранатов — 6, углеродистых соединений — 2.

¹ Алюминий присутствует только в одном силикате группы граната — боденбендерите, но уран в нем находится, повидимому, в виде случайной примеси в количестве 0.4%. Минерал был найден в мигматических пегматитах.

Классификация урановых минералов

I. Окислы и гидраты окислов

1. Окислы урана

1) Гр. уранинита (куб. с.)

- Уранинит (ульрихит). В основном UO_2
- Брёггерит. В основном $(U, Th, Pb) O_2$
- Клевеит (нивенит) $(U, Th, Pb) O_2 + Y_2O_3$

2) Гр. настурана (скрытокристаллические или аморфные)

- Урановая смолка
(настуран, урановая смоляная обманка). $p UO_2 \cdot q UO_3 \cdot r PbO$
- Урановая чернь — окись урана неопределенного состава

2. Окислы тория и урана

- Торианит $(Th, U) O_2$
- Ураноторианит $(Th, U) O_2; UO_2 : ThO_2 = 1 : 1$
- Алданит $k ThO_2 \cdot l UO_2 \cdot m UO_3 \cdot l PbO$

3. Гидраты окислов урана

- Беккерелит $4 [(UO_2)(OH)_2] \cdot 3H_2O$
- Минерал X $(UO_2)(OH) \cdot H_2O$
- Скупит $4 [(UO_2)(OH)_2] \cdot 5H_2O$
- Янтинит $2U(OH)_4 \cdot 3H_2O$

II. Карбонаты

1. Безводные

- Рётзерфордин $(UO_2) CO_3$

2. Водные

- Шарпит $5 (UO_2) CO_3 \cdot (UO_2)(OH)_2 \cdot 7H_2O$
- Ураноталит $CaCO_3 \cdot U(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$
- Фоглит 1) $Ca_2CuU(CO_3)_5 \cdot 6H_2O$
- 2) $Cu(UO_2)(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$

3. Карбонаты с сульфатами

- Шрёкингерит (дакеит) $Na_2Ca_3(UO_2)(CO_3)_3SO_4(OH)_2 \cdot 9H_2O$

III. Силикаты

1. Силикаты урана, не содержащие тория

- Соддиит $(UO_2)_3Si_2O_7 \cdot 2(UO_2)(OH)_2 \cdot 4H_2O$
- Склодовскит $Mg(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 7H_2O$
- Уранофан $Ca(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$
- β-уранотил $Ca(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$
- Купросклодовскит $Cu(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$
- Казолит $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$
- Гуммит $(Pb, Ca)UO_4 \cdot (UO_2)SiO_4(?)$

2. Торосиликаты, содержащие уран

- Макинтошит $Th_3U(SiO_4)_3(OH)_4 \cdot H_2O$
- Торогуммит $Th_2U(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$
- Майтландит $(Pb, Ca)_2Th_3U_4(SiO_4)_8 \cdot 23H_2O$
- Николаит $(Pb, Ca)_2Th_3(UO_2)_4(Si_2O_7)_4 \cdot 2H_2O(?)$
- Пильбарит $PbTh(UO_2)(SiO_4)_2 \cdot 4H_2O$
- Эналит $(Th, U)O_2 \cdot nSiO_2 \cdot 2H_2O(?)$
- Ураноторит $(Th, U)SiO_4$

3. Цирконосиликаты, содержащие уран

- Наэгит $(Zr, Hf, Th, U)SiO_4(?)$
- Ямагутилит $(Zr, Hf, U)SiO_4(?)$
- (Циркон $ZrSiO_4$)
- (Циртолит $ZrSiO_4$)

4. Титаносиликаты, содержащие уран

- (Боденбендерит $(Mn, Ca)_3(Y, Er, Al)_2[(Si, Ti, U)O_4]_3 \cdot RO$)

IV. Титанаты

Делоренцит	$\text{Fe}_2(\text{TiO})_7\text{Y}_4\text{U}(\text{TiO}_3)_{17}$
Браннерит	$(\text{Ca}, \text{Fe})(\text{UO}_2)_2\text{Y}_2(\text{Th U})(\text{TiO}_3)_7$
Иттрокразит	$\text{CaY}_6(\text{TiO})_2(\text{U}, \text{Th})(\text{TiO}_3)_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

V. Тантало-ниобаты

1. Тантало-ниобаты, содержащие от 2 до 28% (Y, Ce)₂O₃ и почти или совсем не содержащие Ti (меньше 5% TiO₂)

- Гр. колумбита (ромб. с.)
Тоддит FeNb_2O_6 , сод. около 10% окислов урана
- Гр. самарскита (ромб. с.)
Самарскит $(\text{Y}, \text{Er})_4[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7]_3$,
где Y и Er замещаются через $\text{Fe}, \text{U}, \text{Mn}$ и др.
Ишикаванит $5[(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{UO}_2 \dots)(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7] \cdot 2$
 $(\text{Y}, \text{Er} \dots)(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$
Ампангабейт. Водный танталониобат $\text{Fe}, \text{Y}, \text{UO}_2$
Илюмбониобит $(\text{Pb}, \text{Fe}, \text{UO}_2, \text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot (\text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm})_4$
 $(\text{Nb}_2\text{O}_7)_3$
Иттроколумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{UO}_2)_2(\text{Y} \dots)_4[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7]_5$
Иттротанталит $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{UO}_2)(\text{Y}, \text{Er} \dots)_2[(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7]_2$
Гиельмит — водный ниобо-танталат $\text{Ca}, \text{Fe}, \text{TR}, \text{U}, \text{Sn}$
- Гр. фергюсонита (тетрагон. с.)
Фергюсонит $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot (\text{Y}, \text{Er} \dots)(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$
(содержит до 6% UO₂)
(Er.) (Nb, Ta) O₄, содержит 3.5% UO₃
Сицилит
- Гр. микролита (куб. с.)
Джалманит $(\text{UO}_2, \text{Ca}, \text{Pb})(\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb})_3\text{O}_8(\text{O}, \text{OH})$
Гатчеттолит $(\text{UO}_2, \text{Ca}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Танталгатчеттолит $(\text{UO}_2, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})$

2. Титано-тантало-ниобаты

а) Титано-тантало-ниобаты, содержащие от 6 до 40% (Y, Ce)₂O₃

- Гр. блонстрандин — приорит (ромб. с.)
Общая формула: $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Th}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$
У блонстрандина отношение $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 1 : 4$
У приорита отношение . . . $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 1 : 2$
- Гр. поликраз-эвксенит (ромб. с.)
Общая формула: $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Pb}, \text{Fe} \dots)(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2(\text{O}, \text{OH})_6$
У поликраза отношение $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 1 : 4$ до $1 : 6$
У эвксенита отношение $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 1 : 3$ до $1 : 2$
Линдокит Th-Ca-эвксенит, сод. около 1% окислов урана
- Дополнение к гр. самарскита
Виикит — изоморфная смесь α-и β-виикита
α-виикит $\text{CaU}^{6+}(\text{HNbO}_5)_{1/3}$ } часть Nb замещается через Ti
β-виикит $\text{Y}_4(\text{HNbO}_5)_3$ }
- Неопределенные соединения
Хлопинит $\text{Fe}_3\text{Y}_4\text{U}^{4+}(\text{TiO}_3)_3(\text{NbO}_4)_5(\text{OH})$. Формула сомнительная
Писекит — тантало-ниобат и титанат $\text{Fe}, \text{Yb}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Th}, \text{U}$
- Титано-тантало-ниобаты, содержащие меньше 5% (Y, Ce)₂O₃ (куб. с.)
1. Эльсвортит. Мета-титано-ниобат. $\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}$
2. Гр. пирохлора
Пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th}, \text{Pb}, \text{Fe})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$
3. Гр. бетафита
Бетафит $(\text{Ca}, \text{Th}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_3(\text{O}, \text{OH})_9$
Самирсит $(\text{Pb}, \text{UO}_2)(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_3(\text{O}, \text{OH})_9$
Бломстрандит, водный титано-ниобо-танталат U и Ca
Менделеевит $\text{Ca}_2(\text{Ti}, \text{U})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_{11}$. Формула сомнительная

VI. Фосфаты

Фосфуранилит	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Салеит	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Отенит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ураношпатит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Ураноцирцит	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Фритчеит	$\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Бассетит	$\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Торбернит	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Метаторбернит	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Смешанная урановая слюдка	$(\text{Cu}, \text{Ca})(\text{UO}_2)_2[(\text{P}, \text{As})\text{O}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Ренардит	$\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Девиндит	$\text{Pb}_3(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Дюмонит	$\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Парсонсит	$\text{Pb}_2(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

VII. Арсенаты

Трёгерит	$(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Ураноспинит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Цейнерит	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Метацейнерит	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Вальпургин	$\text{Bi}_{10}(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{24}$

VIII. Ванадаты

Ферганит	$(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Уванит	$(\text{UO}_2)_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Карнотит	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Тюямунит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Раувит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 (+\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 20\text{H}_2\text{O} (?)$

IX. Уранаты

Кларкеит	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Pb})(\text{UO}_2)(\text{UO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ванденбрандеит	$\text{CuUO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Кюриит	$2\text{PbO} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (?)$ может быть содержит PbO_2
Фурмарьерит	$\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ураносферит	$(\text{BiO})_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

X. Сульфаты

Меджидит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O} (?)$
Иоганнит (гильпинит, пелигоит)	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Уранопилит	$(\text{UO}_2)_6\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
β -уранопилит	$(\text{UO}_2)_5\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Циппеит	$(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3-5\text{H}_2\text{O}$
Ураконит	$(\text{UO}_2)_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Уранохальцит, фоглианит, водные сульфаты	$(\text{UO}_2), \text{Cu}, \text{Ca}$

XI. Молибдаты

Урано-молибдат	$\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 (?)$
----------------	---

XII. Углеродистые соединения

Тухолит } Карбуран }	Асфальтоподобные вещества
-------------------------	---------------------------

ИЗ НАБЛЮДЕНИЙ НАД МНОГОЦВЕТНЫМИ ТУРМАЛИНАМИ

К. К. Матвеев

Полихромные или многоцветные минералы с зональным распределением окраски, чем бы она ни вызывалась, встречаются вообще относительно нередко. Сюда относятся, например, аметисты, дымчатые горные хрустали, бериллы с их разноцветиями, турмалины, диопсиды, полерые шпаты, флюориты, гипсы, кальциты и еще некоторые другие минералы с симметричным или иным расположением зон окраски.

На турмалинах и аквамаринах Забайкалья, бериллах уральских изумрудных копей и турмалинах Мурзинки и Липовки мне удалось впервые подметить некоторые замечательные особенности многоцветного окрашивания, важные для понимания их строения и роста.

Постепенно пополняя свои наблюдения, я ознакомился затем дополнительно с обширными собраниями турмалинов и бериллов в минералогических музеях Академии Наук СССР в Москве и Горного института в Ленинграде. В общем, мною было просмотрено несколько сот кристаллов.

Наблюдению подвергались исключительно кристаллы, имеющие так называемую «головку». Двухконечные, свободно образованные кристаллы турмалина встречались крайне редко, и я почти всегда имел дело с нарощими, т. е. одноконечными кристаллами.

Наблюдения производились большей частью макроскопически; во многих случаях я пользовался для рассмотрения окраски экраном из белой бумаги, но в светлые солнечные дни чаще прибегал к рассмотрению кристаллов на просвет с помощью $8\times$ лупы, а в пасмурные просматривал их на белом фоне матовой сильной электролампы. Эти простые приемы позволили мне установить ряд особенностей распределения окраски и строения кристаллов турмалина.

Различные по цвету соседние части кристалла, более или менее однородно окрашенные и резко отграниченные от соседних участков, мы называем зонами роста, или нарастания, слоями, или просто «полосками», что к ним очень подходило при рассматривании кристаллов на просвет.

Зоны «перерыва», параллельные зонам нарастания — весьма плоские полости, где кристаллизация заканчивалась, прекращалась и затем начиналась снова. Это плоские своеобразные псевдотрещины, отрицательные кристаллы. В турмалинах эти образования наблюдались очень редко, в бериллах — очень часто.

Многоцветные турмалины

Во введении к своей монографии «Цвета минералов» (1936) и в популярной «Занимательной минералогии» (1937) А. Е. Ферсман обращает внимание на то, что турмалины имеют замечательно пеструю изменчивую окраску и бывают почти всех цветов; благодаря поразительному разнообразию своих оттенков они получают многочисленные наименования (Ферсман, 1937). Иногда в пределах одного кристалла встречаются две окраски, например, малиновая и черная, или малиновая и зеленая (двухцветные камни), иногда в одном камне встречаются три окраски, например, верхушки винно-желтые, нижние части красно-бурые или бурые с тонким слоем розового цвета (трехцветные камни); если эти окраски повторяются, то возникают полихромные или многоцветные кристаллы («многоцветы»).

В многоцветных турмалинах, как известно, встречаются следующие два типа распределения окраски:

1. Цветные зоны (слои различной окраски) располагаются симметрично, параллельно граням призмы, т. е. главной оси кристаллов или не параллельно граням пирамиды. Схематические изображения поперечных дитригональных разрезов относящихся сюда зонально окрашенных турмалинов приводятся очень часто, как излюбленные примеры, в курсах минералогии и кристаллографии. Этот обычный тип распределения окраски встречается часто, давно всем известен и по своей относительной простоте не нуждается в особых объяснениях и толкованиях после многочисленных исследований и описаний д'Акиарди (d'Achiardi, 1893—1896), А. Е. Ферсмана (1922), А. Лакруа (Lacroix, 1922), В. Куница (Kunitz, 1929) и других исследователей.

2. Менее известны, хотя часто встречаются, многоцветные турмалины, окраска которых меняется по слоям, расположенным перпендикулярно или наклонно к главной кристаллографической оси. Сюда относятся, например, поперечно-полосатые турмалины Липовой и Шайтанки на Урале, Савватеевой или Уреучана в Забайкалье, острова Эльбы в Италии, Минаж-Жириайж в Бразилии, Мадагаскара и других месторождений драгоценных камней. Именно этот тип многоцветного окрашивания турмалинов является особо замечательным, но на него исследователи до сих пор обращали мало внимания и не пытались дать ему обоснованные объяснения. Наблюдениям над такими турмалинами и посвящена настоящая наша статья.

Многоцветными, или полихромными, полностью или отчасти являются в сущности многие разности прозрачных турмалинов, может быть, лишь за исключением иногда вполне бесцветных ахроитов. Например, рубеллиты из Липовой или Шайтанки, имеющие грани педиона и призмы, кажущиеся окрашенными монотонно, обнаруживают тем

не менее нередко (например, при тщательном рассматривании на просвет) проходящие через всю их толщу заметные, многочисленные, даже как бы бесчисленные поперечные тонкие и тончайшие параллельные между собой цветные плоские слои («полоски»), весьма различных, часто меняющихся оттенков карминово-красного или малинового цвета. То же относится и к другим, например, к зеленым, прозрачным турмалинам. Таким образом, монотонность (одноцветность) окраски многих кристаллов турмалина нередко является лишь кажущейся и, строго говоря, многоцветными являются многие практически считаемые одноцветными кристаллы, в которых тщательные наблюдения открывают зональные изменения интенсивности окраски с заметными, а иногда даже еле заметными плоскими границами между отдельными поперечными зонами.

Эти плоскости, перпендикулярные оси кристаллов, не являются ни плоскостями спайности, которые у турмалинов, по Дана (Dana, 1926) и по Майрсу (Miers, 1929), идут по $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}0)$, ни плоскостями отдельности, иногда наблюденными по (0001) у турмалинов. Рассматриваемые плоскости являются по своему происхождению не вторичными, обусловленными поперечным расколом, а первичными плоскостями нарастания кристаллов.

При просмотре большого числа кристаллов мне ни разу не пришлось наблюдать в их поперечных разломах плоскостей отдельности параллельных (0001) и проходящих через всю толщу кристалла. Тщательный просмотр поверхностей разломов показал, однако, что изредка эта отдельность все же проявлялась, но не в виде единой плоскости, а в виде совокупности отдельных параллельных между собой плоских площадок, находящихся на различной высоте и приуроченных к отдельным, еще грубым призматическим субиндивидам, слагающим кристалл турмалина. Конечно, не всякая поперечная трещина в столбчатом кристалле является отдельностью, многие из них представляют трещины излома, но излома не плоского, а всегда несколько искривленного, раковистого.

В пределах отдельных субиндивидов в разломах через кристалл была обнаружена также довольно хорошая спайность по (1011) и $(11\bar{2}0)$.

Указанные два типа зонального распределения окраски вместе не встречаются, но все же из этого правила наблюдаются иногда исключения, и в этом случае второй тип все же преобладает над первым; иногда наблюдается некоторое их чередование; тогда зоны первого типа облекают собою зоны второго; обратный случай мною хотя и не наблюдался, но, вероятно, также существует.

В многоцветных кристаллах турмалина 2-го типа можно различать следующие три способа распределения окраски:

1. Поперечные цветные зоны, редко широкие, большей частью узкие, тонкие и до тончайших, иногда даже чуть видимые невооруженным глазом, но всегда резко разграниченные, следуют строго параллельно хорошо развитому педиону. Кроме призмы и педиона, других граней на кристалле нет или они очень слабо развиты. Поперечно-полосатая, иногда многоцветная тончайшая зональность или выражена резко по всему кристаллу, или же сосредоточена, сгущена вблизи его «головки», т. е. около педиона. Последнее явление впервые было отмечено Боуменом (Bowman, 1902), но лишь мимоходом. В. И. Воробьев (1901) в своей монографии о турмалинах совсем не упоминает о нем.

2. Зоны следуют параллельно другим граням, находящимся на головке кристалла, например, граням пирамиды, педион развит слабо или даже отсутствует. Поперечной тонко-полосчатой зональности или нет, или она присутствует только местами, границы между зонами могут быть неясными или реже резкими, в этом случае они находят иногда свое внешнее выражение на гранях призмы в отчетливой косо расположенной штриховке.

3. Поперечные зоны имеются, а педиона на кристалле нет; это указывает, что ранее он на кристалле все же был хорошо образован.

Наши наблюдения относятся преимущественно к 1-му случаю зонального распределения окраски турмалина.

Здесь следует прежде всего отметить, что развитие многоцветной полосчатой поперечной зональности более характерно для конца роста кристаллов турмалина, чем для его начала. Что касается свободно образованных кристаллов турмалина, то встречающиеся в них поперечные цветные зоны прекращаются с приближением к концу, на котором нет педиона.

Некоторые исследователи, как, например, В. И. Вернадский (1912, 1937) и А. Лакруа (Lacroix, 1922), полагают причину несимметричного распределения окраски — появления разного цвета на разных концах двухконечного кристалла — в гемиморфизме турмалина, обладающего, как известно, полярной главной осью, имея в виду, вероятно, свободно образованные кристаллы, начальный центр роста которых находился где-то в их середине, причем условия роста и восприятия изоморфных подмесей (пигментов) были в решетке совершенно различными по направлению каждого из концов полярной оси. Но эти гипотетические предположения не имеют достаточных оснований, так как: 1) упускается из виду, что бывают турмалины сплошь одного цвета; 2) турмалины являются большей частью выросшими, а не свободно образованными кристаллами; 3) поперечно-полосатая многоцветность очень часто приурочивается к последней стадии роста выросших кристаллов. На отсутствие прямой связи между различной окраской обоих концов кристалла турмалина и его гемиморфизмом указывает также Боумен

(Bowman, 1902). По Лакруа (Lacroix, 1922, 416), у выросших кристаллов турмалина свободный конец почти всегда образован антилогичным полюсом, и возможность получать кристаллы, снабженные их аналогичным полюсом, представляется весьма редко. Таким образом, из нашего рассмотрения можно исключить вопрос о распределении цвета в тех кристаллах турмалина, рост которых происходил одновременно по противоположным направлениям вдоль полярной оси. Распределение и изменение окраски в кристаллах, вообще говоря, может зависеть: 1) от изменения химического состава раствора или расплава с участием летучих в ходе кристаллизации; 2) от условий восприятия кристаллической решеткой изоморфных и других примесей, содержащих хромофоры; 3) от способа роста кристалла, который может быть очень разнообразен, а в истории развития отдельного кристалла — и очень сложен.

О многократном изменении химического состава среды, в которой шло образование многоцветных кристаллов турмалина, свидетельствует, конечно, самое образование в них многих цветных зон, а также обнаружение видимых тонких и тончайших поперечных бесцветных зон в кристаллах ахроитов, что непосредственно указывает на различие в них показателей преломления, а стало быть, и на изменение химического состава материнской среды.

На остановки в росте кристаллов турмалина указывают резкие плоские границы между соседними, различными по цвету или светопреломлению, поперечными зонами.

Условия восприятия кристаллической решеткой изоморфных примесей, вызывающих окраску кристалла, меняются в ходе кристаллизации и могут быть различными в ее начале и конце. Поперечные зоны, указывающие на изменение химического состава материнской среды, распространяются иногда по всему кристаллу, но чаще их число резко увеличивается с приближением к педиону (0001). Сосредоточение окраски в головке кристалла общеизвестно. Возможно, что здесь происходит своеобразный процесс в какой-то мере «вынужденной» кристаллизации, принудительного включения в решетку из последних остатков маточного расплава или раствора изоморфных или других примесей, вызывающих окраску, которые не были восприняты кристаллом ранее, в начале и в середине процесса кристаллизации.

Наблюдения показывают, что цветные поперечные зоны с резкими между ними границами, развитыми во всю толщу кристалла, характерны только для роста кристаллов, при исключительном развитии на них педиона, причем в этом случае кристаллы турмалина иногда явственно обнаруживают сложение из паутиноподобных волокон, параллельных или гипопараллельных по отношению друг к другу и оси кристаллов. Но если возникновение педиона и поперечных тонких различающихся

своими оттенками цветных зон в этом случае вполне понятно, то все же требует разъяснения возникновение при указанном условии граней призм иногда малых граней пирамид на головке кристалла в последнюю стадию кристаллизации. Возможное объяснение: одно направление роста очень сильно преобладает над другим; необходимо допустить, что в самом начале рост кристалла шел по многим направлениям, в том числе и перпендикулярно к граням возможных призм, и что поперечные размеры первоначального скелетного кристалла с некоторыми очертаниями призм уже были заложены и таким образом была создана предпосылка для дальнейшего образования столбчатого сложного, по существу волокнистого призматического кристалла с педионом. Всякий другой рост здесь видимым образом исключался, но как подчиненный в скрытом виде сохранялся и затем в той или иной мере проявлялся в последнюю стадию кристаллизации, когда в окружающей среде был уже недостаток вещества и при наибольшей скорости кристаллизации из многих центров роста по направлению к педиону (волокнистая кристаллизация) могли выявляться и наименьшие по направлению к граням пирамид. Таким образом, необходимо притти к заключению, что первая, средняя и последняя стадии кристаллизации, иногда очень отличающиеся одна от другой, имеют каждая особое кристалло-генетическое значение.

Если рост столбчатого кристалла турмалина идет перпендикулярно к педиону с образованием поперечных зон нарастания, проходящих перпендикулярно к граням призмы через всю толщу кристалла, и если при этом окраска цветных слоев («полосок») вблизи педиона не появляется на периферии призм, то вывод отсюда может быть сделан только один: при сложном, осцилляционном росте такого кристалла турмалина возникают не пирамиды роста Бекке или их предел — конусы, а призмы роста или их предел — цилиндры (ср. коноидный тип *cone in cone* — кристаллов и цилиндрический, установленный Лакруа для кристаллов турмалинов). Призмы или цилиндры роста или, что то же, поперечные зоны и волокна, слагающие кристалл, являются новыми устанавливаемыми структурными единицами, строящими кристалл турмалина и, возможно, других столбчатых кристаллов.

Образование призм у сложных столбчатых кристаллов турмалина происходит передвижением, т. е. нарастанием параллельно самому себе сложного педиона при минимальном расходе вещества на формирование самых граней сложных призм, по существу, совокупности бесчисленных призматических граней или тончайших паутинообразных волоконцев, в связи с чем стоит и образование продольной штриховки на «призматических» гранях кристаллов турмалина.

Вопрос о причине последовательности в образовании цветных зон турмалина не выяснен. Лакруа считает, что сочетания цветов турма-

лина не подчиняются никакому закону, но что в определенных месторождениях, или в их частях, или, по крайней мере, в пределах одного и того же «гнезда» (занорыша), поры, полости, пустоты встречается постоянное или, по крайней мере, преобладающее расположение цветов. Иногда наблюдается чередование различных окрасок.

Проведенное автором изучение цветных поперечных зон позволяет указать на одну закономерность: полоски синеватого цвета образуются перед концом или в самом конце кристаллизации; исключения из этого правила, повидимому, редки.

Как вывод из всего изложенного намечается следующее.

Каждая зона с особой окраской отличается по своему химическому составу от соседней и соответствует особому минералу; могут встретиться многоцветные турмалины с почти невидимыми при обычных способах наблюдения зонами окраски, несколько отличных, хотя и слабых, оттенков, практически признаваемых за одноцветные; турмалины, как это особенно хорошо показал Лакруа (Lacroix, 1922), также могут иметь весьма сложное строение из зон различного типа и являются поэтому кристаллами сложного образования. Таким образом, вопрос о химическом составе турмалина, трудный и сам по себе, встает перед нами сейчас во всей своей сложности. Становится ясным, что при аналитических работах необходимо соблюдать величайшую осмотрительность и тщательность, выбирая действительно вполне однородный материал, который затем будет охарактеризован полученными для него точными числами.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский В. И. Минералогия, 1912, вып. 2, 499—500.
 Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты, и их аналоги, 1937, 343.
 Воробьев В. И. Зап. Мин. общ., 1901, 39.
 Лебедев Г. Учебник минералогии, 1907, 366, 367.
 Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни России, 1922, т. 1.
 Ферсман А. Е. Цвета минералов, 1936.
 Ферсман А. Е. Занимательная минералогия, 1937.
 d'Achiardi. La tourmaline del granito elbrano. Pisa, 1893—1896.
 Bowman H. L. Ueber das Mineralvorkommen zu Haddam Neck in Connecticut. Zs. Krist., 1902, 37, 108—111.
 Dana E. S. A text book of Mineralogy, 1926.
 Kunitz W. Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe etc., Chem. d. Erde, 1929, 4, H. 2, 214—227.
 Lacroix A. Minéralogie de Madagascar, t. 1, 421—432.
 Miers H. A. Mineralogy, 1929.
 Wild G. O. Praktikum der Edelsteinkunde, 1936.
 Worobieff W. I. Zs. Kryst., 1900, 33, 274—275.

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ МИАСКИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

Л. Л. Солодовникова

В связи с изучением щелочных полевых шпатов пегматитовых месторождений Союза ССР (Солодовникова, 1935, 1937, 1940) мною была предпринята поездка в Ильменские горы. В пределах Ильменского щелочного массива были осмотрены пегматиты различных петрографических зон и собран материал по полевым шпатам миаскитовых пегматитов, расположенных в районе базы Минералогического заповедника (копи 135, 8, 6 и др.).

Результаты исследования собранного материала и составляют содержание настоящей статьи.

1. Ильменские горы, как известно, представляют антиклинальную складку, в ядре которой залегают миаскиты. С востока и запада их окаймляют щелочные эгрин-авгитовые сиениты, к периферии массива сменяющиеся роговообманковыми гранитами, а затем гранито-гнейсами. Между этими главнейшими породами Ильменских гор установлен ряд непрерывных переходов, указывающий на тесную геохимическую связь между ними.

Образование пород ильменского кристаллического комплекса А. Н. Заварицкий (1924, 1926—1927, 1931, 1939) приписывает интрузии магматических масс, внедрившихся в толщу силурийско-девонских и, быть может, каменноугольных пород. Интрузия эта произошла в связи с образованием антиклинального вздутия, а самая кристаллизация магмы протекала при участии бокового давления на значительной глубине.

По мнению большинства исследователей (Д. С. Белянкин, А. Н. Заварицкий, А. Е. Кузнецов, Б. М. Куплетский), щелочные породы Урала генетически связаны с гранитами.

2. В соответствии с установленными для Ильменского кристаллического комплекса тремя петрографическими зонами, в пределах его различают три типа пегматитов: 1) нефелино-полевошпатовые — миаскитовые, 2) полевошпатовые — сиенитовые, 3) кварцево-полевошпатовые — гранитные.

Миаскитовые пегматиты залегают по преимуществу среди миаскигов, встречаясь иногда в сиенитовой зоне и среди гранито-гнейсов. От вмещающих их миаскигов они отличаются большей крупностью зерна и значительным накоплением второстепенных минералов. Здесь намечается следующий порядок выделения минералов: 1) пироклор, апатит,

циркон, магнетит; 2) титанит, лепидомелан, ильменит; 3) флюорит; 4) полевой шпат, нефелин, содалит, кальцит; 5) канкринит, гидрозеан; 6) альбит.

На гранитный порядок кристаллизации в миаскитовых магмах впервые обратил внимание Ионсон (Johnsen, 1901).

3. Полевые шпаты миаскитовых пегматитов Ильменского щелочного массива представлены существенно кали-натровыми разновидностями — микроклин-пертитами. При этом К-полевой шпат имеет триклинную ориентировку оптической индикатрисы, относительно большой угол оптических осей — $2V$ и типичную для микроклина двойниковую решетку. Наряду с этим наблюдались случаи нерешетчатого микроклина, но ортоклаз вовсе не встречался. Различные по окраске полевые шпаты имеют удельный вес 2.572—2.584. Характерной чертой К-Na полевых шпатов миаскитовых пегматитов является непостоянство оптических констант, даже в пределах одного зерна полевого шпата; константы имеют такие средние значения: $N_g = 1.525 \pm 0.001$, $N_p = 1.518 \pm 0.001$, $N_g - N_p = 0.007$; $2V$ меняется от -70 до -84° .

Указанные свойства К-полевых шпатов характеризуют миаскиты и их пегматиты как древние интрузии, застывшие на большой глубине.

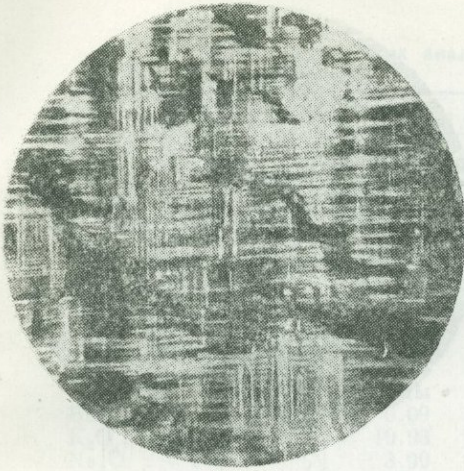
4. Изучение микроструктуры К-Na полевых шпатов показало, что микроклин содержит различного рода пертитовые вростки Са-На полевого шпата. Морфологически намечается три типа пертитовых прорастаний: а) тонкие волокна, ориентированные параллельно (100) или в плоскости мурчисонитовой спайности (701) микроклина «хозяина»; б) правильные шнуровидные вростки, расположенные в плоскости (110) и (110) микроклина; последние образуют две системы вростков, каждая из которых расположена под углом около 60° к (010) микроклина; в) более крупные, но менее правильные жилки и, наконец, совершенно неправильные пятна, появляющиеся на протяжении шнуровидных вростков или в местах их пересечения.

Различные типы пертитовых структур и их взаимные переходы можно наблюдать на одном кристалле микроклин-пертита или даже в пределах одного шлифа (фиг. 1—8) ¹.

Са-На полевой шпат пертитовых вростков представляет весьма кислый плагиоклаз, характер которого колеблется от чистого альбита до альбит-олигоклаза Pl № 10 и обычно отвечает № 4—6. Константы его: $N_g = 1.535 \pm 0.001$; $N_p = 1.523 \pm 0.001$; погасание относительно (001) 19 — 23° ; $2V$ меняется от $+74$ до $+80^\circ$.

Пертиты вначале возникли вследствие распада гомогенного К-На полевого шпата и только в дальнейшем, при вытеснении микроклина альбитом, появились пертиты замещения.

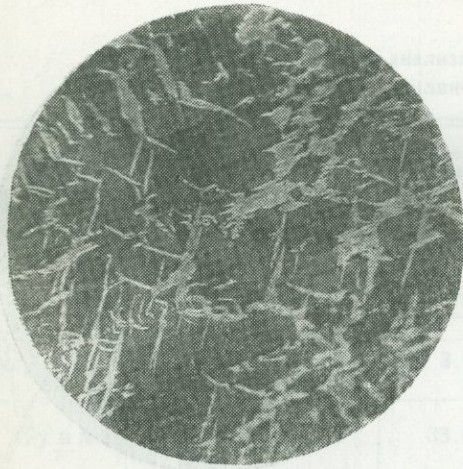
¹ Микрофотографии соответствуют наблюдениям в поляризованном свете при скрещенных николях. Разрезы ориентированы по (001) и (010). Увеличение $\times 50$.



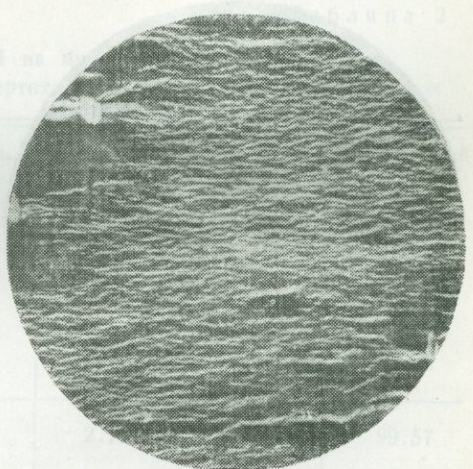
Фиг. 1. Микроклин с двойниковой решеткой. Сечение по (001)



Фиг. 2. Микроклин-пертит. Микроклиновая решетка. Шнуровидные вроски альбита по (001) и более крупные пятна Аб с шахматной структурой. Разрез по (001)



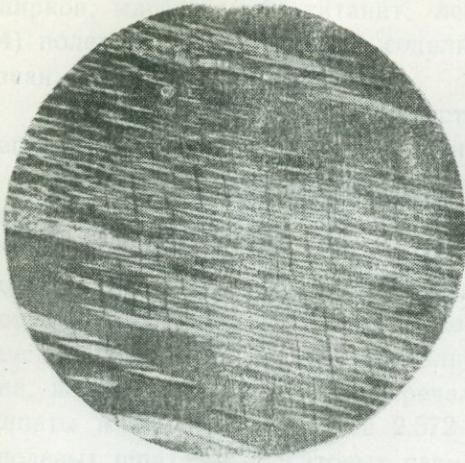
Фиг. 3. Шнуровидный пертит, переходит в пятнистый. Шнуровидные вроски Аб по (110) и $(1\bar{1}0)$. Разрез по (001)



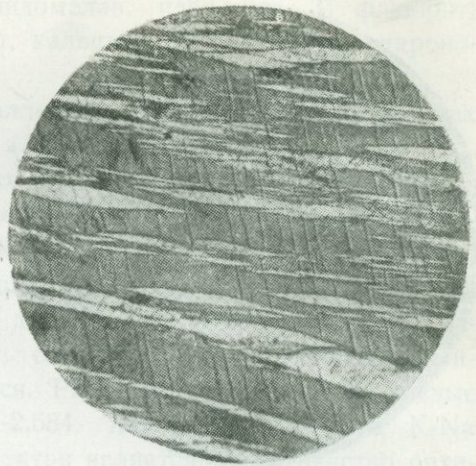
Фиг. 4. Микроклин пертит. Волокна Аб ориентированы по (100). Местами формируются мелкие жилки и пятна. Разрез по (001)

Кроме обычных для миаскитовых пегматитов микропертитов, встречаются и криптопертиты. Последние либо образуют совершенно самостоятельные кристаллы, либо развиваются в форме периферической каемки на микроклин-пертитах.

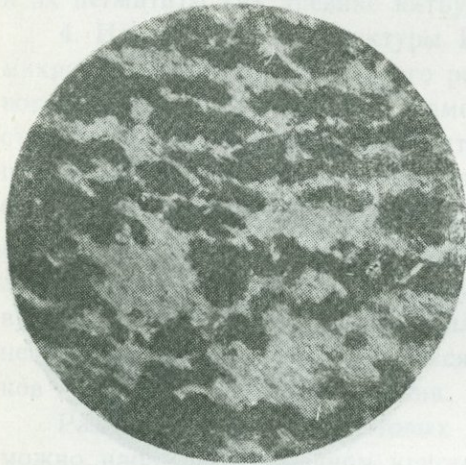
Криптопертиты имеют волнистое погасание; угол погасания при этом сильно колеблется. Явление это стоит в связи с колебаниями в



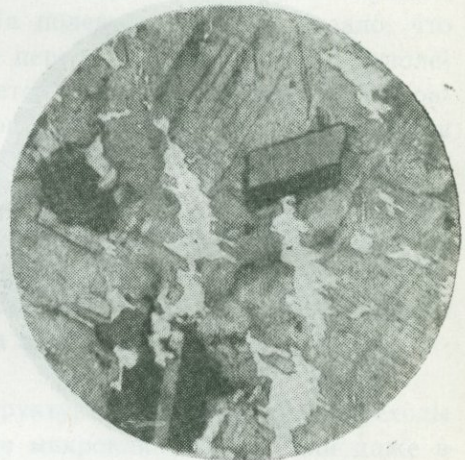
Фиг. 5. Тонкие волокна Ab, переходящие в жилки. Разрез по (010)



Фиг. 6. Мелкие шнуровидные вроски Ab, формирующиеся в жилки. Разрез по (010)



Фиг. 7. Пятнистый пертит с шахматной структурой Ab. Разрез по (001)



Фиг. 8. Пойкилитические вроски Ab в микроклин-пертите. Разрез по (001)

содержании альбитовой молекулы в форме субмикроскопических и криптопертитовых вросков или в виде твердого раствора.

В микропертитах иногда наблюдаются пойкилитические вроски альбита в виде простых карлсбадских или манебахских двойничков (фиг. 8).

5. Химическому анализу были подвергнуты два образца микроклин-пертита (из копи 135), наиболее часто встречающегося в место-

Таблица 1

Данные химических анализов К-На полевых шпатов

Компоненты	Анализ I		Анализ II	
	в вес. %	в пересчете на 100%	в вес. %	в пересчете на 100%
SiO ₂	65.76	65.82	64.28	64.70
TiO ₂	Нет	—	Нет	—
Al ₂ O ₃	18.48	18.50	19.60	19.73
Fe ₂ O ₃	0.10	0.10	0.15	0.15
MnO	Следы	—	Следы	—
CaO	0.44	0.44	0.42	0.42
MgO	Следы	—	Следы	—
BaO	0.09	0.09	0.40	0.40
K ₂ O	10.93	10.94	9.94	10.01
Na ₂ O	3.90	3.90	4.29	4.32
Пог. при прок.	0.21	0.21	0.27	0.27
Сумма	99.91	100.00	99.35	100.00

Таблица 2

Пересчет химического анализа I на минеральные компоненты
микроклин-пертита (%)

Окислы	К полев. шпат	Na полев. шпат.	Ca полев. шпат	Ba полев. шпат.	Вычлсленный состав
SiO ₂	41.38	22.68	0.95	0.07	65.08
Al ₂ O ₃	11.84	6.42	0.80	0.06	19.12
CaO	—	—	0.44	—	0.44
BaO	—	—	—	0.09	0.09
K ₂ O	10.94	—	—	—	10.94
Na ₂ O	—	3.90	—	—	3.90
Сумма	64.16	33.00	2.19	0.22	99.57
	Mi	Ab	Ap	Ce	
Приведенное к 100%	64.44	33.14	2.20	0.22	100.00
		35.34 Pl № 6			

рождении: I — белый полупрозрачный и II — белый непрозрачный. Анализы выполнены химиком В. А. Егоровым. Результаты анализов и пересчеты их на элементарные полевые шпаты микроклин-пертита помещены в табл. 1—3.

Параллельно с химическими анализами для тех же образцов микроклин-пертита из 135-й копи были произведены микроскопические

Таблица 3

Пересчет химического анализа II на минеральные компоненты
К-Na полевого шпата (%)

О к с л ы	К полев. шпат	Na полев. шпат	Ca полев. шпат	Ва полев. шпат	Вычисленный состав
SiO ₂	38.28	25.12	0.90	0.31	64.61
Al ₂ O ₃	11.34	7.11	0.82	0.27	19.54
CaO	—	—	0.42	—	0.42
BaO	—	—	—	0.40	0.40
K ₂ O	10.01	—	—	—	10.01
Na ₂ O	—	4.32	—	—	4.32
С у м м а	59.63	36.55	2.14	0.98	99.30
	Mi	Ab	An	Ca	
Приведенные к 100 %	60.05	36.81	2.15	0.99	100.00
		38.96 — Pl № 5			

подсчеты [на ориентированных по (001) и (010) шлифах] содержания альбита в форме пертитовых вростков.

Результаты оказались следующими:

I образец дал $\left(\frac{22.10 + 24.54}{2}\right) = 23.32\%$ Ab по объему, или 23.66% по весу от общего количества полевого шпата. Отсюда действительное содержание Ab $= \frac{(23.66 \times 93) + (76.34 \times 9)}{100} = 28.87\%$. Судя по углу погасания, относительно (001), равному $+19^\circ$, характер Ca-Na полевого шпата пертитовых вростков отвечает Pl № 5. Следовательно, К-Na полевой шпат I образца состоит из 71.13% Mi, 27.43% Ab, 1.44% An (28.87% Pl № 5), или, округляя цифры, имеем $Mi_{71}Ab_{27.5}An_{1.5}$.

II образец дал $\left(\frac{25.53 + 26.35}{2}\right) = 25.49\%$ Ab по объему или 26.40% по весу от общего количества микроклин-пертита. Вычисленное отсюда действительное содержание альбита, с учетом того количества натровой молекулы, которое находится в твердом растворе в однородном К-Na полевоом шпате, составит 31.18% . Учитывая затем характер Ca-Na полевого шпата пертитовых вростков [Pl № 5; угол погасания относительно (001) $= +20^\circ$], действительный состав микроклин-пертита можно выразить следующими цифрами: 68.82% Mi, 29.62% Ab и 1.56% An (13.18% Pl № 5), или $Mi_{69}Ab_{30}An_{1}$. Бросается в глаза отсутствие в формуле микроклин-пертитов цельзиановой молекулы: она остается неученной при микроскопическом подсчете.

Сравнивая данные химического анализа с результатами микроскопического подсчета, можно видеть, что они довольно близки между собой. Однако все же следует отметить, что химический анализ дает обычно большие цифры для альбитовой молекулы, сравнительно с микроскопическим анализом, так как в шлифе нельзя учесть всего количества Na-молекулы в составе K-Na полевого шпата, при наличии в нем субмикроскопических криптопертитовых вростков, либо твердого раствора Аб.

6. Количественный спектроскопический анализ микроклин-пертита из 135-й копи (I образец), произведенный Ю. М. Толмачевым в Радиовом институте Академии Наук СССР, дал следующие результаты (‰):

Sr	Ba	Rb	Cs	Li
0.09	0.07	0.04	0.002	0.0002

Точность определений равна $\pm 20\%$ от содержания. Анализ производился по методу спектров сравнения.

Качественно обнаружены: Fe, Mg, следы Mn, Ti, Be, следы Pb, Ga, Cu.

Более высокое содержание Sr сравнительно с Ba, установленное спектроскопически, требует дополнительного определения его путем химического анализа.

Опыты определения в микроклинах Rb и Cs путем химического анализа, проделанные В. Л. Мильчевской-Рутковской (1931), дали положительные результаты. В микроклинах Ильменских гор оказалось 2.0499‰ $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$ и 0.6193‰ $Cs_2Al_2Si_6O_{16}$.

По более ранним данным В. И. Вернадского (Verнадsky, 1909—1913), микроклин из Ильменских гор содержит 3.12‰ Rb_2O , или 10.89‰ $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$. Следовательно, в данном месторождении мы имеем рубидиевый микроклин, эмпирическая формула которого может быть представлена в виде $(K, Rb)_2Al_2Si_6O_{16}$, где часть алюмосиликата калия замещена молекулой $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$. В результате вышеприведенных исследований для полевых шпатов миаскитовых пегматитов Ильменских гор установлены следующие характерные особенности:

1) Отношение Na-молекулы к K-молекуле в микроклин-пертитах колеблется от 1:2 до 1:3. Следует отметить, что в пегматитах наблюдается повышенное содержание K, относительно содержания его в самих миаскитах. В связи с этим, полевые шпаты пегматитовых жил богаче молекулой K, чем полевые шпаты материнской породы.

Геохимической особенностью полевых шпатов является значительная примесь (1—2‰) цельзиановой молекулы и содержание редких щелочей — Rb, Cs и Li — элементов, характерных для гранитных магм.

2) Микроструктура, свойства и состав полевых шпатов миаскитовых пегматитов характеризуют их как магматические образования, возникшие на большой глубине под большим давлением в условиях медленной кристаллизации путем распада при охлаждении гомогенного К-На полевого шпата, однородного лишь при высокой температуре и распадающегося на два компонента при охлаждении.

3) Полевые шпаты миаскитовых пегматитов, обнаруживая полную аналогию с полевыми шпатами гранитных пегматитов, значительно отличаются от полевых шпатов нефелин-сиенитовых пегматитов агпаитовой кристаллизации. Последние обнаруживают своеобразное полисинтетическое двойникование (Куплетский, 1931) лишь по одному альбитовому закону, меньший угол оптических осей и нередко являются моноклинными аноктоклазами с малым $2V$. Это обстоятельство служит лишним доказательством связи миаскитовых пегматитов, а следовательно, щелочных пород Урала, с гранитной магмой.

4) Однако в противоположность гранитным пегматитам, в миаскитовых пегматитах резко отлично содержание и поведение Na. Увеличение Na в остаточном расплаве, где он, в противоположность K, долго сохраняется, приводит к образованию альбита в качестве самостоятельного компонента. Этот альбит — «белый сахаровидный» агрегат — является позднейшим продуктом и в гидротермальную фазу пегматитового процесса вытесняет ранее образовавшиеся К-На полевой шпат и нефелин.

5) Последовательность кристаллизации в миаскитовых пегматитах отвечает нормальной гранитной — главная масса К-На полевых шпатов кристаллизуется из остаточного пегматитового расплава после выделения цветных минералов и почти одновременно с нефелином. Минералы группы полевых шпатов выделяются в последовательности:

а) Ab_I — наиболее ранний, магматический альбит пойкилитических вростков.

б) Гомогенный К-На полевой шпат, устойчивый лишь при высоких температурах, и распадающийся при охлаждении с образованием «пертитов распада», состоящих из микроклина и альбита второй генерации — Ab_I .

в) Ab_{III} — альбит третьей генерации, вытесняющий собой К полевой шпат в пертитах распада с образованием «пертитов замещения»; он выделяется из остаточного богатого Na раствора, производя замещение предыдущих образований — «процесс пертитизации».

г) Ab_{IV} — альбит 4-й генерации — наиболее поздний «белый сахаровидный альбит» гидротермальной фазы пегматитового процесса. Массовое выделение его — «процесс альбитизации» — указывает на дополнительный привнос Na. Здесь, наряду с замещением предыдущих образований, имеет место наложение процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Аршинов В. В. Об одном калнево-натровом полевом шпате с Ильменских гор на Урале. Изд. Петр. инст. Lithogea, М., 1911.
- Баклунд О. О. Петрографическая провинция Ильменских гор. Геол. вестн., 1917, 3, № 1—6.
- Белянкин Д. С. Очерки по петрографии Ильменских гор. Изв. Спб. политехн. инст., отд. техн. и ест., 1909, 12, 1910, 13.
- Белянкин Д. С. Петрографическая карта Ильменских гор. Тр. Радиев. экспед. Акад. Наук, 1915, № 3.
- Белянкин Д. С. К интерпретации Ильменского петрографического комплекса. Геол. вестн., 1926, 5, № 1—3.
- Белянкин Д. С. Еще об Ильменском геологическом комплексе. Геол. вестн., 1929, 7, № 1—3.
- Белянкин Д. С. К петрографии Среднего Урала. Тр. Гл. Геол. разв. упр., 1931, вып. 56.
- Вернадский В. И. О цезии в полевых шпатах. Изв. Акад. Наук, сер. 6, 1909, 1910, 1911.
- Заварицкий А. Н. Петрографические наблюдения в окрестностях Миасского завода. Зап. Горн. инст., 1910, 3, вып. 1.
- Заварицкий А. Н. Главные черты в развитии вулканического цикла на Урале. Изв. Геол. ком., 1924, 43, № 3.
- Заварицкий А. Н. О роли изверженных пород в строении Ильменского петрографического комплекса. Геол. вестн., 1926—1927, 5, № 4—5.
- Заварицкий А. Н. Магматические и метаморфические породы Урала. Объяснительная записка к геологической карте Урала, 1931.
- Заварицкий А. Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. Тр. Урал. фил. Акад. Наук, 1939.
- Кузнецов Е. А. Щелочные породы южной части Кыштымской дачи. Тр. Инст. прикл. мин., 1930, вып. 43.
- Куплетский Б. М. Материалы к изучению хибинских полевых шпатов. Зап. Мин. общ., 1931, 60, № 1.
- Куплетский Б. М. К вопросу о генезисе щелочных пород. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1938, № 2—3.
- Мильчевская-Рутковская В. Л. Опыты определения рубидия и цезия в микроклинах. Доклады Акад. Наук, сер. А, 1931, № 10.
- Солодовникова Л. Л. Материалы к изучению полевых шпатов пегматитовых жил Северной Карелии. Тр. Ломоносов. инст. Акад. Наук, 1935, вып. 5.
- Солодовникова Л. Л. Полевые шпаты хибинских тундр. Тр. Ленингр. общ. ест., 1937, 66, вып. 1.
- Солодовникова Л. Л. Полевые шпаты Вишневогорского месторождения на Урале. Зап. Ленингр. гос. унив., 1940, вып. 1.
- Ферсман А. Е. О новой закономерности состава гранитных пегматитов. Доклады Акад. Наук, сер. А, 1931, № 4.
- Ферсман А. Е. Геоэнергетический анализ миаскитовых пегматитов Ильменских гор. Тр. Ильменск. заповедн., 1936, вып. 5.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1937, т. 3.
- Johnsen A. Natronsyenite und verwandte Gesteine von Miask. N. Jb. Min., 1901, 2.
- Vernadsky V. I. Sur la microclin et rubidium, Bull. Soc. Fr. Min., 1913, 36.

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ПЛОСКИХ КВАРЦЕВ С «БЕЛОЙ ПОЛОСОЙ»

Г. Г. Леммлейн

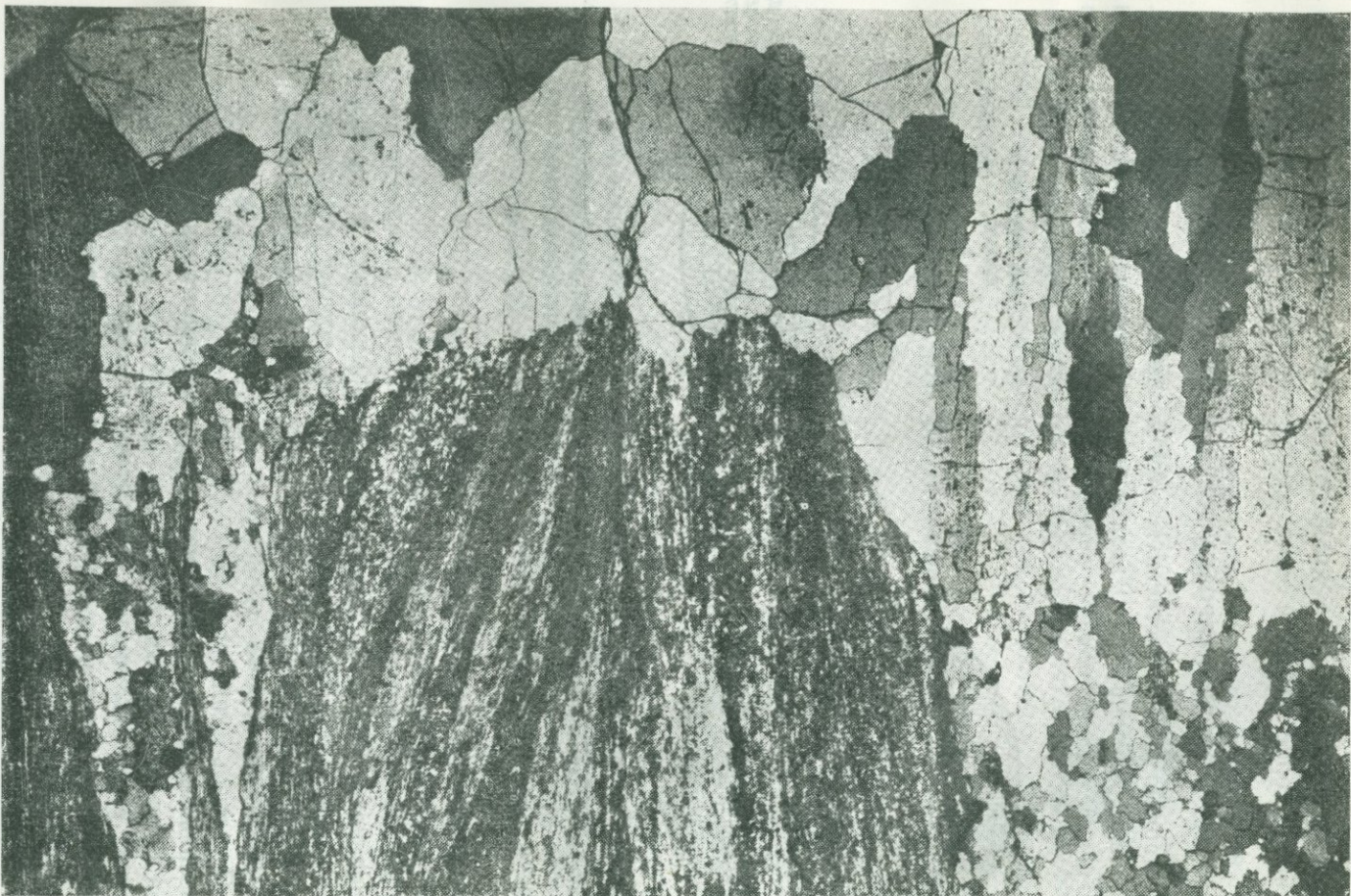
1. РОСТ КВАРЦА, ЗАПОЛНЯЮЩЕГО ТРЕЩИНЫ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Одной из задач изучения групповых свойств множества одновременно растущих кристаллов является рассмотрение законов сложения группы, образования первичной структуры агрегата в самом широком смысле слова. В частности, влияние слагаемых группы друг на друга и влияние условий кристаллизации на группу в целом.

С этой точки зрения известный интерес представляют процессы кристаллизации кварца в трещинах разрыва метаморфических пород. В таких месторождениях, генетически относимых к типу альпийских жил, образуются часто исключительного качества кристаллы горного хрусталя, добываемые как сырье для пьезокварцевых и оптических изделий.

Не раз было замечено, что кристаллы, растущие в жилах альпийского типа, являются продолжением зерен кварца породы, обнаженных трещиной (Schnaebele, 1925; Holzner, 1927), и что кристаллы обычно ориентированы по отношению к плоскости трещины осью *c* наклонно или даже параллельно, но почти никогда не перпендикулярно.

Процесс образования альпийских жил захватывает весьма значительные участки смятий метаморфических и глубинных пород. В известной мере, этот процесс может рассматриваться как своеобразное проявление самого метаморфизма. Полости, в которых происходил рост кристаллов горного хрусталя, были трещинами разрыва, пересекающими кварцево-серицито-хлоритовые сланцы почти перпендикулярно сланцеватости (фиг. 1). Со стенок этих устойчиво существовавших полостей и начинался рост кристаллов кварца. Естественно, что он начинался там, где на стенке трещины обнажались в породе зерна кварца. Кварц в самом сланце как породообразующий минерал представлен в виде небольших, 2—3 мм толщиной, иногда толще, мелкозернистых, линзообразных, выклинивающихся прожилков, параллельных сланцеватости. Зерна кварца таких, разорванных трещиной линзочек послужили зародышами для дальнейшей кристаллизации хрусталя. Под микроскопом в шлифе, вырезанном перпендикулярно стенке трещины с друзой выросших на стенку кристалликов, видна резкая граница между породообразующим кварцем линзочки, рассеченной трещиной, и непосредственно нарастающим на зерна породы кварцем, росшим уже в полости трещины. Раз кристаллизация горного хрусталя начинается на



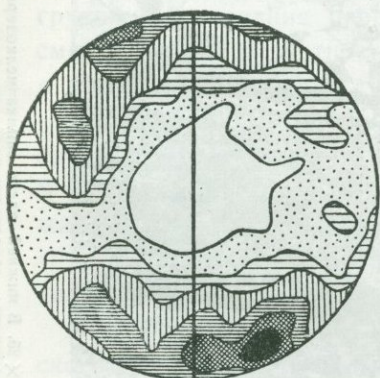
Фиг. 1. Кварцево-серпичито-хлоритовый сланец г. Сура-из, П. Урал. $\times 25$. В нижней части снимка — мелкозернистые прожилки кварца в сланце. В верхней части шестоватое и крупнозернистое заполнение трещины разрыва

7*

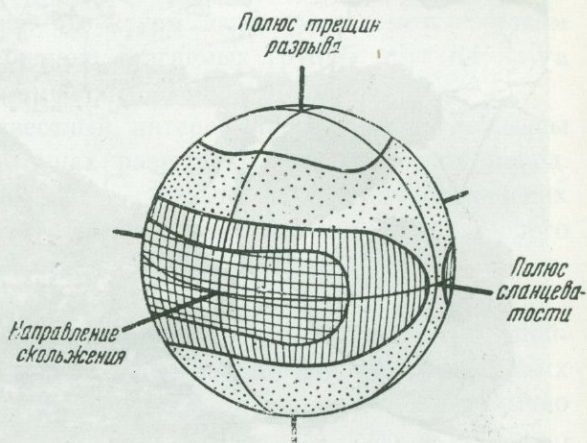
затравках, обнажающихся самой трещиной, то тем самым ориентировка кристаллов в жиле, по крайней мере, начальная, будет уже наперед задана ориентировкой зерен кварца в породе.

2. ОРИЕНТИРОВКА ЗЕРЕН КВАРЦА В ПОРОДЕ

Кварц играет существенную роль в самом метаморфизме сланцев. В условиях тектонического воздействия происходила его механическая и перекристаллизационная перегруппировка, приведшая в конечном



Фиг. 2. Диаграмма ориентировок 500 кварцевых зерен в сланце с горы Сура-из П. Урал. Проекция на плоскость трещин разрыва плотности распределения зерен кварца 0— $\frac{1}{2}$ —1—2—3—4—5%



Фиг. 3. Схематическая полюсная диаграмма кварца для В-тектонита

счете к определенной степени статистической анизотропии породы — ее сланцеватости, упорядоченности расположения ее минеральных компонентов. Систематические исследования обширного материала по методу W. Schmidt (1925) и В. Sander (1930), применивших федоровский столик и методы статистики, показали, что существует несколько различных типов упорядочения зерен кварца в подвергавшейся тектоническому воздействию породе.

Пользуясь универсальным столиком, я измерил ориентировку 500 зерен кварца в шлифе из кварцево-серицито-хлоритового сланца (гора Сура-из, Приполярный Урал), вырезанном параллельно трещине разрыва. На фиг. 2 представлена статистическая диаграмма выходов оптических осей кварца в шлифе, изображенная в равноплощадной проекции В. Шмидта. Центр диаграммы совпадает с полюсом трещины разрыва. Белое поле в середине не содержит ни одного выхода оптических осей кварца. Наибольший процент осей кварца расположен в разорванном поясе, совпадающем с плоскостью трещины, т. е. наибольшее количество зерен кварца ориентировано оптической осью почти

параллельно плоскости трещины разрыва. Вертикальная линия изображает след сланцеватости, перпендикулярной плоскости трещины (Лемлейн, 1939).

Для большей наглядности приведу изображение полюсной диаграммы в идеализированном виде на сфере (фиг. 3). В самой элементарной трактовке такая ориентировка происходит при пластической деформации по плоскостям скольжения ($10\bar{1}0$) и (0001) , ограничивающим трансформирующиеся зерна породы, вытянутые перпендикулярно главной оси и, очевидно, параллельно оси a . Наблюдаемая анизотропия ориентировки зерен кварца характерна для так называемых «поясных» или B -тектонитов.

3. СТАДИИ ЗАПОЛНЕНИЯ ТРЕЩИН

В каждой кварцевой жиле можно различать следующие, морфологически отличные стадии кристаллизации, характеризующие динамику пространства, в котором происходило отложение кристаллов: параллельношестоватый, зернистый и друзовый рост.

4. ПАРАЛЛЕЛЬНОШЕСТОВАТЫЙ РОСТ

В условиях, когда скорость разверзания трещины была меньше скорости роста зерен кварца по любому кристаллографическому направлению, образовывался параллельноволокнистый или шестоватый агрегат, целиком заполняющий весь просвет трещины во все время роста. Как это первый отметил О. Мюгге (1919, 1928), никакого самостоятельного упорядочения ориентировки, в результате роста зерен в этих условиях, не происходит, и кристаллическая ориентировка всех столбиков остается неизменной, наследованной от ориентировки зародышей. В жилах альпийского типа длина таких столбиков (т. е. толщина столбчатой жилы, или соответствующего слоя в жиле) может колебаться от нескольких миллиметров до десятков сантиметров, а толщина столбиков зависит от размеров исходных зерен. Только в редких случаях столбики перпендикулярны стенкам трещины; обычно они, вследствие одновременного продольного смещения стенок, наклонены под некоторым углом к стенке, причем наклон этот может меняться по длине столбика, вследствие чего столбики получают некоторый изгиб. Если во время роста волокнистой жилы происходил временный отрыв стенок от тела жилы, то это отмечалось засорением поверхности отрыва и, при продолжении роста волокон, — полосой включений осколков породы.

Вследствие роста волокон в непрерывном контакте со стенками и, очевидно, от механического их воздействия при неравномерном, возможно даже пульсирующем, темпе разверзания трещины, а также от продольных перемещений стенок, растущие кварцевые столбики испытывают пластические деформации. По плоскостям скольжения они разбива-

ются на множество слегка дезориентированных блоков, часто спаянных друг с другом прослоем с мельчайшими жидкими включениями (Laemtlein, 1929). Это придает столбикам кварца и всей шестоватой жиле молочно-белый цвет.

Редко столбчатое заполнение трещины осуществляется одним кварцем. В жилах альпийского типа обычно кварцу сопутствует какой-либо из второстепенных минералов жилы: чаще всего карбонат (кальцит, анкерит, сидерит), реже — адуляр, сфен, хлорит, амфибол и, изредка, отдельные удлиненные зерна гематита, апатита, сульфидов. Расположение столбиков разных минералов в плоскости жилы обычно отвечает полосчатому распределению зародышевых зерен минералов в породе. Карбонаты обычно растворяются, часто еще до окончания выделения кварца, и в образовавшихся свободных промежутках на кварцевых столбиках нарастает прозрачный кварц, показывающий своими гранями кристаллографическую ориентировку столбиков. Поскольку ориентировка столбиков задана зернами тектонита, то обычно удлинение столбика параллельно оси c $[11\bar{2}0]$ кварца, реже оно совпадает с другими наклонными направлениями.

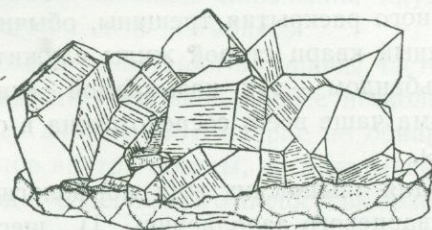
Развитие жилы может остановиться на этом соотношении скоростей разверзания и заполнения трещины, дающем шестоватую текстуру жилы. В некоторых случаях скорость разверзания трещины может быть больше скорости роста зерен в одном кристаллографическом направлении, но меньше скорости роста зерен в другом кристаллографическом направлении. Тогда, как отмечал О. Мюгге, наступит частичный геометрический отбор между растущими волокнами, и от начальной ориентировки сохранятся только волокна, ориентированные перпендикулярно стенке трещины направлением, имеющим скорость роста больше скорости разверзания трещины. Так как относительная скорость роста кварца в направлении $[11\bar{2}0]$ значительно выше, чем у других направлений в зоне призм, то, очевидно, условия частичного геометрического отбора почти всегда могут иметь место в шестоватых кварцевых жилах.

5. ЗЕРНИСТЫЙ И ДРУЗОВЫЙ РОСТ

Когда скорость роста кристаллов в любой ориентировке начинала отставать относительно скорости разверзания трещины, происходил отрыв от тела жилы и образовывалась зияющая полость. Естественно, что условия роста кристаллов в свободном пространстве резко отличны от роста между сжатыми стенками. Морфологически этот момент изменения условий роста в жиле четко отграничивается переходом от столбчатой к крупнозернистой и друзовой текстуре жилы. Генетически кварц одной текстуры является непрерывным продолжением кварца другой, но часто, ошибочно, принимают его за выделения двух разных генераций.

В свободной полости зияющей трещины разрастание отдельных

кристаллов следует уже исключительно принципу геометрического отбора (Ферсман, 1922; Шубников и Леммлейн, 1927; Gross и Möller, 1923; Schmidegg, 1928). Для трещин разрыва в тектонитах, у которых минимум осевой полюсной фигуры кварца совпадает с полюсом трещины, как это обычно для *B*-тектонитов Приполярного Урала и Швейцарских Альп, наибольшее количество зерен кварца ориентировано перпендикулярно стенке осью *a* кристаллов, меньшее число зерен ориентировано осью *c* наклонно к стенке и совсем, или почти совсем, нет зерен с осью *c*, направленной перпендикулярно стенке трещины. Так как



Фиг. 4. Ориентировка кристаллов в друзе кварца из Швейцарских Альп
Мин. музей Ленингр. гос. унив.

скорость роста кристаллов кварца по направлению *a* в конечные стадии роста кристаллов намного отстает от скорости роста по оси *c*, то в силу отбора немногие наклонные к стенке кристаллы, разрастаясь, быстро затормозят рост многочисленных кристаллов, ориентированных осью *c* почти параллельно стенкам трещины (фиг. 4). Следовательно, статистическая анизотропия затравок в породе типа *B*-тектонита благоприятствует образованию в жиле сравнительно немногих, но крупных, не мешающих расти друг другу, кристаллов (Леммлейн, 1939). Хорошо известно, что при беспорядочной ориентировке множества зародышей, геометрический отбор приводит к образованию плотной корки кристаллов, ориентированных осью *c* перпендикулярно стенке трещины.

6. МОЛОЧНЫЙ КВАРЦ

Развержение трещины могло временно или даже окончательно остановиться до прекращения выделения кварца в жиле, что приводило к заполнению полости трещины крупнокристаллическим зернистым кварцем. Незначительные подвижки породы или сжатия вызывали появление пластических деформаций, механического двойникования по дофинейскому закону (Шубников и Цинзерлинг, 1933), и многочисленных трещин в кристаллах. Проникающие сейчас же по трещинам растворы залечивали их, выделяя кварц, а маточный раствор, застревающий в трещинах, давал бесчисленные вторичные жидкие включения (Laemm-

lein, 1929), придающие жильному кварцу молочный цвет. Только в редких случаях молочный цвет кварца обусловлен первичными жидкими или газовыми включениями, расположенными в кристаллах зонарно, согласно нарастающим граням. Вторичные жидкие включения расположены в плоскостях системы залеченных трещин, пересекающих зоны роста кристалла и пересекающихся друг с другом.

Нередко вдоль запрессованной жилы, по трещине, проходящей через жилу, происходило скольжение глыб породы; иногда висячий и лежащий бока жилы растаскивались на несколько метров. Кристаллы в таких жилах разбиты и несут явные следы скольжения по ним породы.

В случае повторного раскрытия трещины, обычно на контакте жилы с породой, молочный кварц старой жилы служит характерным для альпийских жил зальбандом — так называемой «кварцевой каймой». Такая кварцевая кайма чаще всего сосредоточена в одном из углов или в висячем боку жилы.

Таким образом, для альпийских жил морфологически различаются три основных типа кварцевого заполнения: 1) шестоватая текстура, 2) плотная крупнозернистая (молочная кайма) и 3) друзовая корка свободно нарастающих кристаллов. Генетически все они могут принадлежать одной формации. Хронологическая последовательность их может меняться; так, например, шестоватый кварц может начать образовываться на поверхности молочного кварца, или на шестоватом кварце непосредственно могут начать развиваться свободные кристаллы друзы.

Размеры каждого из этих трех текстурных элементов жилы могут варьировать в самых широких пределах, в зависимости от индивидуальной истории жилы или данного участка жилы. Так, могут быть жилы почти без шестоватого кварца или без кварцевой каймы. В некоторых относительно молодых жилах или участках жил редкие крупные кристаллы кварца нарастают непосредственно на свежееобнаженную породу. Если на породе успели вырасти тонкие игольчатые кристаллы рутила, волоски амфибола, лепестки гематита, то свободно разрастающийся на поверхности породы крупный кристалл кварца, не смещая ни одного волоска, захватывает все, что выросло на породе, безупречно консервируя в себе первоначальную картину роста минерального парагенеза, нигде не сохраняющегося в свободном состоянии в таком свежем виде.

На стенке трещины *B*-тектонита, среди множества зерен, ориентированных осью *c* параллельно стенке, меньшее число повернуто вокруг оси *c* так, что ось *a* направлена перпендикулярно стенке трещины. Из ориентировок с осью *c*, параллельной стенке трещины, такая ориентировка наиболее выгодна в смысле роста в свободном пространстве. Действительно, в альпийских жилах довольно часто развиваются кристаллы, уплощенные по паре параллельных граней призмы, прикрепленные одним концом оси *a* к породе. Особенно замечательны, так называемые, плоские, скрученные кварцы (Леммлейн, 1937). Так как ско-

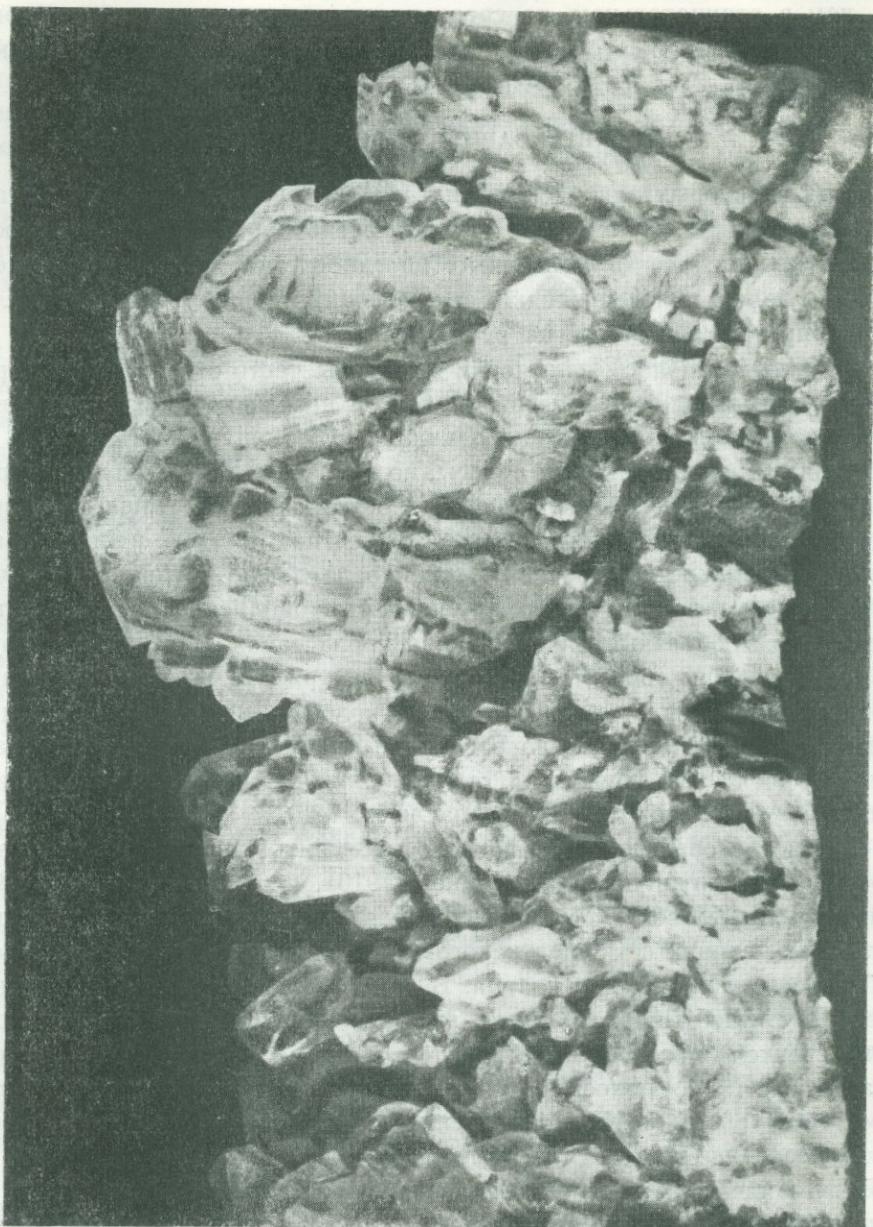
рость роста кристаллов кварца в положительном направлении оси a выше, чем в отрицательном, то среди плоских кристаллов подавляющее большинство оказывается прикрепленным к породе отрицательным концом оси a .

7. ПЛОСКИЕ КВАРЦЫ С «БЕЛОЙ ПОЛОСОЙ»

Для некоторых альпийских жил, как на Приполярном Урале, так и в Швейцарских Альпах и на Казбеке, очень характерны плоские кристаллы кварца, всегда мозаичные, иногда слегка деформированные, с узкой белой полосой жидких включений, идущей вдоль кристалла, иногда прямо, иногда слегка изгибаясь.

От плотной полосы включений в стороны часто ответвляются короткие полоски, придающие основной полосе несколько «мохнатый» вид. Шлиф через полосу включений в кварце не обнаруживает никаких посторонних минералов внутри полосы, но показывает блочное, неоднородное строение кварца, содержащего полосу включений. Чаще всего плоские кристаллы удлинены по оси a , реже по другим направлениям. Обычно они представляют явную субпараллельную группу с многочисленными полусамостоятельными головками субиндивидов. Иногда встречаются крестообразные, проникающие прорастания двух плоских групп кварца, имеющих общую белую полосу внутри. На Казбеке встречаются плоские кварцы, у которых вдоль полосы прирастает пластинка кальцита. Среди образцов из Швейцарских Альп встречаются аналогичные цепочечные группы кристаллов адуляра, не раз описывавшиеся в литературе (Scharff, 1864; Schnaebeli, 1925).

Из исследователей, пытавшихся объяснить происхождение этих своеобразных групп кварца (Иванов, 1916), Ф. Шарф (Scharff, 1864) подошел ближе всех к решению вопроса. Он считал, что белая полоса в плоских кварцах есть след какого-то волокнистого минерала, на который выросли кристаллики кварца. В действительности эти группы являются результатом нарастания кварца на кварцевый столбик, оставшийся на стенке жилы после растворения, например, карбонатно-кварцевого агрегата. Белая полоса в плоских кварцах является реликтом шестоватой текстуры жилы. Это объяснение не требует особых доказательств, когда исследуются не отделенные от породы группы, о положении которых в жиле приходится гадать, а наблюдаются сростки *in situ* на породе в жиле или, в крайнем случае, на штуфах (фиг. 5). Генетическая связь между плоскими кристаллами с полосой и шестоватой текстурой в этих случаях может быть прослежена во всех стадиях развития, от самых начальных этапов нарастания кварца на столбики кварца же, освободившиеся от растворенных соседних столбиков карбоната, где головки кристаллов только слегка проявляют кристаллическую ориентировку текстурного столбика, до крупных, хорошо развитых плоских, иногда изогнутых, кристаллов, в которых белая полоса даже кажется

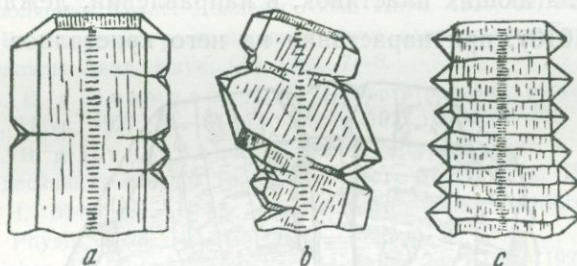


Фиг. 5. Друза плоских кварцев с «белой полосой». Швейцарские Альпы

лишь случайным посторонним включением. В жилах на Приполярном Урале мне на месте приходилось наблюдать все стадии развития столбчатой текстуры и образования плоских кварцев с белой полосой. Особенно хорошо это представлено в некоторых жилах Северного участка месторождения горы Сура-из и на одном участке горы Хусь-ойка, где шестоватая текстура достигает нескольких десятков сантиметров по волокну, а плоские кристаллы, выросшие на столбики в палец толщиной, весят по несколько килограммов. Труднее всего притти к правильному решению этой морфолого-генетической задачи, встретившись с сильно разрушенной жилой, где все кристаллы давно отделены от первоначального места прикрепления и следы их отлома успели регенерировать, а между тем такие случаи, пожалуй, более обычны в месторождениях Приполярного Урала и Альп, чем жилы, сохранившие друзовое сообщество кристаллов неприкосновенным.

8. СТРОЕНИЕ И ДЕФОРМАЦИЯ ПЛОСКИХ КВАРЦЕВ

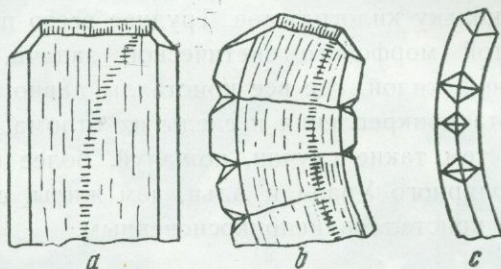
Детальное исследование структуры белой полосы показывает, что она состоит из прозрачных и белых поперечных штрихов, т. е. из пла-



Фиг. 6. Три основных типа плоских кварцев с «белой полосой»

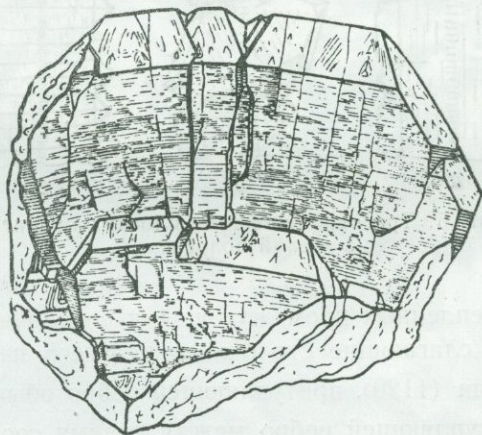
стинок кварца, скрепленных промежуточными прослойками его. Элементарные пластинки, слагающие столбик, чаще всего параллельны грани призмы второго рода ($1\bar{1}20$), притупляющей ребро обычной призмы, или грани ($11\bar{2}2$), притупляющей ребро между двумя соседними гранями ромбоэдров. На столбиках первого типа [пластинки ($11\bar{2}0$)] вырастают кристаллы, уплощенные по паре параллельных граней призмы ($10\bar{1}0$), удлиненные по столбику вдоль оси a кристалла. Субиндивиды мало выделяются, и вся группа часто мало отличима от одиночного плоского кристалла (фиг. 6). Столбики второго типа [пластинки по ($11\bar{2}2$)] при нарастании всегда дают группу, уплощенную по паре параллельных общих граней призмы, причем головки субиндивидов группы обычно резко обособляются с обеих ее сторон (фиг. 6b). Реже встречаются

группы, у которых столбик удлинен по $[10\bar{1}0]$, с элементарными пластинками, параллельными грани призмы $(10\bar{1}0)$. Они отличаются тем, что ясно выраженное групповое строение имеет вид стопки кристаллов, положенных друг на друга гранями призмы (фиг. 6с). По рисункам Ф. Шарфа можно судить еще о существовании групп, удлиненных, очевидно, перпендикулярно $(11\bar{2}3)$ и возможно $(10\bar{1}2)$.



Фиг. 7. Типы деформаций столбиков:
a — скольжение, *b* — веерообразный,
c — дугообразный изгиб

Изгибание столбика из пластин типа $(11\bar{2}0)$ или $(11\bar{2}2)$, вызванное скольжением слагающих пластинок, в направлении, лежащем в плоскости призмы $(10\bar{1}0)$, при нарастании на него кристаллов не обнаруживается



Фиг. 8. Веерообразно деформированный плоский кристалл с «белой полосой». Кошим-нер. П. Урал. нат. вел.

ваек никаких деформаций (фиг. 7а). Но довольно часто встречаются деформации столбика из пластин типа $(11\bar{2}0)$, слегка повернутых одна относительно другой по оси $[1\bar{1}00]$, т. е. перпендикулярно, к сильно развитой грани призмы, что придает нарощемому плоскому кристаллу веерообразный облик; в этом случае головки субиндивидов лучше развивают

ся на выпуклой стороне столбика (фиг. 7b, 8). Группы кристаллов, выросших на столбик типа пластинок ($10\bar{1}0$), веерообразно деформированы вокруг оси $[1\bar{2}10]$. Другой тип деформации придает группе дугообразный изгиб. В случае столбика с пластинами типа ($1\bar{1}\bar{2}1$) такой изгиб происходит вокруг оси $[0001]$ (фиг. 7c). Дугообразный изгиб столбика с пластинками типа ($11\bar{2}\bar{2}$) происходит по оси, являющейся ребром $[11\bar{2}\bar{3}]$ между гранями ромбоэдров. Плоские кристаллы, в особенности нарощие на столбики типа ($11\bar{2}0$), часто обнаруживают деформации одновременно по двум осям, т. е. веерообразную и дугообразную деформации.

Мне кажется, что более детальное изучение подобных образований, проявляющих полную кристаллографическую ориентировку реликтов предшествующей текстуры, позволит ближе решить некоторые, еще не совсем ясные вопросы текстурного анализа кварцсодержащих тектонитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванов Л. Л. Кальцит, кварц и прохлорит с Кавказа. Изв. Акад. Наук, 1916, 621—632.
- Леммлейн Г. Г. Наблюдения над скрученными кварцами. Изв. Акад. Наук, 1937, 937—964.
- Леммлейн Г. Г. Об ориентировке кристаллов кварца в альпийского типа жилах на Приполярном Урале. Доклады Акад. Наук, 1939, 22, № 1, 42—44.
- Ферсман А. Е. Элементы разграничения двух одновременно кристаллизующихся веществ. Доклады Акад. Наук, (A) 1922, 7—8.
- Шубников А. В. и Леммлейн Г. Г. Об ортотропизме роста кристаллов. Доклады Акад. Наук, 1927, 61—64; Zs. Krist., 1927, 65, 297—303.
- Шубников А. В. и Цинзерлинг Е. В. О фигурах удара и давления и о механических двойниках кварца. Тр. Ломон. инст. Акад. Наук, 1933, 3, 5—23.
- Gross R. u. H. Möller. Ueber das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Zs. Physik, 1923, 19, 375—387.
- Holzner J. Ueber die Aufwachsung der Kristalle. Zs. Krist., 1927, 65, 161—203.
- Laemmlein G. Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien. Zs. Krist., 1929, 71, 237—256.
- Möller H. Die Gesetze des Keim- und Kristallwachstums mit besonderer Berücksichtigung der Keimauslese und des orientierten Kristallwachstums. Diss. Greifswald, 1924.
- Mügge O. Die Vorgänge in der Gesteinwelt und ihre Messung. Nachricht. d. Gesellsch. d. Wiss. Gött., 1919, 78—100.
- Mügge O. Ueber die Entstehung faseriger Minerale und ihrer Aggregationsformen. N. Jb. Min., A, Beil.-Bd., 1928, 58, 303—348.
- Sander B. Gefügekunde der Gesteine. Wien, 1930.
- Scharff F. Ueber den Zwillingbau des Quarzes. N. Jb. Min., 1864, 530—564.
- Schmidegg O. Ueber geregelte Wachstumsgefüge. Jahrb. d. geol. Bundesanst., 1928, 78, 1—52.
- Schmidt W. Gefügestatistik. Min.-Petr. Mitt., 1925, 38, 392—423.
- Schnaebeler E. Dispositionen für Elektrizitätsleitung als Faktoren der Mineralbildungen und der Mineralumbildungen. N. Jb. Min., 1925, 51, 25.

К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ МАГНЕЗИАЛЬНО-НИКЕЛЕВЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ

Г. С. Грицаенко

Всю историю изучения магнезиально-никелевых гидросиликатов, начиная с 1788 г., когда Клапротом был описан первый никелевый силикат из месторождений Силезии, до настоящего времени, можно разбить на два больших периода.

Первый период (с 1788 по 1913 гг.) характеризуется появлением чисто описательных работ, посвященных отдельным минералам.

Так, за этот период были открыты и описаны следующие минералы: зеленая хризопразовая земля (Baer, 1852), пимелит (Karsten, 1800, 1808; Schmidt, 1884), алицит (Glöcker, 1844), вильямсит (Hermann, 1851), конарит (Breithaupt, 1865), рёттизит (Breithaupt, 1868), ревдинскит (Герман, 1868), нумеит (Bertrand, 1882; Des Cloizeaux, 1878; Liversidge, 1874), гентит, гарниерит (Garnier, 1878; Helmhacker, 1879), заулезит (Koenig, 1890), шухардтит (Starkl, 1884), никельсодержащий тальк (Bachmann, 1888), ревдинит (Коротков, 1891—92), «шоколадные руды» (Moor, 1890, 1894) и непуйт (Garnier, 1878; Glasser, 1906).

Второй, или новый период (с 1913 г. по настоящее время), характеризуется: 1) появлением ряда классификаций гидросиликатов никеля и магния, сперва — на основании их химического состава и физических свойств, а затем — с учетом некоторых методов современного минералогического анализа (рентгеновского, термического и т. п.); 2) постановкой более глубокого изучения отдельных минеральных групп, видов и разновидностей магнезиально-никелевых гидросиликатов.

Описаний новых минералов за это время почти не появляется: можно отметить лишь мауфит (Dana, 1937) и айдырлит (Годлевский, 1934).

Одну из первых классификаций дал Лейтмейер (Leitmeier, 1914), попытавшийся расклассифицировать магнезиально-никелевые гидросиликаты по химическому составу на две большие группы: никелевые силикаты без магния и магнезиально-никелевые силикаты, которые он, также в зависимости от их химического состава, в свою очередь, разбивает на более мелкие подгруппы.

Искусственность подобного деления минералов по соотношению магния и никеля, обладающих широкими пределами изоморфизма, совершенно очевидна.

Еще более неудачная попытка систематики магнезиально-никелевых силикатов принадлежит Крафту (Kraft, 1923), который делит минералы на группы в зависимости от их физических свойств (цвет, жирное ощущение наощупь) и присутствия или отсутствия глинозема.

Для последнего далеко не всегда точно установлено: входит ли он в состав рассматриваемого минерала или присутствует в виде примеси глинистых частиц. Вряд ли принципы этой классификации нуждаются в специальной критике, столь очевидна их полная несостоятельность.

Совершенно особо следует выделить классификацию магнезиальных и магнезиально-никелевых силикатов, данную акад. А. Е. Ферсманом (1913₁ и ₂) на основе глубокого химико-минералогического анализа этой сложнейшей группы «пасынков минералогии». Систематика эта и до настоящего времени лишь варьируется, частично дополняется и углубляется последующими авторами, не претерпевая, однако, принципиальных изменений.

А. Е. Ферсман выделяет для магнезиально-никелевых гидросиликатов 4 группы:

- 1) никелевого сепиолита $H_{16} (Ni, Mg)_4 Si_6O_{24}$,
- 2) гарниерита $H_{12} (Ni, Mg)_6 Si_6O_{24}$,
- 3) гентит-никельгимнита $H_2O (Ni, Mg)_8 Si_6O_{30}$,
- 4) никелевого серпентина-ревдинскита $H_{12} (Ni, Mg)_9 Si_6O_{27}$.

Для каждой из групп он подчеркивает возможность существования как чисто магниевых и никелевых членов, так и минералов переходного состава. Естественно, что вопросы структуры, изучения роли воды и пр. не могли в то время найти места в этой работе, тем более, что систематика магнезиально-никелевых силикатов была дана лишь попутно с капитальной классификацией чисто магнезиальных силикатов группы церматита, циллерита и др. и их алюмокремневых аналогов.

В 1936 г. автор настоящей работы, сводя все имевшиеся в литературе данные по изучению магнезиально-никелевых силикатов, пришел к выводу, что группа гентита-никельгимнита, выделенная акад. А. Е. Ферсманом, не подтверждается в достаточной мере фактическими материалами (Грицаенко, 1936_{1, 2}). Оказалось, что химические анализы всех известных к тому времени магнезиально-никелевых силикатов могут быть по соотношению оснований к кремнезему (т. е. по принципу, принятому в систематике акад. А. Е. Ферсмана) сведены к трем группам:

- 1) сепиолита-никель-сепиолита $2RO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O (n = 1-3)$,
- 2) керолита-гарниерита $RO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O (n = 0.5-2)$,
- 3) серпентина-непуита $3RO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O (n = 1-3)$.

Внутри каждой группы, в зависимости от соотношений магния и никеля, минералы могут подразделяться на магнезиальные, магнезиально-никелевые и никелевые члены ряда.

В 1937 г. Е. Ф. Алексеева и М. Н. Годлевский на основании рентгенометрического изучения минералов этой группы установили, что в качестве определенных минеральных видов можно выделить: 1) непуит,

магнезиальным аналогом которого является серпентин, и 2) гарниерит, близкий керолиту, но не являющийся его полным аналогом (Алексеева и Годлевский, 1937). Гентит они относят к гарниериту и исключают из систематики; что же касается сепиолита, то авторы считают, что никелевые аналоги этого минерала отсутствуют вовсе.

Таким образом, рентгенометрическое изучение подтверждает основные положения химической систематики в отношении групп, непугита, гарниерита и гентита и явно расходится в отношении сепиолита, точнее в отношении существования его чисто никелевых разновидностей.

Действительно, до настоящего времени еще не найдены чисто никелевые аналоги сепиолита, подобно гарниериту или непугиту соответствующих групп. Что же касается переходных разновидностей, так сказать «никелево-магнезиальных» сепиолитов, то они с несомненностью существуют и доказаны всеми методами современного минералогического исследования хотя бы для Аккермановского месторождения на Южном Урале (Ульянов, Грицаенко и др., 1937).

Е. Ф. Алексеева и М. Н. Годлевский не имели возможности воспользоваться этим материалом, так как их работа была сдана в печать еще до открытия указанного месторождения.

В разрез со всеми существующими вышеперечисленными классификациями идет классификация Симонны Кайер (Caillere, 1936), которая делит все магнезиально-никелевые силикаты по их термограммам на две группы: антигориты α и антигориты β , в зависимости от присутствия или отсутствия экзотермического эффекта при 750° .

Не говоря уже о том, что подобное деление совершенно уничтожает специфику и отдельных минералов и их групп, оно в ряде случаев просто не подтверждается фактическим материалом. Так, типичнейшие непугиты Тюленевского месторождения на Среднем Урале, которые на основании систематики Кайер следовало бы относить к антигоритам α , с характерным для них экзотермическим эффектом, не обнаруживают такового ни на одной из своих термограмм (Грицаенко, Бочарова и др., 1943).

Таким образом, на основании всех имеющихся материалов, к настоящему времени можно считать точно установленными следующие группы магнезиально-никелевых гидросиликатов:

1. Группа сепиолита, куда входит чисто магнезиальный член — собственно сепиолит, и никелево-магнезиальный — никель-сепиолит. По химическому составу сюда также попадают конарит и рётитизит; однако отсутствие точных исследований заставляет пока оставить вопрос о включении их в эту группу открытым.

2. Группа гарниерита, куда относятся: чисто магнезиальный — керолит, никелево-магнезиальный — никелевый керолит и магнезиально-никелевый (до почти чисто никелевого) — гарниерит.

Сюда же могут быть отнесены на основании химического состава

нумейт, гётит и заудезит, являющиеся, вероятно, не чем иным, как гарниеритом.

Для этой группы весьма интересно существование изокolloидных смесей гарниерита с ферри-галлуазитом (Годлевский, 1940), аналогами которых, видимо, являются так называемые «шоколадные руды» Новой Каледонии (Moore, 1890, 1894) и ревдинит (Коротков, 1891—1892).

3. Группа непуита, в которой аналогия магнезиальных и никелевых разностей представлена наиболее отчетливо и неоспоримо.

Для магнезиальной ветви здесь известны: волокнистый хризотил, пластинчатый антигорит, спутанно-волокнистый церматтит и матакolloидный серпофит, совпадающие по составу, дающие совершенно аналогичные рентгенограммы и термограммы, но отличающиеся по некоторым физическим свойствам и, в частности, резко отличные по форме и характеру агрегатов.

Для переходной, никелево-магнезиальной, ветви в этой группе известен лишь никелевый серпентин, или вильямсит. Для никелевой ветви — непуит и его коллоидный аналог — ревдинскит.

Весьма характерно, что для магнезиальной и никелевой ветвей этой группы наблюдаются, наряду с явно кристаллическими разностями (хризотил, антигорит, церматтит, непуит), типичные минеральные гели (серпофит, ревдинскит). Следует также отметить существование богатых глиноземом непуитов, представляющих переходные члены к хлоритам, что доказывается химическим и рентгеновским анализами (Грицаенко, Бочарова и др. 1943) и вполне увязывается с современным представлением о структуре этих минералов (Основные идеи геохимии, 1937).

Помимо вполне определенных минеральных видов и разновидностей, которые можно с достаточной уверенностью отнести к той или иной группе, имеется ряд магнезиальных и магнезиально-никелевых гидросиликатов переходного состава. Это — смешанные коагели, тончайшие изокolloидные смеси, неустойчивые представители временных равновесных систем, мутабиллиты, существование которых подчиняется закону Оствальда (Ферсман, 1914). Они в большинстве случаев довольно близко примыкают к той или иной определенной группе, не совпадая, однако, полностью с ее членами ни по составу, ни по свойствам.

Вопросам их классификации должны быть посвящены специальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Алексеева Е. Ф. и Годлевский М. Н. Рентгенометрическое изучение гидросиликатов никеля. Зап. Мин. общ., 1937, 66, вып. 1.

Ферсман Р. Ревдинскит как новый минерал и получение из него никеля. Горн. журн., 1868, 1, № 2.

Годлевский М. Н. Айдырлит — новый минерал. Зап. Мин. общ., 1934, 63, вып. 2.

8 Вопросы минералогии, геохимии и петрографии

- Годлевский М. Н. Изоколлоидные смеси. Зап. Мин. общ., 1940, 69, вып. 2—3.
- Грицаенко Г. С. 1. К минералогии Тюленевского месторождения никелевых руд. Зап. Ленингр. горн. инст., 1936, 9, вып. 2а.
- Грицаенко Г. С. 2. К систематике водных магнезиально-никелевых силикатов. Мин. сырье, 1936, № 3.
- Грицаенко Г. С., Бочарова А. П., Лямина А. Н. О непуите Тюленевского месторождения на Среднем Урале. Зап. Мин. общ., 1943, 72, вып. 1.
- Дана Э. С. Описательная минералогия, 1937.
- Коротков. Сообщение о новом никелевом минерале Ревдинских месторождений. Зап. Урал. общ. любит. ест., 1891—92, 13.
- Основные идеи геохимии, 1937, вып. 3.
- Ульянов Д. Г., Грицаенко Г. С., Крутов Г. А., Петрова Е. А., Шишulina М. Р. Месторождения силикатно-никелевых руд Орско-Халиловского района. Тр. Всесоюз. инст. мин. сырья, 1937, вып. 118.
- Ферсман А. Е. Соединения переменного состава в земной коре. Сб., посвящ. 25-летию научн. деят. В. И. Вернадского, 1914.
- Ферсман А. Е. 1. Материалы к исследованию и систематике водных магнезиальных силикатов. Тр. Геол. музея Акад. Наук, 1913, 7, вып. 6.
- Ферсман А. Е. 2. Исследования в области магнезиальных силикатов. Зап. Акад. Наук, 1913, 32, № 2.
- Bachmann I. Analyse eines Nickelhaltigen Talces. Amer. Chem. Journ., 1888, 10.
- Baer W. Ueber den Pimelit. Journ. prakt. Chem., 1852, N 55.
- Bertrand M. Sur les propriétés optiques de la Noumeite et de la Conarite. Bull. Soc. Fr. Min., 1882, 5.
- Breithaupt. Neue Mineralien. Berg- und Hüttenmännische Ztg., 1865.
- Breithaupt. Mineralogische Studien. Berg- u. Hüttenmännische Ztg., 1868.
- Caillière. Contribution à l'étude des minéraux des serpentines. Bull. Soc. Fr. Min., 1936, 59, 3—4—5.
- Des Cloizeaux A. Noumeite. Bull. Soc. Fr. Min., 1878, N 1.
- Garnier M. Sur la Garnierite. C. R., 1878, 86.
- Glasser M. Les richesses minérales de la N. Calédonie. Ann. Min., 1904, 4.
- Glasser M. Sur une espèce minérale nouvelle la népouite silicate hydraté de nickel et de magnésie C. R. 1906, 143; Bull. Soc. Fr. Min., 1907, 30.
- Glöcker E. Ueber ein neues Nickelsilicat aus Schlesien. Ann. Phys. u. Chem., 1844, 61.
- Helmehacker. Garnierit in Neukaledonien. Osterr. Zs. Berg- u. Hüttenwesen, 1879, 2.
- Hermann. K. Ueber die Identität von Williamsit und Serpentin. Journ. prakt. Chem., 1851, N 53.
- Karsten L. Mineralogische Tabellen, 1800 u. 1808.
- Koenig G. Neue Amerikanische Mineralvorkommen. Zs. Krist., 1890, 17.
- Kraft Ph. Ueber die genetischen Beziehungen des dichten Magnetits u. s. w. Mitt. Inst. Lagert. Preus. Geol. Land., 1923.
- Leitmeier H. Nickelsilicate. Dölter. Handbuch Min., 1914, 2, H. 1.
- Liversidge. A new mineral noumeite from N. Caledonia, Journ. Chem. Soc., 1874, N 12.
- Moore Th. New Caledonien nickel ores. Chem. News, 1890, N 52.
- Moore Th. The chocolate nickel ores of N. Caledonia. Chem. News, 1894, N 62.
- Schmidt A. Untersuchung des Pimelits von Schiesien. Ann. Phys. u. Chem., 1844, 61.
- Starke G. Ueber Schuchardtit. Zs. Krist., 1884, 8.

ОПАЛ, СОДЕРЖАЩИЙ ЩЕЛОЧИ

В. И. Герасимовский

В 1936 г. в Ловозёрском щелочном массиве (Кольский полуостров) автором на глыбах содалитового сиенита наблюдались своеобразные корочки и натёки, природу которых удалось установить лишь после детального изучения. При этом выяснилось, что это опал, содержащий значительное количество щелочей, а также фтор.

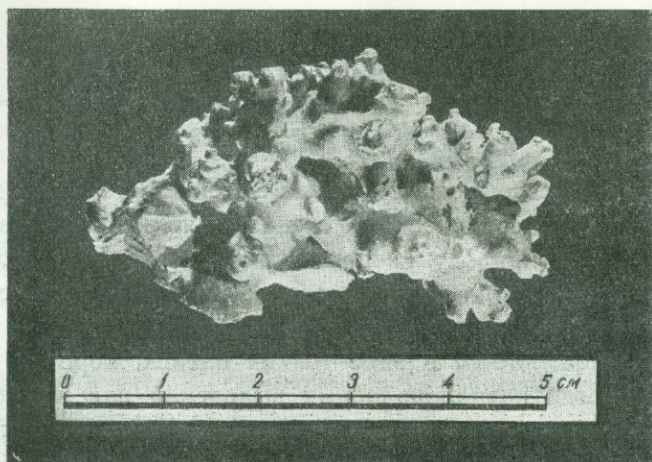
Минерал наблюдается в виде тонких плёнок, корочек до 2—3 см толщиной, а иногда кораллоподобных выделений или же образований, напоминающих сосульки, сталактиты, сталагмиты, нередко срастающихся друг с другом, длиной до 22 см и диаметром от 0.5 до 3 см у их оснований (фиг. 1—4). Эти своеобразные выделения опала наблюдаются на глыбах содалитового сиенита и эвдиалитового содалит-содержащего луюврита, а иногда и на этих же породах, находящихся в коренном залегании.

Цвет минерала — белый, нередко светлосерый или белый с желтоватым и розовым оттенком. Черта — белая. Блеск — от стеклянного до матового. Спайность отсутствует. Излом неровный до землистого; пористый, хрупкий, непрозрачный. Твёрдость минерала, ввиду пористости и хрупкости, определяется трудно, она составляет около 4. Удельный вес его колеблется от 1.94 до 2.01, что обусловлено непостоянством химического состава.

Перед паяльной трубкой легко плавится в непрозрачное стекло белого цвета. Перл буры в окислительном и восстановительном пламени бесцветный.

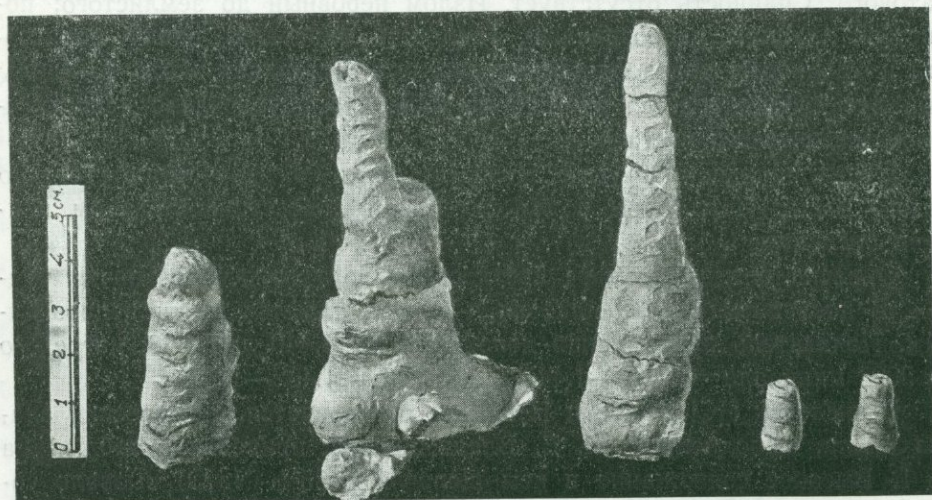
Окраска опала в шлифе светлосерая до грязносерой, почти темной. В последнем случае минерал в шлифе кажется почти непрозрачным. Показатель преломления колеблется от 1.440 до 1.448, нагретого до 200° минерала = 1.440—1.445 и до 700° = 1.492—1.505.

В кислотах HCl, HNO₃ и H₂SO₄ не растворяется. Химический анализ опала, выполненный М. Е. Владимировой, приведен в табл. 1 за № 1. Высокое содержание в нем щелочей (7.95% Na₂O) вызвало сомнение в правильности их определения, поэтому было произведено повторное определение (Т. А. Буровой), которое показало содержание Na₂O = 7.96% и, таким образом, подтвердило данные анализа М. Е. Владимировой. Дополнительно собранный материал позволил произвести расшифровку потери прокаливания, выражаемой цифрой 5.53% в анализе Владимировой. Было установлено, что потеря прокаливания состоит из воды и фтора. Р. Арест-Якубович содержание фтора в опале определила в количестве 1.27% (табл. 1 и 2). Нахождение в опале:



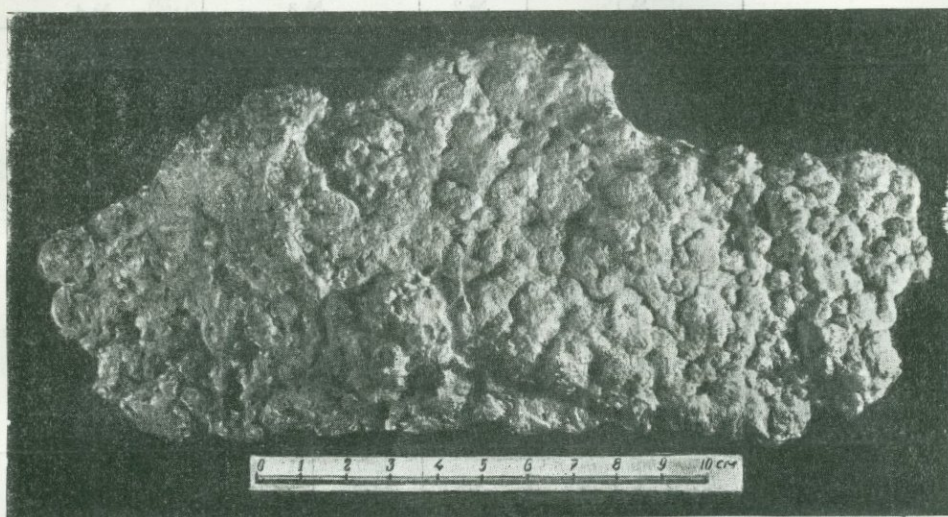
Фиг. 1. Кораллоподобные выделения опала

фтора побудило сделать новый, более полный его анализ, который выполнен В. М. Некрасовой (табл. 1, № 3). Пониженную сумму анализа она объясняет тем, что навески на кремнекислоту и воду брались не одновременно.

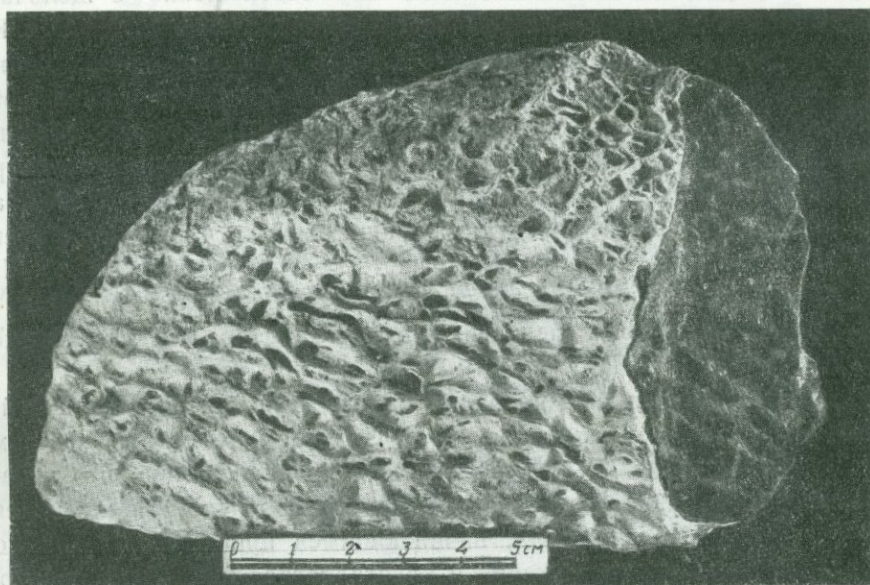


Фиг. 2. Сталактитоподобные образования опала

Согласно рентгеновскому исследованию, фтор в опале находится в виде NaF . По данным химического анализа В. Некрасовой, фтор связывает не весь натрий, имеющийся в опале. Из общей суммы 5.29% Na_2O фтором связывается в виде NaF количество натрия, соответствующее только 2.92% Na_2O . В целях выяснения, насколько постоянно



Фиг. 3. Корочка опала



Фиг. 4. Тонкая корочка опала на луаврите

Таблица 1

Химические анализы опала, содержащего щелочи и NaF

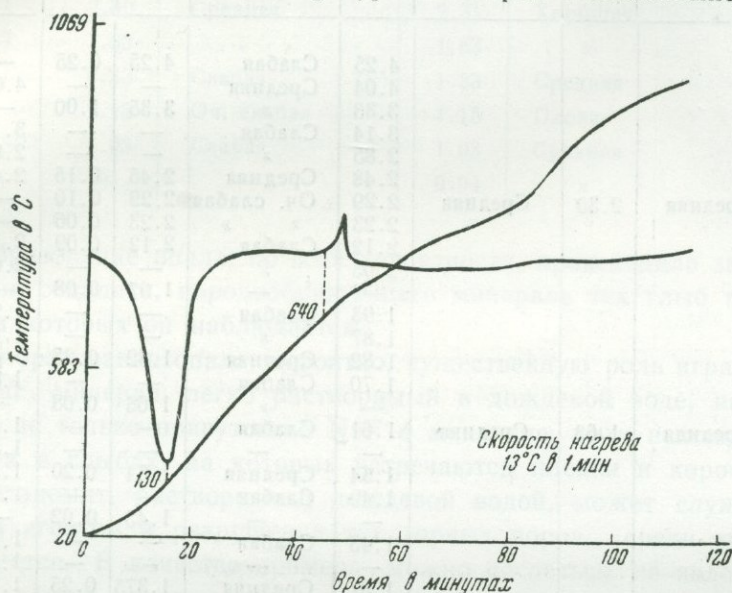
Окислы	№ 1		№ 2	№ 3		№ 4	
	вес. %	мол. кол.	вес. %	вес. %	мол. кол.	вес. %	вес. %
SiO ₂	76.93	1.281	—	79.98	1.333	—	—
R ₂ O ₃	0.41	—	—	0.20	—	—	—
CaO	0.04	—	—	0.04	—	—	—
MgO	0.04	—	—	0.08	—	—	—
Na ₂ O	7.95	0.128	—	5.29	0.085	4.17	4.19
K ₂ O	—	—	—	0.14	0.001	0.12	0.26
H ₂ O+110°	—	—	3.09	4.20	0.233	—	—
H ₂ O-110°	9.03	0.502	8.50	8.60	0.478	—	—
Пот. при прок.	5.53	0.308	—	—	—	—	—
F	—	—	1.27	0.89	0.047	0.12	0.21
Cl	—	—	Нет	—	—	Нет	—
S	—	—	Следы	—	—	—	—
CO ₂	—	—	Нет	—	—	—	—
Сумма	99.93	—	—	99.42	—	—	—
Аналитик	Владимирова		Арест- Якубо- вич	Некрасова		Сокова	

содержание фтора в опале и каково его соотношение с щелочами, К. П. Соковой были произведены частные определения F, Na₂O и K₂O в двух образцах опала, приведенные в табл. 1 за № 4. Эти данные еще в большей степени подтверждают, что находящийся в опале фтор связывает не все щелочи: в анализированных К. П. Соковой образцах опала за вычетом щелочей, приходящихся на NaF, содержание натрия в форме Na₂O определяется в одном из образцов в сумме 3.66%, а в другом 3.23%. Из вышеприведенных данных видно, что в опале всегда содержатся щелочи, причем только часть из них приходится на NaF. Неясно, в каком виде находится другая часть щелочей: в форме ли адсорбированных опалом щелочей, или их гидратов, или растворимого природного стекла ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot l\text{H}_2\text{O}$).

Кривая нагревания минерала, полученная В. П. Ивановой в ЦНИГРИ, показывает, что опал имеет эндотермический и экзотермический эффекты (фиг. 5). Напрашивалось предположение, что первый при температуре 130°С связан с выделением воды, второй — с изменением (разрушением) минерала, начинающимся при 640°С. Для подтверждения этого предположения в кристаллографической лаборатории Академии Наук (Е. П. Мещеряковой, под руководством Н. В. Белова) были получены дебайеграммы опала: 1) не подвергнутого нагреванию, 2) нагретого до 200°С и 3) прокаленного при температуре около 700°С. Условия съемки: лучи Fe, серия Ka, $\lambda = 1.93 \text{ \AA}$, диаметр столбика 0.75 мм, напряжение 40кв, сила тока 12mA и продолжитель-

ность съемки 5 час. для первого снимка и по 4 часа для второго и третьего.

В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния, из сравнения которых видно, что при нагревании до 200°C опал не претерпевает изменений, тогда как при нагревании около 700°C он изменяется и переходит в смесь низкотемпературного кварца и низкотемпературного



Фиг. 5. Кривые нагревания опала

кристаллита, о чем можно судить из сравнения межплоскостных расстояний опала, нагретого до 700° , с таковыми для кварца и кристаллита, заимствованных из литературных источников.

При анализе дебайграммы опала, не подвергавшегося нагреванию, выяснилось, что она аналогична таковой виллиомита (табл. 3). Это обусловлено тем, что в составе опала в адсорбированном состоянии находится NaF. Данное положение подтверждается полной вытяжкой из опала, в которой В. Некрасовой обнаружено присутствие 0.73% F и 3.95% Na_2O .

В Ловозерском щелочном массиве вышеописанная разновидность опала известна в верховьях долины р. Чинглесуай, на правом берегу. Происхождение опала — гипергенное. На это указывают следующие факты.

Как уже было отмечено, опал встречается в виде пленок и тонких корочек до 2—3 см толщиной на глыбах содалитового сиенита и содалитсодержащих эвдиалитовых луювритов, находящихся в осыпи. Величина этих глыб достигает 2—3 м в диаметре, а площадь пленок и корочек, находящихся на отдельных глыбах, 1—3 м².

Таблица 2

Межплоскостные расстояния для опала, кварца и кристобалита

Опал, не подвергавшийся нагреванию		Опал, нагретый до 200° С		Опал, нагретый до 700° С		Кварц (низкотемпературный)		Кристобалит (низкотемпературный)	
d_{hkl}	Интенс. линий	d_{hkl}	Интенс. линий	d_{hkl}	Интенс. линий	d_{hkl}	Интенс. линий	d_{hkl}	Интенс. линий
2 30	Средняя	2.30	Средняя	4.25	Слабая	4.25	0.25	—	—
				4.04	Средняя	—	—	4.04	1.00
				3.33	»	3.35	1.00	—	—
				3.14	Слабая	—	—	3.13	0.16
				2.85	»	—	—	2.85	0.20
				2.48	Средняя	2.45	0.15	2.48	0.32
				2.29	Оч. слабая	2.29	0.10	—	—
				2.23	»	2.23	0.06	—	—
				2.12	Слабая	2.12	0.09	2.11	0.05
				2.03	»	—	—	2.02	0.05
				—	—	1.97	0.08	—	—
				1.93	Слабая	—	—	1.93	0.12
				1.87	»	—	—	1.87	0.12
1.63	Средняя	1.63	Средняя	1.82	Средняя	1.82	0.25	—	—
				1.70	Слабая	—	—	1.69	0.05
				—	»	1.65	0.08	—	—
				1.61	Слабая	—	—	1.61	0.12
				—	—	—	—	1.57	0.01
				1.54	Средняя	1.54	0.20	1.53	0.04
				1.49	Слабая	—	—	1.494	0.06
				—	—	1.45	0.02	—	—
				1.43	Слабая	—	—	1.43	0.05
				—	—	—	—	1.40	0.02
1.33	Слабая	1.33	Слабая	1.37	Средняя	1.375	0.25	1.370	0.03
				—	—	—	—	1.339	0.03
				1.30	Слабая	1.299	0.04	1.300	0.03
				1.29	»	—	—	1.279	0.03
				1.26	»	1.256	0.03	—	—
				1.23	»	1.228	0.03	1.235	0.01
				1.20	»	1.200	0.06	1.203	0.01
1.15	Оч. слабая	1.15	Оч. слабая	1.19	Средняя	1.180	0.08	1.181	0.02
				1.15	Слабая	1.155	0.01	—	—
				1.10	Средняя	—	—	0.095	0.03
				1.08	»	1.080	0.04	—	—
				1.05	Слабая	1.048	0.02	—	—
1.03	Слабая	1.03	Слабая	1.03	»	1.035	0.01	—	—
				—	—	1.015	0.01	—	—
				—	—	—	—	—	—

Примазки и корочки опала наблюдаются на тех поверхностях глыб, по которым стекает дождевая вода, причем в тех местах, где вода под влиянием силы тяжести отрывается от них и падает на землю, нередко можно наблюдать выступы, сосульки, сталактиты и т. п. образования длиной до 22 см.

Летом 1939 г. с одной из глыб была сбита корочка опала, в следующем году на той же глыбе на месте сбитой корочки находилась вновь образованная корочка местами толщиной до 0.5 см.

Таблица 3
Межплоскостные расстояния для опала и виллиомита

О п а л		В и л л и о м и т	
d'_{hkl}	Интенсивн. линий	d'_{hkl}	Интенсивн. линий
2.30	Средняя	2.31	Хорошая
1.63	»	1.63	»
1.33	Слабая	1.33	Средняя
1.15	Оч. слабая	1.15	Плохая
1.03	Слабая	1.03	Средняя
—	—	0.94	»

Образование опала, по всей вероятности, происходило за счет разрушения содалита, породообразующего минерала тех глыб горных пород, на которых он наблюдается.

В образовании опала, вероятно, существенную роль играет виллиомит NaF, минерал, легко растворимый в дождевой воде, на что указывает не только присутствие NaF в минерале, но и нахождение виллиомита в глыбах, на которых встречаются пленки и корочки опала.

Виллиомит, растворенный дождевой водой, может служить энергичным агентом в разрушении тех горных пород, среди которых он встречается. В качестве примера можно сослаться на явление разъедания стенок обычного химического стакана, содержащего водный раствор виллиомита, при его выпаривании на водяной бане, или же на разъедание предметного стекла каплей насыщенного раствора при ее испарении. Следует отметить, что пленки и корочки опала наблюдаются здесь не только на глыбах, находящихся в осыпи, но также во многих местах отвесной стенки высотой более 100 м, образованной выходами горных пород над осыпью. Взаимоотношения этих пленок и корочек опала с породами, находящимися в коренном залегании, установить нельзя из-за их недоступности.

В Ловозерском щелочном массиве в ряде мест глыбы горных пород, находящиеся в русле пересыхающих летом речек, покрыты очень тонким налетом (как бы «припудрены») белого и светлосерого цвета. Этот налет на глыбах горных пород представляет собой, вероятно, опал.

СТАДИЙНОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ МИНЕРАЛОВ

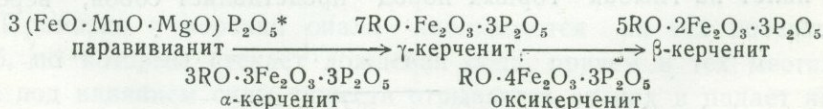
И. И. Гинзбург

При выветривании новый устойчивый минерал во многих случаях образуется из исходного, старого, не сразу, а последовательно, проходя через промежуточные минералы, которые являются стадийными по отношению к конечному. Стадийность превращения минералов друг в друга базируется на энергетическом законе Оствальда. О стадийном выветривании минералов уже более 30 лет тому назад высказывался в своей минералогии В. И. Вернадский (1910), разбирая при описании каждого минерала его поведение при выветривании. В «Сборнике, посвященном 25-летию научной деятельности В. И. Вернадского», А. Е. Ферсман (1913) в специальной статье разбирает вопрос существования минералов выветривания переменного состава или «мутабильных», как им предложено их назвать. Спустя 21 год А. Е. Ферсман в своей «Геохимии», т. 2 (1934) снова весьма подробно развивает эту проблему.

Стадийные минералы бывают самых разнообразных типов. Особенно часто они встречаются среди псевдоморфоз. Они образуются в результате различных процессов. Попытаемся на ряде примеров разобраться в характере и типах последовательности превращения минералов, при выветривании, причем для упрощения ограничимся рассмотрением превращений минералов в изолированных друг от друга процессах.

СТАДИЙНОСТЬ ПРИ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ

Одним из наиболее наглядных примеров различных стадий окисления минералов может служить установленный Поповым (1938) ряд производных паравивианита $3\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, образующихся при окислении закиси железа и названных им α -, β - и γ -керченитами. Общая формула их $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p\text{P}_2\text{O}_5 \cdot q\text{H}_2\text{O}$, в которой отношение количества атомов железа и фосфора всегда равно 3:2.



Промежуточные закись-окисные формы в природных условиях более устойчивы, чем сам вивианит. Весьма интересно, что α -керченит С. П. Поповым был в 1911 г. предсказан теоретически и впоследствии

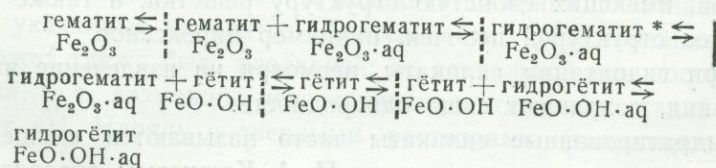
* Количество воды везде пропущено.

обнаружен Ф. В. Чухровым (1937). При выветривании каждый новый атом кислорода производит окисление $2\text{FeO} + \text{O}$ в Fe_2O_3 . Образование керченитов возможно только для производных паравиванита, т. е. для такого вещества, где имеется значительная примесь Mn, Mg, Ca; их должно быть столько, чтобы хватило для замещения последнего из девяти R''; если же их нехватает, то после α -керченита происходит разрушение решетки и образуется окисный коллоидный фосфат — босфорит $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. В силикатах со структурой цепочек (пироксенах и амфиболах) часть Fe'' может замещаться F''' (3FeO на $2\text{F}_2\text{O}_3$), и здесь имеется возможность окисления части закиси железа без разрушения решетки; пример: окисление актинолита при нагревании без нарушения его оптической однородности. Аналогичное может иметь место и в слоистых решетках, например, при окислении биотита при его выветривании (образование «кошачьего золота»).

Спорны случаи окисления магнетита. В литературе описан «окси-магнетит», который, по А. К. Болдыреву (1926), представляет собой твердый раствор состава $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{O}$ с сохранением кристаллической решетки магнетита и его магнитности. С другой стороны, ряд исследований говорит о том, что Fe_3O_4 переходит в Fe_2O_3 без промежуточных стадий и что растворимость Fe_2O_3 в Fe_3O_4 весьма ограничена (2%). Но имеются и другие исследования, которые все же допускают возможность существования если не новых кристаллических переходных стадий, то твердых растворов O с FeO и Fe_2O_3 (Gmelin Handbuch, 1929). Кристаллохимически трудно предполагать возможность вхождения кислорода в плотнейшую упаковку решетки магнетита, так как решетки магнетита и гематита относятся к разным типам. Изучение метаморфизованных хромшпинелидов, образовавшихся в основном в результате окисления FeO, свидетельствует о том, что при этом происходит «аморфизация» минерала, т. е. распад решетки (Кашин, 1937).

СТАДИЙНОСТЬ ПРИ ПРОЦЕССАХ ГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ

Стадийность превращения минералов при процессах гидратации и дегидратации особенно хорошо прослеживается на примере гидроокислов железа, где Роде (1936) изучены следующие превращения:



* Вертикальной чертой обозначено здесь и дальше появление минерала с новой решеткой, пунктирной — физические смеси.

В левой части мы имеем твердый раствор воды в гематите ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$), в правой — такой же раствор в гётите ($\text{Fe}_2\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{aq}$), посередине — физические смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq} + \text{FeO} \cdot \text{OH}$, $\text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot \text{aq}$.

Структура решетки гематита и гётита разная: в первом случае мы имеем структуру Fe_2O_3 , во втором $\text{FeO} \cdot \text{OH}$; следовательно, мы имеем здесь два минерала, затем твердые растворы и, наконец, физические смеси.

СТАДИЙНОСТЬ ПРИ ПРОЦЕССАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

Процессы замещения одних катионов другими создают ряд минералов переменного состава в зависимости от количества замещенного элемента.

Сюда относятся многие однотипные минералы, нередко имеющие разные названия, например керолит ($\text{MgSiO}_3\text{H}_2\text{O}$) и никелевый керолит [$(\text{Mg}, \text{Ni})\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$], сепиолит и никелевый сепиолит [$2(\text{Mg}, \text{Ni})\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], серпентин ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и вильямсит [$3(\text{Mg}, \text{Ni})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], пеннин и шухардит (никелевый аналог, содержащий до 7% NiO), никелевые хлориты и джефферизиты и т. п. Все это однотипные минералы с переменным составом по содержанию Mg и Ni, с переходами одного минерала в другой, при этом нередко частично гидратированные.

Наиболее важны случаи замещения катионов сольватизированным водородом ($\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Классическим примером подобного замещения являются случаи гидратации слюд, многократно описанные (Бемянкин, 1942; Grimm и др., 1937).

В результате получают гидратированные слюды типа иллита.

Существуют также гидратированные серпентиниты. Во всех подобных случаях мы имеем уменьшение количества оснований в силикате, высвобождение некоторого количества воды, выделяющееся от 100 до 200° (т. е. цеолитной), и иногда увеличение количества гигроскопической воды (выделяющейся до 100°).

Гидратированные силикаты образуются особенно легко среди минералов, имеющих слоистую структуру решетки, а также среди минералов со структурой цепочек, например пироксенов.

При гидратации силикаты, несмотря на извлечение из них части основания, сохраняют свою однородность.

Гидратированные силикаты часто называются «выщелоченными». Произведенное нами совместно с П. А. Крюковым определение щелоч-

¹ Физические смеси в понимании В. И. Вернадского (1910).

ности подобных минералов обычно дает уменьшенные величины рН по сравнению с исходными, например:

Биотит свежий	9.21	Серпентин с глубины . 163—164 м	9.16
Биотит слабо выветрелый	9.06	То же	82—83 м 9.04
Биотит выщелоченный	8.27	Серпентин выщелоченный (у поверхности)	7.9
Хлорит (пеннин)	8.52	Мусковит в зависимости от степени выветрело- сти	от 9.0 до 8.4
Хлорит (джефферизит)	8.40	Серицит	7.8
Хлорит (гидратированный)	8.10		
Хлорит (шухардит)	7.35		

Разные типы сочленения Mg с тетраэдрами SiO_4 по нескольким валентным связям вызывают различную скорость в выносе (выщелачивании) магния для отдельных типов связей, что создает стадийность в процессе разрушения решетки. Гидратация силикатов весьма быстро переходит в их гидролиз.

СТАДИЙНОСТЬ ПРИ ПРОЦЕССАХ ГИДРОЛИЗА СИЛИКАТОВ

Гидролиз силикатов связан с разрушением первичной решетки минерала и образованием новой из отдельных комплексов (блоков) старой решетки. Приводим несколько примеров.

Гиперстен $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$ при нейтральном и слабощелочном выветривании дает нонтронит, который в условиях кислой среды разлагается на SiO_2 , и Fe_2O_3 . Присутствие Al_2O_3 вносит осложняющие моменты.

Авгит и амфибол, в зависимости от формы вхождения Al в решетку в шестерной $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ или четверной (AlO_4) координации, могут образовать при разной щелочности среды минералы группы бейделлита или непосредственно галлуазит. Бейделлит в условиях низких рН превращается в галлуазит, а при дальнейшем снижении рН — в минералы типа фолерита, аллофана и гиббсита.

Сказанное можно представить в виде данных на следующей странице схем стадийного распада¹.

Характер и скорость превращения будут определяться климатическими условиями и местом, занимаемым минералом в профиле выветривания, т. е. они будут связаны с рН и редоксом.

Процесс превращения может не доходить до конца, а остановиться на одном из указанных вариантов. Длительность существования каждой фазы может также быть различной: от длительной или постоянной до эфемерной, т. е. возможны перескакивания отдельных стадий в зависимости от рН. Наряду с твердыми растворами (гидратированные

¹ Данные по рН взяты здесь и ниже из работ автора и из литературных источников; отсутствующие рН интерпретированы и поставлены со знаком (?).

pH	>10	10 — 8.0 — 7.5	< 6.0	
		гиперстен → гидратированный гиперстен (выщелоченный)	→ гидроокислы железа	(1)
		10 — 8.0 — 7.5	8.0 — 7.0	6.0
		гидратированный гиперстен	→ нонтронит → гидроокислы железа	(2)
pH	10	9 — 8	< 6.0	
		пироксен моноклинный	→ выщелоченный → гидроокислы железа	(1)
			9 — 8	8 — 7
		»	→ выщелоченный	→ бейделлит (2)
			9 — 8	8 — 7
		»	→ выщелоченный	→ бейделлит → галлуазит (3)
			9 — 8	7 — 6
		»	→ выщелоченный	→ галлуазит → фолерит (4)
			9 — 8	5 (?)
		»	→ выщелоченный	аллофан (5)
				7 — 6
				6.5 — 4.1
				галлуазит → гиббсит (6)
				5 (?)
				аллофан (7)

разности) мы имеем в подобных продуктах «гидролизаты», выраженные минералами с новыми решетками, «диссоциационные системы», а также и «механические» и, вероятно, «физические» смеси в виде нескольких совместных предшествующих и последующих стадий.

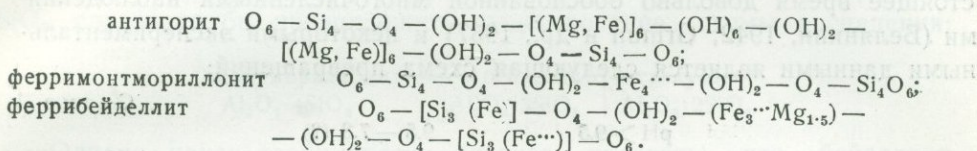
Для группы серпентина в литературе (Ефремов, 1938) имеются указания на ряд разновидностей с непрерывно меняющимся отношением $MgO : SiO_2$ от 0.95 до 1.85, причем по мере увеличения этого отношения количество H_2O возрастает с 1 до 4. Мы имеем здесь непрерывные химические соединения типа $nMgO \cdot mSiO_2 \cdot qH_2O$, где отношение этих окислов определяется отношением концентрации ионов Mg^{++} и SiO_2 в растворе с параллельным увеличением H_2O по мере увеличения Mg .

Нашими опытами удавалось легко получать из водных растворов осадки с отношением $MgO : SiO_2$ от 0.5 до 1.5, т. е. все те, которые наблюдаются в природе. В гипергенной зоне взаимные переходы их наблюдаются не редко. Здесь часто мы имеем дело не со стадийным выветриванием, а с выпадением из растворов, где отношение отдельных окислов в осадке образует ряд минералов в зависимости от степени и скорости постепенного уменьшения или увеличения в растворе одного из компонентов, т. е. в зависимости от степени и скорости изменения основности раствора.

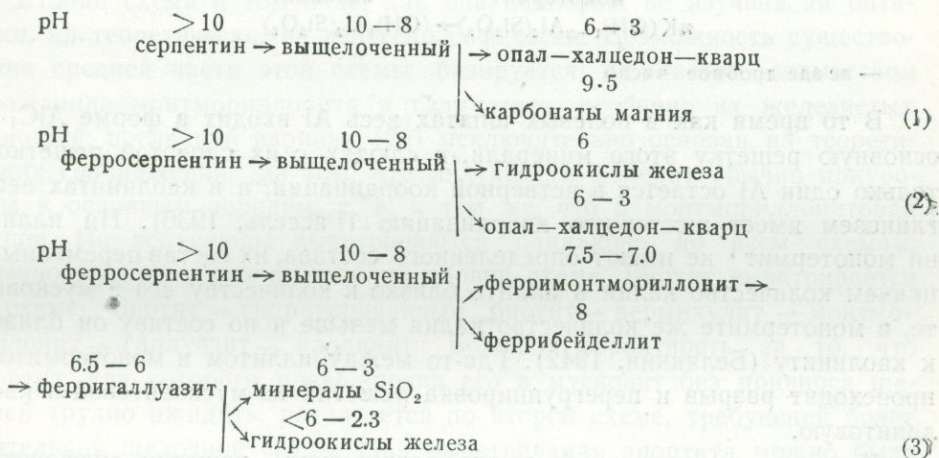
Интересны данные многочисленных анализов, показывающих, что при выветривании серпентина 66% MgO выщелачивается в первую очередь, дальше происходит временная остановка, последние остатки выщелачиваются с большим трудом. Точно такие же результаты дают и опыты выщелачивания серпентина с NH_4Cl , хотя решетка минерала начи-

нает распадаться уже при выносе 33% основания, а может быть, и раньше.

Если вместо магневого серпентина мы имеем железистый (ферросерпентин), то при выветривании в кислой среде железо выделяется в виде гидроокислов железа (см. ниже схему № 2), а в нейтральной же или слабо щелочной — в форме ферримонтмориллонита или феррибейделлита (нонтронита) (см. ниже схему № 3), благодаря близости строения решеток исходного и конечного минерала:



Выветривание серпентинов в зависимости от pH можно изобразить следующей схемой:



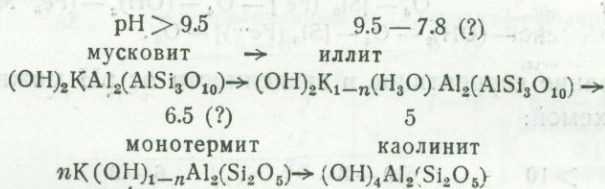
Кроме того, имеются в переходных стадиях смеси, аналогичные предыдущим, с промежуточными между ними pH.

Полевые шпаты. Процессы выветривания полевых шпатов теоретически обоснованы В. И. Вернадским (1910) в его теории каолинового ядра. Несмотря на расхождения между этой теорией и современными кристаллохимическими построениями, остается несомненным: 1) отсутствие переходных стадий между ортоклазом и серицитом, 2) расщепление ортоклаза не на отдельные окислы, а на комплексы, в том числе и алюмосиликатные. В этом отношении интересны опыты Маттсона (1938), установившего, что при электродиализе «в анодной камере появляется алюминий с кремнекислотой, после того как вследствие удаления К pH полевого шпата снизилось до определенной величины». Маттсон делает отсюда вывод, что «алюминий с кремнекислотой находится в кислых растворах в виде комплексных катионов, поло-

жительно заряженных и легко растворимых в воде». Разрушение полевых шпатов носит спонтанный характер. Основные решетки полевых шпатов и слоистых слюд до того различны, что стадийного перехода между ними не существует. Точно так же мы не знаем и гидратированных разностей полевых шпатов.

Слюды являются классическими минералами для изучения стадийного разложения; с них в минералогии и начались первые наши представления о мутабельных соединениях (явления бауэртизации). В настоящее время довольно обоснованной многочисленными наблюдениями (Белянкин, 1942; Grimm и др., 1937) и некоторыми экспериментальными данными является следующая схема превращений:

Схема 1

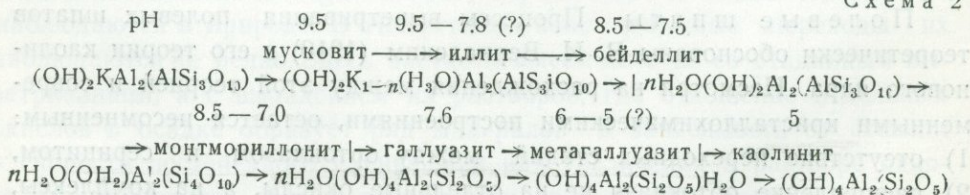


— в эде дробное число.

В то время как в полевых шпатах весь Al входит в форму AlC_4 в основную решетку этого минерала, в слюдах с их слоистой решеткой только один Al остается в четверной координации, а в каолинитах весь глинозем имеет шестерную координацию (Гассель, 1936). Ни иллит, ни монотермит¹ не имеют определенного состава, их состав переменный, причем количество калия в иллите близко к количеству его в мусковите, в монотермите же количество калия меньше и по составу он ближе к каолиниту (Белянкин, 1942). Где-то между иллитом и монотермитом происходит разрыв и перегруппировка решетки из мусковитовой в каолинитовую.

Кроме вышеуказанной схемы разрушения решетки мусковита, можно предположить существование и других схем, например:

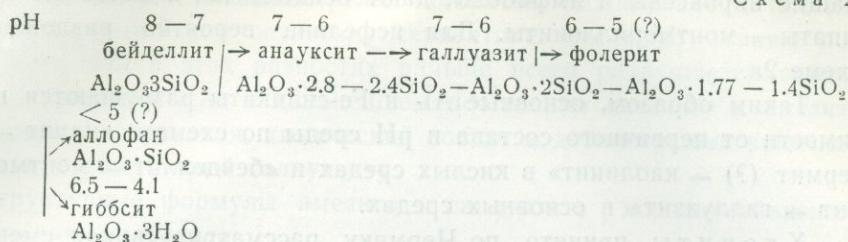
Схема 2



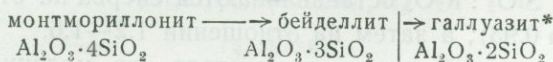
Вариантом правой половины схемы может служить следующая последовательность дальнейшего разложения бейделлита (Ross a. Kerr, 1931), данная в схеме 2а.

¹ Монотермит В. П. Петров считает продуктом изменения каолинита, и тогда эта стадия отпадает.

Схема 2а



Исходя из точки зрения постепенного уменьшения содержания SiO_2 , следовало бы предположить существование схемы распада:



Однако кристаллохимически следует полагать, что бейделлит предшествует монтмориллониту, так как естественно полагать, что выход Al из четверной координации происходит постепенно.

Вторая схема в том виде, как она написана, не изучена ни оптически, ни теоретически, ни рентгенографически. Возможность существования средней части этой схемы базируется на частом совместном нахождении монтмориллонита и галлуазита, особенно их железистых разновидностей; последний вариант (2а) исключительно основан на теоретических соображениях на том, что анауксит и фолерит обычно приурочены к основным породам, т. е. к тем же, что и монтмориллонитовая группа. Не все слюды выветриваются одинаково по всем схемам. Обычно мусковит разлагается по первой схеме. Биотит выветривается по схеме: биотит → гидратированный биотит → вермикулит → монтмориллонит → галлуазит → каолинит. Большая вероятность за то, что анортит, для которого превращения его в мусковит без привноса щелочей трудно ожидать, разлагается по второй схеме, требующей более длительной щелочной среды. При выветривании анортита можно было ожидать появления маргарита $(\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$, но, как известно, он при этих процессах не наблюдается, может быть, оттого, что в условиях поверхностных зон кальциевая слюда является минералом весьма нестойким и, гидратируясь немедленно в результате гидролиза, превращается в монтмориллонит или бейделлит; последний с понижением рН испытывает дальнейшее превращение по приведенным схемам № 2 и 2а. Возможно, что Са-монтмориллониты являются отголоском разложения соответствующих силикатов и указывают на эфемерную, быстро исчезнувшую кальциевую слюдку, подобно тому как магниевые монтмориллониты указывают на связь их образования с силикатами магнезия.

Основные полевые шпаты и основные породы выветриваются большей частью по последним схемам (№ 2 и 2а), причем породы, содер-

* Количество воды везде пропущено.

жащие пироксены и амфиболы, дают бейделлиты, а основные полевые шпаты — монтмориллониты. Для нефелина вероятно разложение по схеме 2а.

Таким образом, основные Al- и Fe-силикаты разрушаются в зависимости от первичного состава и рН среды по схемам «иллит → монотермит (?) → каолинит» в кислых средах и «бейделлит → монтмориллонит → галлуазит» в основных средах.

Хлориты принято, по Чермаку, рассматривать как смешанные минералы с серпентинитовой и амезитовой молекулами. Наши исследования показывают, что при выветривании хлоритов молекулярные отношения окислов $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ останавливаются сперва на отношении 1 : 0.85 (от 0.7—0.8 до 0.93), а затем на отношении 1.2—1.6.

Если хлориты действительно состоят из молекул серпентина и амезита, то, так как магниевые силикаты легче выветриваются, чем сложные алюмосиликаты, следует ожидать, что в хлоритах раньше всего будет вынесен Mg из серпентина, а затем произойдет разрушение амезита с выносом заключенного в нем остального магния. При этом при выносе магния из серпентинитовой молекулы, согласно изложенному на стр. 126, мы должны ожидать некоторой остановки в разложении после удаления $\frac{2}{3}$ магния, прежде чем уйдет последняя треть его.

Взяв общепринятые отношения серпентинитовой и амезитовой молекулы в разных типах хлоритов и произведя расчет при условиях выноса $\frac{2}{3}$ и $\frac{3}{3}$ магния в серпентинитовой молекуле, получаем следующие отношения $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$:

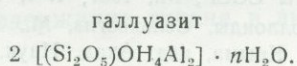
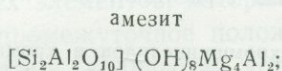
	при $\frac{2}{3}$ Mg	при $\frac{3}{3}$ Mg
пеннин Sp^6At^4	0.87	2.0
клинохлор Sp^5At^5	1.00	1.5
лейхтенбергит Sp^4At^6	0.87	0.85

Результаты расчета для случая выноса $\frac{2}{3}$ магния (от 0.87 до 1.00) прекрасно совпадают с полученными нами величинами для никелевых хлоритов, шухардитов и никельсодержащих джефферизитов, в которых $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}$ равно от 0.7 до 0.93; так как полный вынос магния из серпентина встречается очень редко, то для этого случая мы должны в природных условиях иметь меньшие величины, чем вычисленные, что мы и получаем в наших анализах, где $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ составляет от 1.2 до 1.6.

Совпадения вычисленных и наблюдаемых результатов позволяют считать, что при выветривании хлоритов прежде всего действительно разрушается серпентиновая часть и что первая остановка при этом имеет место при выносе $\frac{2}{3}$ магния из серпентиновой молекулы, что характеризует группу джефферизитов, представляющих, таким образом, первые стадии гидратации хлоритов.

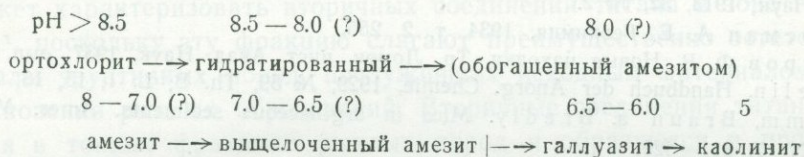
Кривые нагревания выветрелых хлоритов (ослабление и исчезновение эндотермической остановки серпентина при 600°) также подтверждают, что в этих разностях раньше всего разрушается серпентиновый компонент, но в дальнейшем постепенно исчезает и амезитовый. Кривые нагревания, химический состав и дебайеграмма конечного продукта соответствуют галлуазиту.

Структурные формулы амезита и галлуазита хорошо объясняют образование галлуазита:



Из амезита выносятся магний, а Al, замещая его, переходит из четверной координации в шестерную.

Процесс выветривания хлоритов можно, следовательно, изобразить следующей схемой:



Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что стадийное превращение минералов представляет собой весьма сложное явление, схватывающее для разных минералов в различных стадиях превращения разнообразные комплексы: мутабильные соединения, минералы с новыми решетками, а также диссоциационные системы, твердые растворы, физические и механические смеси. При этом превращения могут иметь место: 1) в промежутках между отдельными элементарными ячейками решетки, 2) в пределах самой элементарной ячейки без ее разрушения и 3) путем разрушения решетки. В последнем случае решетка распадается на отдельные «комплексы», из которых строятся решетки новых минералов; от состава этих комплексов и их взаимных сочетаний зависит образование минералов тех или иных стадий; характер же сочетаний распавшихся комплексов друг с другом определяется физико-химическими условиями среды (рН, редоксом, знаком заряда, концентрацией отдельных ионов и т. п.).

К стадийному распаду более всего приспособлены минералы со слоистой решеткой, затем с решеткой цепочек; минералы с плотнейшей упаковкой, в том числе с остовной, не дают стадийных минералов, как и силикаты с остовной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С. О Часов-ярском монотермите и об иллите из Иллинойса. Зап. Мин. общ., 1942, 2 сер., 71, вып. 1—2.
- Болдырев А. К. Курс описательной минералогии, 1926, тт. 1 и 2, 216.
- Брэгг В. Л. Структура силикатов. Основные идеи геохимии, 1937, вып. 3, 47.
- Вернадский В. И. Минералогия, М., 1910, вып. 1.
- Гассель О. Кристаллохимия. Перевод, ОНТИ, 1936.
- Гинзбург И. И. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах, г. П. Геология и геохимия. Тр. Инст. геол. наук, вып. 81 (печатается).
- Ефремов Н. Е. К изучению серпентинитового пояса Северного Кавказа. Изв. Акад. Наук, 1938.
- Кашин С. А. Метаморфизм хромшпинелидов в хромитовых месторождениях Верблюжьих гор. Сб. Хромиты СССР, М., 1937, т. I, 151.
- Маттсон С. Псчвенные коллоиды, Сельхозгиз, М., 1938.
- Попов С. П. Минералогия Крыма, изд. Акад. Наук, 1938.
- Роде Е. А. Физико-химическое изучение уральских железных руд. Железорудные месторождения Алапаевского типа, 1936, т. 2.
- Росси Керр П. Галлаузит и аллофан. Перевод с англ., 1935, 1—48.
- Ферсман А. Е. 1. Соединения переменного состава в земной коре. Сб. посвящ. В. И. Вернадскому, М., 1913, 1—18.
- Ферсман А. Е. 2. Исследования в области магнезиальных силикатов. Зап. Акад. Наук, 1913, 32, № 2.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1934, т. 2, 255.
- Чухров Ф. В. Новые находки. Тр. Ломоносов. инст. Акад. Наук, 1937, вып. 10.
- Gmelin. Handbuch der Anorg. Chemie, 1929, № 59, Th. B, L. 1, 15, 16, 46, 62, 76.
- Grimm, Braun a. Bredly. Mica in argillaceous sediments. Amer. Min., 1937, № 7, 811—829.
- Grimm R. Modern concepts of clay materials. Journ. Geol., 1942, № 3.
- Ross C. a. Kerr F. The kaolin minerals. H. S. Dpt. Int. Geol., Surv., Prof. Paper, 1931, 165, 151—176.

ТИТАН И КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ МИНЕРАЛЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

И. Д. Седлецкий

1. Титан один из тех элементов, которые по своему содержанию в земной коре занимают промежуточное положение между редкими элементами и теми элементами, количества которых составляют единицы и десятки процентов. Содержание титана в литосфере составляет больше 0.6%.

В зоне гипергенеза титан отличается высокой миграцией (Ферсман, 1937; Польшов, 1936). Однако характер тех соединений, которые при этом возникают, особенно их минералогическая сущность, остаются неизвестными.

2. Наличие в фракциях > 0.01 мм рыхлых пород титана (сфена) не может характеризовать вторичных соединений титана в зоне гипергенеза¹, поскольку эту фракцию слагают преимущественно остаточные минералы эруптивных пород, послуживших исходным материалом для возникновения рыхлых образований. Вторичные соединения титана находятся в тонких фракциях рыхлых пород и образуются в процессе формирования последних.

3. Тонкие фракции ($< 1 \mu$) рыхлых пород (почв, глин), как теперь уже твердо установлено, не содержат первичных минералов глубинных пород, но состоят из особых коллоидно-дисперсных минералов группы монтмориллонита, каолинита, иллита и др. (Седлецкий, 1940).

4. Среди многочисленного материала по составу коллоидно-дисперсных минералов рыхлых пород, полученного нами в результате исследования различных пород и почв Союза ССР (изучено свыше 1000 образцов), нет ни одного случая нахождения известных нам титановых минералов. Между тем, содержание титана в тонких фракциях рыхлых пород довольно высокое ($> 1\%$).

5. Для решения вопроса о минералогическом характере соединений титана рассмотрим продукты выветривания разных пород в различных климатических зонах (табл. 1)².

В условиях сероземного выветривания гранитов происходит некоторое обеднение тонких фракций ($< 0.2 \mu$) титаном: в породе содержание TiO_2 составляло 0.31%, тогда как во фракции $< 0.2 \mu$ от 0.22 до 0.25%.

¹ На поверхности крупных частиц могут быть пленки железа, частично задерживающие титан.

² Материалы наших исследований.

Таблица 1

Содержание титана и состав продуктов выветривания в почвах разных климатических зон

Светлый серозем на элювии гранита (Казахстан)

Глубина взятия образцов (см)	Содержание TiO_2 на прокаленную навеску (%)		Состав коллоидно-дисперсных минералов фракции
	в почве	во фракции < 0.2 μ	
0—10	0.24	0.22	Байделлит Серицит
15—20	0.33	0.24	
30—40	0.34	0.22	
50—60	0.29	0.25	
Порода	0.31		Полевые шпаты, кварц, мусковит и др.
Светлокаштановая почва на элювии гранита (Казахстан)			
0—7	0.26	0.36	Монтмориллонит-4* Серицит
15—25	0.23	0.42	
Порода	0.04		Полевые шпаты, кварц, мусковит и др.
Светлокаштановая почва на элювии кварцевого порфира (Казахстан)			
0—6	0.11	0.43	Монтмориллонит-4 Серицит
15—20	0.10	0.45	
35—40	0.16	—	
Порода	0.11		Полевые шпаты, кварц и др.
Среднегумусный чернозем на элювии гранитов (Южный Урал)			
5—10	0.59	0.94	Монтмориллонит-5 Серицит
15—20	0.52	0.94	
30—40	0.64	0.78	
70—80	—	0.78	
Порода	0.66		Полевые шпаты, кварц, мусковит и др.
Некарбонатный чернозем на элювии порфирита (Крым)			
0—10	0.70	0.70	Монтмориллонит-5 Серицит
20—26	0.53	0.57	
Порода	0.65		
Выщелоченный чернозем на элювии андезито-базальтов (Армения)			
0—10	0.86	0.94	Монтмориллонит-5 Серицит
10—25	0.83	0.95	
25—40	0.74	0.78	
Порода	0.75		Пироксены, магнетит, роговая обманка

* Монтмориллонит-4 $h(Ca, Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O$
 Монтмориллонит-5 $h(Ca, Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$

Латеритная почва на элювии андезитов (Западная Индия),

по Гарди и Радригесу (1939)

Горизонты	В % на прокаленную навеску		Состав минералов фракции
	почва	фракция < 2μ	
Поверхности . . .	1.9	1.1	Метагаллузит, гиббсит, кварц
Красный	1.3	0.8	
Пестрый	1.1	0.8	
Латерит	2.5*	1.0	Гиббсит, метагаллузит Авгит, плагиоклазовые шпаты и др.
Порода	1.2		

* В почве могут быть также конкреции полуторных окислов с повышенным содержанием титана. Обломки иглолок рутила в коллоиды не попадают, ибо они имеют большой удельный вес.

Выветривание гранитов в условиях каштановой зоны дает резкое обогащение тонких фракций титаном (0.36—0.42%) против содержания его в породе (0.04%). Выветривание в этой же зоне кварцевого порфира тоже приводит к аккумуляции титана в тонких фракциях (0.45% против 0.11%).

Выветривание гранитов в условиях черноземов тоже приводит к накоплению титана в тонких фракциях (0.94%) по сравнению с породой (0.66%), однако это обогащение является относительно меньшим.

Это явление — обогащение титаном тонких фракций продуктов выветривания гранитов в условиях черноземов — не связано с характером породы — гранита, поскольку и выветривание в этих же условиях порфиритов и андезито-базальтов приводит к аккумуляции титана в тонких фракциях. Таким образом, выветривание как кислых, так и основных пород в черноземной зоне приводит к обогащению тонких фракций титаном. Что это явление не связано с породами, видно из следующего примера. Выветривание андезитов в условиях латеритной зоны дает резко отличное поведение и распределение соединений титана в тонких фракциях и породе. Содержание TiO_2 в породе составляет 1.2%, тогда как в тонких фракциях продуктов выветривания ее (в красном и пестром горизонтах) оно снижается до 0.8%. Таким образом, здесь имеет место обеднение тонких фракций титаном. Содержание TiO_2 в поверхностном горизонте в количестве 1.1%, вероятно, связано с биологической аккумуляцией.

Отсюда следует, что вынос или накопление титана в зоне гипергенеза не зависит от характера глубинных пород, являющихся источником образования рыхлых пород, но обуславливается в известной мере характером процессов выветривания эруптивов или процессов преобразования других пород. Вне зависимости от пород процесс черноземообразования и формирования каштановых почв ведет к обогащению тонких фракций породы титаном. Выветривание пород в условиях латеритной зоны ведет к обеднению тонких фракций титаном¹.

6. Минералогический состав тонких фракций продуктов выветривания пород во всех случаях показывает отсутствие свободных минералов титана. Следовательно, титан в тонких фракциях рыхлых пород зоны гипергенеза, не давая свободных минералов, входит в состав других коллоидно-дисперсных минералов. Анализ фактических данных (табл. 1) показывает, что титан связан с такими минералами, как бейделлит, монтмориллонит и метагаллуазит (каолинит). Наибольшего накопления титан достигает в тонких фракциях каштановых и черноземных почв, где преобладают монтмориллонит-4, монтмориллонит-5 и

¹ Это обеднение может обуславливаться укрупнением кристаллов гиббсита, увлекающих титан в более крупные фракции.

серицит. Можно было бы думать, что титан связан и с серицитом, однако против этого говорит пример с сероземом, где тоже присутствует серицит, но аккумуляции титана нет. Бейделлит — минерал, довольно близкий монтмориллониту, но он тем не менее не дает закрепления титана.

Обеднение титаном тонких фракций латеритной почвы связано с наличием в них метagalлуазита, а в подзолистых почвах — с каолинитом.

7. Остается установить, в каких формах находится титан в этих минералах. Единственно возможная форма нахождения титана в монтмориллоните — это изоморфное замещение в кристаллической решетке Al и Si. Но тогда возникает вопрос, почему титан не замещает Al в решетке каолинита и метagalлуазита? Ответ следует искать в условиях образования этих минералов. Каолинит и метagalлуазит образуются в кислых условиях, тогда как монтмориллонит — в щелочных. Титан, как известно, склонен накапливаться в основных породах. В основных магматических породах, например, содержание титана всегда значительно выше, чем в кислых (Полынов, 1936).

ЛИТЕРАТУРА

- Полынов В. В. и Тумилович Л. Титан в коре выветривания. Сб. посвящ. акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагог. деятельн., Изд. Акад. Наук, 1936, 121.
- Седлецкий И. Д. Парагенетические ассоциации коллоидно-дисперсных минералов в главнейших типах почв Союза ССР. Доклады Акад. Наук, 1940, 32, № 6.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1937, т. 2.
- Hardy a. Rodrigues. Soil genesis from andesite, in Grenad British West Indies. Soil Sci., 1939, 48, 361.

МИНЕРАЛЫ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Г. И. Теодорович

1. Среди осадочных пород очень многие аутигенные минералы могут служить показателями условий осадкообразования (Ферсман, 1922; Вернадский, 1925, 1933, 1934, 1936; Britton, 1932; Ферсман, 1933, 1934, 1937, 1939; Пустовалов, 1933; Швецов, 1934; Сулин, 1935; Теодорович, 1939; Пустовалов, 1940; Теодорович, 1941; Щербина, 1939; Гинзбург, 1942; Кротов, 1943; Теодорович, 1944) — значений рН, гН, солености вод (минерализации и относительного содержания солей) и отчасти температуры.

2. Значения гН, от ясно восстановительных до ясно окислительных условий, лучше всего устанавливаются по железистым минералам:

пирит → сидерит → большая часть → глауконит → гидроокислы железа
железистых
хлоритов

В субаквальных осадках обычно гН понижается с глубиной, т. е. условия делаются более восстановительными; при этом крайние нижние значения гН определяются теми или иными минералами-индикаторами, наряду с которыми, однако, продолжают существовать и смежные по гН группы минералов. Например, часто можно наблюдать пирит не только вместе с сидеритом, но и вместе с глауконитом, причем все эти минералы мы находим в ископаемом виде совершенно свежими. Часто подобные ассоциации представляют генетический ряд минералов, отражающих изменение какого-либо фактора осадкообразования (гН, солености и других) с углублением в толщу осадка (гН) или, что то же, по мере перекрытия данной точки осадка новыми порциями его, с эволюцией вод бассейна (лагуны) во времени (соленость) и т. д.

3. Общеизвестен ряд осадков бассейнов с повышающейся или различной соленостью, начиная от кальцита через CaSO_4 и каменную соль к еще более растворимым солям Mg (Курнаков и Николаев, 1938), K и затем двойным солям. В этом ряду минералов, отвечающих различной концентрации вод, доломит часто занимает, как показано нами (Теодорович, 1944), место между кальцитом и сульфатом кальция, частью перекрывая поле существования последнего. Образование модификаций CaSO_4 зависит не только от солености, но и от температурного фактора. При 25° С CaSO_4 выделяется из упаривающейся морской воды в виде ангидрита, если упругость пара раствора менее 17.2 мм; это происходит при начинающемся выделении в осадок NaCl в присутствии хлористых и сернокислых магния и калия (Вант-Гофф и др., 1936).

Мерилон концентрации вод может служить и минеральная форма фторсодержащих минералов. Так, в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ фтор осаждается сначала в виде фтор-апатита или фтор-гидроксил-апатита и только «при дальнейшей концентрации бесфосфатного раствора кристаллизуется флюорит» (Казаков, 1937, 1939). Отсюда понятно, почему фосфориты характерны для морских вод нормальной солености, а флюорит для концентрированных морских вод.

По мере погружения данного осадка на значительную глубину соленость пропитывающих его вод большей частью повышается.

4. Наиболее интересен вопрос о минералах-индикаторах рН, для большинства которых, однако, практически характерна лишь нижняя предельная величина рН, начиная с которой эти минералы образуются и стойки (Ферсман, 1933, 1934, 1937, 1939; Рожкова и Соловьев, 1936; Гинзбург, 1942; Кротов, 1943). Правда, для ряда соединений установлены и нижняя и верхняя границы существования по величине рН.

Следует различать для каждого минерала (химического соединения) интервал значений рН возможного образования от интервала возможного существования. При постепенном понижении (повышении) рН минерал может оказаться существующим при значениях рН меньших (или больших), чем нижний (или верхний) возможный предел его образования. Наличие значительных количеств некоторых солей в растворе может способствовать устойчивости отдельных минералов. Например, обилие NaCl и магниевых солей в растворе повышает устойчивость доломита; однако при резком преобладании Mg^{++} над Ca^{++} возникает уже магнезит. Наконец, в зависимости от солевого состава воды может смещаться и сама граница рН, начиная с которой возможно образование данного минерала. Для кальцита (карбонатов) надо учесть и диаграмму К. Вучи равновесного распределения форм CO_2 . С углублением в осадок рН меняется различно; часто рН в поверхностной части осадка несколько ниже, чем в придонной воде и в более глубоких частях самого осадка (Бруевич, 1938). После этих оговорок наметим главные ряды минералов-индикаторов рН:

а) Карбонаты — кальцит, доломит и магнезит свойственны щелочной среде (рН больше 7.4), тогда как сидерит может возникать уже в нейтральных условиях (Браунс, 1904).

б) Гидроокислы — гидраты окиси железа выпадают и устойчивы при $\text{pH} \geq 2.3-3.0$; гидроокись алюминия (гидраргилит) образуется и сохраняется в осадке в интервале рН от 4.1 до 10.0, причем при рН более 7.5—8.0 происходит частичное растворение осадка, сильно возрастающее при $\text{pH} = 10.0$ (Гиллебрандт и Лендель, 1935); опал образуется в кислых, слабокислых и нейтральных условиях, но сохраняется и в слабощелочных.

в) Алюмосиликаты — минералы группы глин. Минералы группы каолинита отвечают кислой среде (Noll, 1935, 1936; Седлецкий, 1937,

1939); щелочьсодержащий каолинит, минералы группы галлуазита и группа левеэррьерита более характерны для нейтральных и слабокислых условий (Теодорович, 1942; Гинзбург, 1941, 1942; Неметаллические ископаемые СССР, 1941), бейделлит — для нейтральных и слабощелочных (Неметаллические ископаемые СССР, 1941), тогда как минералы группы монтмориллонита и ферримонтмориллонита (Noll, 1935, 1936_{1,2}, 1937; Седлецкий, 1937, 1939) характерны для щелочной среды. В морях при pH преимущественно 8.0 ± 0.5 и вообще 8.0 ± 1.3 (Казаков, 1939; Книпович, 1938; Бруевич, 1938) при диагенезе осадка создаются условия для преимущественного развития и сохранения минералов группы монтмориллонита и бейделлитов, сохранения гидрослюда (иллитов) и накопления левеэррьеритов (Седлецкий, 1942₂). В почвах, по данным И. Д. Седлецкого, возникновение коллоидно-дисперсных глинистых минералов связано с данным типом почвообразования и прежде всего с характерными значениями pH (Седлецкий, 1941_{1,2}, 1942₁).

Для коры выветривания И. И. Гинзбург (1938) устанавливает, кроме влияния климатических факторов, зависимость возникающих глинистых и других минералов от химико-минералогического состава выветривающихся пород. Биогенным путем — в скелетах ряда организмов — минерал (химическое соединение) может возникать и в водной среде бассейна, допускающей лишь существование его, но не образование чисто химическим путем. Биогенный CaCO_3 скелетов бентальных организмов может возникнуть и за нижним пределом интервала pH возможного образования, а опал — за верхней границей своего интервала.

Приводя различные крайние значения pH, надо оговориться, что они требуют еще уточнения и конкретизации, прежде всего для морских и пресных вод, а затем и для рассолов, так как есть все основания полагать, что в морской воде, тем более в рассолах, многие предельные значения pH в большей или меньшей мере смещаются против таковых чистой воды. Характерный пример в этом отношении дает магнезит. В древней коре выветривания он возникает и существует в резко щелочных условиях при $\text{pH} > 9.5$ (И. И. Гинзбург), будучи связан с насыщением MgCO_3 гидрокарбонатных вод поверхностного происхождения. С другой стороны, в Карабогаз-голе, в условиях сильно минерализованных рассольных сульфатно-хлоридных вод, магнезит находится совместно с CaCO_3 в донном илу (Страхов, 1941) при pH придонной воды = 7.6.

5. Температура также может влиять на присутствие или отсутствие того или иного минерала. Температура воды отражается прежде всего на осадках CaCO_3 .

Интересные данные о наличии в массе вод Полярного бассейна промежуточного слоя, пересыщенного CaCO_3 , с более высокой температурой и соленостью, приводит Н. И. Чигирин (1938). Однако для накопления CaCO_3 в осадке решающими будут, как и во многих других

случаях, физико-химические (температурные и другие) условия придонных и иловых вод. Температура влияет на присутствие и других минералов. Так, обилие непереотложенного глауконита говорит о невысоких температурах придонных морских вод и медленном движении их (Hadding, 1932; Hummel, 1923).

6. В процессе эпигенеза могут происходить значительные и даже коренные изменения физико-химических условий среды, которые необходимо уловить петрографически и геохимически по совместному нахождению минералов или признаков, могущих возникнуть только одновременно. Так, во многих нормально морских известняках палеозоя Урало-Волжской области на глубине (Вернадский, 1936; Сулин, 1935) отлагается эпигенетически из метаморфизованных и концентрированных вод CaSO_4 (Теодорович, 1944).

7. Среди аллотигенных минералов осадочных пород многие, особенно из «группы глинистых», могут служить показателями рН среды, а иногда и других условий (Теодорович, 1939, 1942₂; Гинзбург, 1938; Седлецкий, 1942₂). Интересный пример представляет распределение в Халиловских железорудных месторождениях «нонтронита» (ферримонтмориллонита) и минералов группы серпентина. Нами установлено, что эти минералы, механически заимствованные из древней коры выветривания, сохраняются, как правило, лишь в нижних горизонтах халиловских железных руд, что мы связываем с более высокими значениями рН во время их формирования (Теодорович, 1939). Повышенные значения рН здесь, в свою очередь, естественно связываются с близостью серпентинитов, зачастую карбонатизированных, являющихся фундаментом (постелью), на котором располагаются нижние горизонты халиловской железорудной толщи (Теодорович, 1939). Правильность данного объяснения подтверждается тем, что обломочные хромшпинелиды, как относительно более устойчивые, находятся во всех горизонтах халиловской рудной толщи.

8. Используя ряды минералов или отдельные минералы-показатели, мы получаем физико-химические характеристики условий образования и преобразования осадочных пород. Сингенетические минералы нередко могут быть расположены в генетический ряд или ряды (по рН, солености и другим факторам); минералы эпигенеза могут продолжать генетический ряд сингенеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Браунс. Химическая минералогия, 1904.
Бруевич С. В. Доклады Акад. Наук, 1938, 19, № 8.
Вант-Гофф и др. Исследование условий образования океанических соляных залежей. Перевол с нем., 1936.

- Вернадский В. И. История минералов земной коры, 1925, т. 1, вып. 1; 1933, т. 2, ч. 1, вып. 1; 1934, вып. 2; 1936, вып. 3.
- Гиллебрандт В. Ф. и Лендель Г. Э. Практическое руководство к неорганическому анализу. Перевод с англ., 1935.
- Гинзбург И. И. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1938, № 1.
- Гинзбург И. И. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук, 1941, вып. 41.
- Гинзбург И. И. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1942, № 4.
- Казаков А. В. Тр. Научн. инст. удобр. и инсекто-фунгис., 1937, вып. 139.
- Казаков А. В. Тр. Научн. инст. удобр. и инсекто-фунгис., 1939, вып. 145.
- Книпович Н. И. Гидрология морей и солоноватых вод, 1938.
- Кротов Б. П. Зап. Мин. общ., 1943, 72, № 1.
- Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Изв. Сект. физ.-хим. анализа Инст. общ. и неорг. хим. Акад. Наук, 1938, 10.
- Неметаллические ископаемые СССР, т. 4. Глины и Каолин, 1941, 20—60.
- Пустовалов Л. В. Пробл. сов. геол., 1933, вып. 1.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, 1940, ч. 1 и 2.
- Рождова Е. В. и Соловьев Н. В. Тр. Всесоюзн. инст. мин. сырья, 1936, вып. III. Бокситы, т. 1, вып. 2.
- Страхов Н. М. Современные озерные доломитовые осадки, их типы и генезис, 1941.
- Седлецкий И. Д. Природа, 1937, № 1.
- Седлецкий И. Д. Доклады Акад. Наук, 1939, 22, № 8.
- Седлецкий И. Д. 1. Доклады Акад. Наук, 1941, 30, № 2.
- Седлецкий И. Д. 2. Доклады Акад. Наук, 1941, 32, № 6.
- Седлецкий И. Д. 1. Доклады Акад. Наук, 1942, 34, № 4—5.
- Седлецкий И. Д. 2. Доклады Акад. Наук, 1942, 36, № 1.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. ОНТИ, 1935.
- Теодорович Г. И. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1939, № 2—3.
- Теодорович Г. И. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1941, № 2.
- Теодорович Г. И. 1. Доклады Акад. Наук, 1942, 34, № 4—5.
- Теодорович Г. И. 2. Покрывающие юрские отложения района Халиловских железорудных месторождений. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук, 1942, вып. 67.
- Теодорович Г. И. Доклады Акад. Наук, 1943, 39, № 3.
- Теодорович Г. И. О генезисе доломита в отложениях верхнего палеозоя, 1944.
- Ферсман А. Е. Геохимия России, 1922.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1933, 1934, 1937, 1939, тт. 1, 2, 3, 4.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, 1939.
- Чигирин Н. И. Доклады Акад. Наук, 1938, 19, № 8.
- Шведов М. С. Петрография осадочных пород. 1934.
- Щербина В. В. Доклады Акад. Наук, 1939, 22, № 8.
- Britton H. T. S. Hydrogen ions, their determination and importance in pure and industrial chemistry, London, 1932.
- Hadding A. The pre-quatertiary sedimentary rocks of Sweden IV. Glauconite and glauconitic rocks. Lond., 1932.
- Himmel K. Geol. Rundsch., 1923, 13, 1.
- Noll W., N. Jb. Min., 1935, A. V. B. 70, 65—111.
- Noll W. 1. Chem. Erde, 1936, 10.
- Noll W. 2. Min. Petr. Mit., 1936, 48, 210—247.
- Noll W. Chem. Erde, 1937, 11.

ИЗУЧЕНИЕ ВОДЫ ПАЛЫГОРСКИТА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

Ф. В. Сыромятников

От А. В. Гуляевой был получен образец минерала из с. Райки Чагинского района Горьковской области. По внешним признакам: белому цвету, волокнисто-пленчатой текстуре и способности набухать с водой, он был определен как палыгорскит. Образец оказался весьма чистым, наблюдались лишь незначительные примеси карбоната и спорадическое слабое бурое окрашивание окислами железа. Оптические свойства, изученные под микроскопом, характеризуют метаколлоидное происхождение минерала. Двупреломление низкое — порядка 0.006—0.008 (ниже кварца), иногда минерал почти изотропен. Светопреломление непостоянно: оно варьирует в пределах от 1.491 до 1.528. Удлинение волокон положительное. Угасание почти прямое: угол угасания не более 1—2°. Волокна часто изогнуты и собраны в спутанно-волокнистый агрегат.

Воздушно-сухой образец подвергнут химическому анализу А. П. Бочаровой. Приводим его полностью.

Таблица 1
Химический анализ палыгорскита (%)

SiO ₂	51.49	} Na ₂ O	0.23
Al ₂ O ₃	9.78		
Fe ₂ O ₃	0.17	-H ₂ O _{110°}	12.10
FeO	0.23	+H ₂ O	Следы
MnO	0.02	TiO ₂	0.02
CaO	2.57	V ₂ O ₅	0.00
MgO	12.17	CO ₂	0.05
		лет. прод.	
Сумма . .			100.08

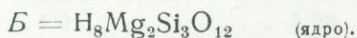
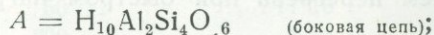
Согласно классификации акад. А. Е. Ферсмана (1913) приведенный химический состав позволяет более точно определить изучаемый образец как *α*-пилолит. Интересно заметное содержание ванадия¹. Повидимому ванадиеносность присуща всему палыгорскитовому горизонту татарского яруса: ванадий отмечен также в образцах *β*-палыгорскита Горбатовского района. Ранее были известны находки фольбортита (Уклонский). Любопытно также наличие СаО. Тщательная очистка от карбоната подтверждается анализом — не обнаружено даже следов

¹ Может быть, в виде примеси ферванита.

CO₂. Поэтому приходится признать наличие этого окисла в составе α -пилолита. Повидимому, как и FeO, CaO входит в конституцию минерала, замещая MgO. При этом условии анализ пересчитывается¹ на следующую формулу:

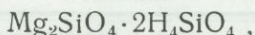
$$1.0A + 1.8B,$$

где

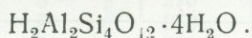


От теоретического состава, предложенного акад. А. Е. Ферсманом, состав изучаемого образца α -пилолита отличается лишь коэффициентом при B (1.8 вместо 2.0). Весьма вероятно, что это указывает на переход к β -палыгорскиту. Предполагая ядро более устойчивым, а соединение боковой цепи более подвижным, можно ожидать наличия молекул воды, обладающих различной силой связи с решеткой минерала.

А. Е. Ферсман, обстоятельно изучавший также и этот вопрос, указывает в той же своей замечательной работе (1913), что все члены палыгорскитовой группы имеют воду трех типов. При нагревании в интервале температур между 20 и 65° С выделяется адсорбционная (иначе гигроскопическая) вода. Наибольшее количество воды принадлежит цеолитному типу и выделяется между 60 и 375° С. Последняя часть, по количеству небольшая, является конституционной, входя в состав кислого ортосиликата. Соответственно этому состав ядра выражается так:



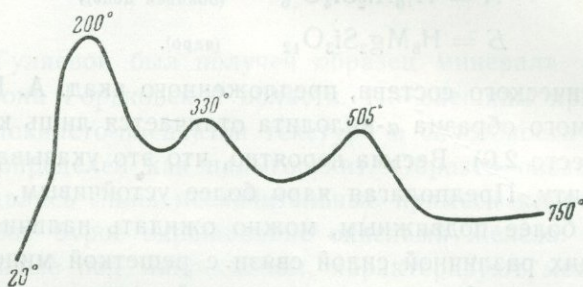
а боковой цепи следующим образом:



Не совсем ясна последняя формула. В ней отражены два типа связи воды, но который из них цеолитный — непонятно. Судя по количеству (четыре молекулы), это — правая часть формулы, судя по прочности связи, это — левая ее часть. По нашему убеждению, изучение воды, как наиболее подвижного и в то же время многообразного по связям с решеткой минерала компонента, имеет большое значение для познания его конституции. Однако классификация типов связи воды основана в значительной мере на догадках или малообоснованных допущениях. Вследствие отсутствия полной характеристики или хотя бы четких отличительных признаков каждого типа, во многих случаях не удается доказать безоговорочно принадлежность воды к тому или другому типу. Эти трудности хорошо иллюстрируются нижеследующим изложением результатов термического обезвоживания описываемого в

¹ Получается нехватка SiO₂ в количестве, значительно превышающем возможную погрешность химического анализа.

этой статье образца α -пилолита. Термический анализ его обнаруживает (фиг. 1) три эндотермических скачка с вершинами при следующих температурах: 200, 327 и 505°С. В согласии с данными акад. Ферсмана наблюдается трехкратное выделение воды, но в данном случае при более высоких температурах. Это смещение, как известно, объясняется явлением перегрева при быстром нагревании. Для выяс-



Фиг. 1. Термограмма α -пилолита

нения количеств выделяющейся воды при разных температурах В. Н. Мишиной было проведено ступенчатое изотермическое обезвоживание в токе сухого воздуха по разработанному мною методу (1934). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2
Результаты ступенчатого обезвоживания
 α -пилолита

t° С	Время выделения (часы)	Количество выделившейся воды	
		(г)	(%)
50	9.00	0.0739	11.10
100	4.41	0.0000	0.00
200	4.30	0.0139	4.54
300	1.40	0.0010	0.33
400	4.10	0.0171	5.59
500	3.00	0.0022	0.72
600	3.20	0.0000	0.00
700	2.09	0.0005	0.16
800	4.25	0.0000	0.00
850	6.92	0.0001	0.02

Общее количество воды получилось больше, чем указано в химическом анализе. Отчасти это могло произойти за счет более тщательного выделения воды, частично за счет несколько повышенного содержания гигроскопической воды в данной навеске, отчасти за счет тех следов влаги, которые все же остаются в воздухе, несмотря на принятые предосторожности, и которые могут суммироваться при чрезвычайно продолжительном процессе обезвоживания. Учитывая это, мы не будем принимать во внимание те небольшие количества воды, которые выде-

лялись при промежуточных температурах, их сумма, примерно, равна указанному избытку. Из табл. 2 следует, что распределение воды по температурным ступеням таково:

t° C	Выделилось H ₂ O (%)
50	11.10
200	4.54
400	5.59

Таким образом, наибольшее количество воды выделилось при 50° C и наименьшее при 200° C, что расходится с указаниями А. Е. Ферсмана. На термограмме (фиг. 1), полученной В. Н. Мишиной на аппарате Саладина, первый скачок самый высокий, последний самый низкий, т. е. полного соответствия количеству воды не имеется. Как увидим ниже, это соотношение сложнее.

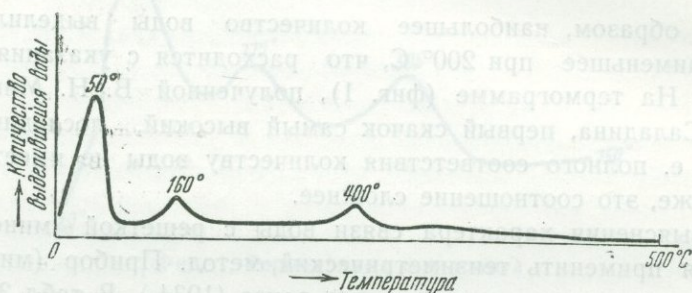
Для выяснения характера связи воды с решеткой минерала мы попытаемся применить тензиметрический метод. Прибор (микроэвдиотензиметр) и методика описаны мною ранее (1934₂). В табл. 3 приведены результаты опыта.

Таблица 3

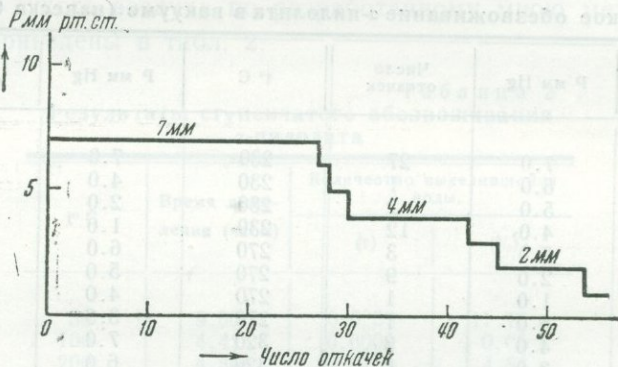
Термическое обезвоживание α -пилолита в вакууме (навеска 0.0747 г)

t° C	P мм Hg	Число откачек	t° C	P мм Hg	Число откачек
50	7.0	27	230	7.0	1
50	6.0	1	230	4.0	1
50	5.0	2	230	2.0	2
50	4.0	12	230	1.0	1
50	3.0	3	270	6.0	1
50	2.0	9	270	5.0	1
50	1.0	1	270	4.0	1
70	5.0	1	270	3.0	1
70	4.0	3	320	7.0	1
70	3.0	1	320	6.0	3
70	2.0	4	320	4.0	1
70	1.0	1	320	3.0	2
130	7.0	4	340	7.0	3
140	7.0	1	340	4.0	2
140	6.0	2	340	3.0	1
140	5.6	1	340	2.0	1
140	4.0	4	400	7.0	5
140	3.0	1	400	4.0	8
140	2.0	1	400	2.0	1
160	7.0	8	450	10.0	1
160	6.0	1	450	7.0	1
160	4.0	3	450	4.0	1
160	3.0	1	450	2.0	1
160	2.0	1	550	12.0	1
190	7.0	3	550	6.0	1
190	6.0	1	550	4.0	1
190	4.0	1	570	2.0	1
190	2.0	1	550	1.0	1
			680	12.0	1
			760	9.0	1
			760	2.0	1

При каждой температуре откачки повторялись до прекращения выделения воды. Объем тензиметра был определен по гипсу, он оказался равным 5.3 см^3 . Зная комнатную температуру, легко вычислить количество выделяющейся воды для данного равновесного давления. Суммируя ее количество для каждой температуры, можно получить кривую обезвоживания в вакууме. Такая кривая приведена на фиг. 2. На ней отчетливо видны три максимума, первый значительно больше



Фиг. 2. Кривая термического обезвоживания α -пилолита в вакууме

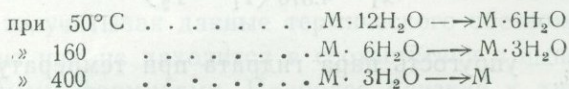


Фиг. 3. Изотерма обезвоживания α -пилолита в вакууме при 50°C

двух других. Температуры их совпадают для первого и третьего с полученными при обезвоживании в токе сухого воздуха. Температура среднего максимума по существу тоже совпадает, так как интервал между 100 и 200°C в последнем случае не уточнялся. Для установления характера выделяющейся воды специальный интерес представляют изотермы. Поскольку низкотемпературная вода уходит вся при 50° , наибольший интерес представляет изотерма при этой температуре. Она приведена на фиг. 3. Ее ординатой служит давление, выраженное в мм ртутного столба, а абсциссой — количество откачек, суммированное для каждого значения равновесного давления. Изотерма имеет ступенчатый характер. Ее можно было бы истолковать как результат обезво-

живания трех гидратов, так как для них характерно постоянство давления во время диссоциации (одна степень свободы).

Перейдем теперь к обсуждению опытных данных. Если встать на ту точку зрения, что мы имеем в α -пиллолите трехступенный гидрат, то данные, полученные при обезвоживании в токе сухого воздуха, позволяют предположить следующую схему его диссоциации:



Однако пленчато-волокнистая текстура α -пиллолита и его способность к набуханию говорят против этого предположения. Развитие методики термического¹ анализа дает в руки исследователя еще один способ распознавания типов связи воды с минералом. В 1940 г. мною был предложен метод графического вычисления абсолютных значений тепловых эффектов по термограммам. Он дает приближенные величины более грубые, чем непосредственные калориметрические измерения, но все же позволяет делать сравнения, давая правильное представление о порядке величин тепловых эффектов. В табл. 4 сведены результаты графических вычислений и их дальнейшая обработка.

Таблица 4

Абсолютные значения тепловых эффектов, вычисленные по термограммам

	Q_m (к/г)	H ₂ O (%)	Q_n (к/г)	Теплота парообр. (к/г)	Теплота дегидратации (кк/моль)
I скачок при 200°С	79.5*	11.10	715	539	3.35
II » » 327	73.1	4.54	1 655	539	20.30
III » » 505	133.0	5.59	2 390	539	33.50
	Σ 285.6	Σ 21.23	в среднем: 1 340 к/г		

В этой таблице Q_m — тепловой эффект, отнесенный к одному грамму минерала, Q_n — тепловой эффект, отнесенный к одному грамму воды, выделившейся при этой температуре. Путем вычитания теплоты парообразования получена теплота дегидратации, отнесенная к одному молю воды. Предлагаемый метод может иметь общий интерес, так как очень доступен. Поскольку теплота дегидратации должна характеризовать энергию связи воды с минералом, возможно, что в будущем удастся установить более четкую классификацию типов связи, а теплоту деги-

¹ Правильнее, мне кажется, называть «термографического», поскольку в основе лежит анализ полученного графика.

* Навеска минерала была 0.9 г.

дратации превратить в один из решающих признаков их. Для примера попытаемся проверить заключение, сделанное выше на основании тензиметрического анализа. Для вычисления теплоты диссоциации гидратов воспользуемся известной формулой (Партингтон-Раковский, 1932):

$$\lg \frac{x}{x_1} = \frac{Q}{4.576} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где $x = \frac{P}{P_w} P$ — упругость пара гидрата при температуре T ,

P_w — упругость насыщенного водяного пара при T ,

Q — теплота гидратации.

Для I скачка возьмем две температуры диссоциации: $T_1 = 50 + 273 = 323^\circ \text{K}$ и $T_2 = 413^\circ \text{K}$. Упругость пара для него, по данным тензиметрического анализа, $P_1 = 7$ мм ртутного столба.

Упругость водяного пара взята по таблицам. В результате подстановки получено:

$$Q = -\frac{1.462 \times 4.576}{7.0 \times 10^{-4}} = -9600 \text{ к/моль} = -19.6 \text{ кк/моль.}$$

Согласно табл. 4, мы имеем теплоту дегидратации 3.35 кк/моль, т. е. значительно меньшую. Таким образом, малая величина энергии связи низкотемпературной воды говорит против истолкования ее в качестве гидратной. Больше шансов за то, что это вода адсорбционного типа. По Nutting, теплота удаления адсорбционной воды из серпентина составляет 15.7 к/г. При пересчете на воду (при 1.5% H_2O) энергию связи ее составит 1.9 кк/моль. По всей вероятности, низкотемпературная вода α -пилолита принадлежит к коллоидо-адсорбционному типу. Явление гистерезиса в процессе обезвоживания — обводнение — в таком случае хорошо выявляется классическим методом¹ Ван-Беммелена.

Аналогичный расчет для II скачка дает:

$$Q = -\frac{1.455 \times 4.576}{8.10^{-4}} = -8.35 \text{ кк/моль.}$$

По данным табл. 4 для этой воды мы имеем значительно больший тепловой эффект, что также говорит против истолкования ее в качестве гидратной. Температура выделения третьей порции воды из α -пилолита настолько высока, что кристаллогидратный тип связи весьма мало вероятен. За неимением данных определить характер связи этих двух порций воды в настоящий момент не считаем возможным. С привлечением рентгеновского, оптического анализа и других мето-

¹ Такое исследование было начато автором статьи, но прервано войной.

дов в будущем, вероятно, удастся установить зависимость между тепловой дегидратации и типом связи воды с решеткой минерала.

Распределение количества воды по каждому типу имеет большое значение для вывода конституционной формулы минерала. Приведенные выше величины теплот дегидратации для II и III скачков делают вероятным заключение А. Е. Ферсмана, что одна из вод является цеолитной, другая — конституционной. Если принять это в качестве рабочей гипотезы, то, учитывая данные термического обезвоживания, количество каждой из них не находится в соответствии с вышеприведенными конституционными формулами. Наиболее близкий к химическому анализу пересчет дает следующую конституционную формулу α -пиллолита:

$$1.0A + 1.5B,$$

где

$A = 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (боковая цепь), или $\text{H}_6\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

$B = 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (ядро), или $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Q} \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$.

Наиболее существенными оказались изменения в ядре; вместо кислого ортосиликата получился комплекс, состоящий из одной молекулы средней соли ортосиликата и двух молекул метакремневой кислоты¹. Приводя эти формулы, мы хотели только показать, насколько большое значение может иметь тщательный учет не только качества воды, т. е. типа ее связи, но и ее количества в минерале. До решения вопроса о типах связи воды в решетке минералов группы палыгорскита ревизия конституционной формулы палыгорскита произведена быть не может.

ЛИТЕРАТУРА

- Ферсман А. Е. Исследования в области магнезиальных силикатов, 1913.
 Сыромятников Ф. В. 1. Термический анализ хризотил-асбеста. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1934.
 Сыромятников Ф. В. Разработка методики количественного термоанализа. Отчет Всесоюз. инст. мин. сырья, 1940.
 Партингтон-Раковский. Химическая термодинамика, 1932, 83.
 Nutting. Journ. Wash. Acad. Sci., 18, № 4.

¹ Таким образом, α -пиллолит можно представить как твердый раствор двух молекул монтмориллонита в трех молекулах сепиолита. В составе первых, вероятно, находятся окись кальция и щелочи, обнаруженные химическим анализом.

90 КОЛЛЕКЦИЙ АКАДЕМИКА А. Е. ФЕРСМАНА

В. И. Крыжановский

После ливня в горах Верхней Рачи, когда шум дождя сменился шумом погоков в глубоких ущельях, старый грузин спросил меня... «Слышишь, как кричат камни?»

Из путевых заметок автора.

О жизни и работе академика А. Е. Ферсмана будут написаны многие книги, а я хочу заставить говорить камни, которые были собраны А. Е. в целеустремленном творческом труде. За 34 года своей работы в Минералогическом музее Академии Наук СССР А. Е. Ферсман передал в него 90 коллекций — тысячи камней со всего света. Эти камни, эти коллекции полно и широко отражают его жизнь, его путешествия, его экспедиции, его кропотливую лабораторную исследовательскую работу, круг его научных интересов, постепенный охват мыслью не только красоты видимого каменного мира, законов, гармонически складывающихся формы кристаллов, или разгадку их чудесной раскраски, но и внутренние причины, связывающие отдельные элементы во все разнообразие минералов и горных пород, их сложную жизнь, их бесконечные перемены, как функции неизменных законов химии и физики.

Для полноты образа А. Е. необходимо учитывать также многочисленные коллекции, собранные отрядами экспедиций при его участии, а также обработанные им и хранящиеся в собраниях б. Московского университета, теперь МГРИ, в б. Университете Шаняевского, в Музее Симферополя, в музее Хибинской горной станции и т. д.

Первые коллекции, поступившие от А. Е. в Музей еще в 1909 г., представляли кристаллы алмаза, описанные в его монографической работе «Der Diamant», выполненной за годы пребывания за границей (1907—1910 гг.) и вышедшей в роскошном издании в 1911 г. в Гейдельберге. Это — коллекции № 562, 816, 1012 из месторождений Южной Африки Jagersfontein, Бразилии и Австралии. К этому же времени относятся его первые работы над магнезиальными силикатами группы палыгорскита (коллекция № 733). Некоторые подлинники его работ из этой группы мы получили в сохранившейся части большой коллекции б. Университета Шаняевского, собранные А. Е. в 1908—1910 гг. Музей получил также от А. Е. обширную коллекцию № 1069 с острова Эльбы, где он работал, и минералы которой он описал в 1909 г. Свои воспоминания об Эльбе он дал позднее в прекрасной новелле «Testa negro» (Черноголовые турмалины).

Как видно, уже с самого начала научно-исследовательской работы

А. Е. всегда привлекают трудные темы, требующие не только особо углубленной проработки, точных химических анализов или точных измерений, но и тонкой отделки, граничащей с виртуозностью великого мастера, как например, изучение явлений роста и растворения алмаза, как работа над волокнистыми минералами группы палыгорскита — циллерита, где приходится иметь дело с «одномерным» веществом.

По возвращении из-за границы А. Е. начинает заниматься минералогией окрестностей Москвы. В Музее хранятся ратовкиты, подлинники описаний А. Е., начало изучений которых относится к 1911 г. (коллекции № 733, 1032, 1494), а также описанный им новый минерал — шанявскит — из ряда гидратов окиси алюминия (коллекция № 733). Месторождения ратовкита привлекают к себе внимание А. Е. и в 1916 и в 1920 гг. (коллекция № 1577).

В начале своей научной деятельности, как это видно из передаваемых коллекций, А. Е. работает в самых разнообразных областях минералогии. Он начинает изучать месторождения пегматитовых жил Среднего Урала и для этого совершает ряд поездок, во время которых собирает обширные материалы с Адуя, Мурзинки, Шайтанки, Сарапулки (коллекции № 844, 845, 846, 847, 859). Эти коллекции, так сказать, закладывают основания для дальнейшей работы и начинают длинный ряд коллекций, собираемых им лично сначала на Урале, затем в верховьях Енисея (коллекция № 1342), в различных районах Забайкалья и особенно в Боршевочном кряже (коллекция № 1343 и 2528).

Его ранние работы касаются также группы минералов, и особенно цеолитов родного ему Крыма (коллекция № 1104), описанных из собрания Симферопольского музея, куда они были переданы им еще в 1904—1905 гг. Позднее эта тема расширяется изучением цеолитов Урала (коллекции № 868 и 1169), а затем блестящими сборами цеолитов из месторождений р. Селенги в 1915 г. (коллекция № 1344), где были найдены в исключительных образцах десмины, шабазиты, факолиты, напоминающие по качеству несравненные цеолиты Исландии и Фарерских островов.

Начало работ Радиевой экспедиции застает А. Е. в Москве, но уже в 1912 г. он впервые едет на Северный Урал в Верхотурье для осмотра месторождений ортита (коллекция № 835). В это лето А. Е. объезжает ряд заводов и рудников Урала. Он изучает месторождение эвксенита и монацита в Семенинской Яме на Адуе (коллекция № 1341), знакомится с ископаемыми Кыштыма (коллекция № 849), отсюда он приезжает в Ильменские горы, где принимает участие в сборах Радиевой экспедиции (коллекция № 832), а затем работает на Южном Урале в районе Кочкаря на знаменитой р. Санарке (коллекция № 848), отсюда он уезжает на Мурзинку.

В 1913 и 1914 гг. А. Е. снова на Урале. Он осматривает месторождения Богословского округа и гору Кумбу, где собирает эпидоты, гранаты и своеобразные гидраргиллиты, типа гиббсита (коллекция № 1170), снова посещает Ильменские горы (коллекция № 1043). Проездом через б. г. Екатеринбург приобретает разные уральские минералы (коллекция № 1305). В дер. Южаковой он описывает крупный топаз.

В связи с углубляющимся интересом к пегматитовым жилам А. Е. Ферсман совершает поездку в Швецию, откуда привозит разные минералы из пегматитовых жил (коллекция № 1165).

Расширение работы по пегматитам требует знакомства с пегматитами других месторождений. Законы сростания кварца и полевого шпата, очевидно, различны для разных месторождений. А. Е. работает над письменной структурой пегматитов, для чего собирается необходимый материал. А. Е. предпринимает дальнейшее путешествие в Сибирь. Сначала он осматривает пегматитовые жилы Красноярского района — в Бирюссе и Канске, известные своими слюдяными копиями (коллекция № 1342), затем изучает Борщевочный хребет с его литиево-турмалиновыми месторождениями в Ургучане (коллекция № 1343).

Свою поездку А. Е. использует также для осмотра месторождений цеолитов на Селенге в Бургутуйском хребте (коллекция № 1344) и одновременно знакомится с «солнечным камнем» в окрестностях дер. Уточкиной.

Ничто не ускользает от внимательного глаза А. Е. В связи с тем, что летние месяцы А. Е. проводил неоднократно в окрестностях Боровичей, им было обращено внимание на включение сульфидов в боровических углях. Он открывает здесь, кроме пирита, свинцовый блеск и цинковую обманку, которые он описывает на образцах из коллекций № 1345 и 1388.

В годы войны (1914—1917 гг.) было открыто весьма любопытное месторождение боксита и алунита в системе р. Чусовой, так называемое Журавлинское. Новая находка алюминиевых минералов привлекла особое внимание. В 1916 г. А. Е. снова на Урале. Он осматривает и изучает это месторождение. Выясняется его генезис и его минеральный комплекс (коллекция № 1398). Попутно А. Е. осматривает ряд месторождений и собирает минералы. С Урала А. Е. уезжает на Алтай. Богатейшие некогда рудники оставлены, старая техника больше не в состоянии справиться с природными трудностями. Часть свинцово-цинковых рудников передана в концессию. Английские инженеры глубоким бурением выявили весьма значительные запасы свинцовых руд. При объезде А. Е. собраны коллекции, особенно полные по Змеиногорску (коллекция № 1389).

В 1917—1919 гг. широкие разъезды затруднены, но отдельные не-

большие экскурсии совершаются. Так, в Крыму на озере Саки А. Е. собирает гипсы (коллекция № 1516), на которых решается весьма интересный вопрос о годовых приростах кристаллов в результате смены концентрации вод озер. Небольшая поездка на Урал приносит Музею коллекцию минералов из жил альпийского типа (коллекция № 1519) — альбиты, сфены, аксиниты из Невьянского горного округа и т. д. За эти годы во время разездов А. Е. приобретает ряд минералов из пегматитов Монголии (коллекция № 1547), киноварь из Дагестана (коллекция № 1562), малахиты Урала (коллекция № 1574).

Особо хочется отметить одну весьма примечательную черту в научной характеристике А. Е. — это способность и умение всякую «черновую» работу, казалось бы неважную в производственном обиходе каждого минералога и музейного работника, сделать ответственной, научно важной. Музей получал от него много ящиков с минералами. Минералы всегда тщательно уложены, заботливо укрыт всякий кристалл. Полевая этикетка при «телеграфной» скупости слов — достаточно полна и вразумительна. Это пример нечастой роскоши в длительной практике Музея. В каталогах минерального собрания Московского университета и Минералогического музея весьма большое количество минералов — тысячи экземпляров — записаны лично А. Е. Он придавал большое значение инвентарной записи, где дается первый абрис поступающего в Музей минерала. Это — прекрасная музейная традиция, забытая в темпах современной заспешенности в работе.

1920 г. открывает новую эру в минералогии Советской России. Осенью, после изгнания интервентов из Мурманска, на Кольский полуостров выезжает группа петроградских ответственных работников вместе с учеными. На остановке ст. Хибин А. Е. совершает первую экскурсию в Горы — на Умптек к Часначору и к Ущелью Рамзая. Отсюда выносятся им первые камни — новые для минералогии России (коллекция № 1576); в этом же 1920 г. А. Е. организует первую поездку в Хибин, привлекая для ее осуществления студенток-бестужевок, которые в условиях уже наступившей в начале сентября полярной зимы под его руководством, вместе с ним, делают сборы (коллекция № 1582), которые исследуются в лабораториях Петрограда. Октябрьская Революция открыла широкие возможности для исследования еще неведомых пространств Советской страны, и А. Е. с особой энергией развивает экспедиционную и исследовательскую деятельность в Минералогическом музее: на Урале А. Е. приобретает ряд коллекций, от вечающих его разнообразной тематике (коллекции № 1578, 1583, 1599, 1671): это — минералы из пегматитовых жил Мурзинки, это — топазы еще неясных месторождений Монголии и т. д.

Каждый новый год приносит и умножает сборы Хибин. А. Е. открывает новые минералы из новых хибинских месторождений. В годы

1921, 1922, 1923 и т. д. при систематическом изучении Хибинских тундр собираются под руководством А. Е. многочисленные коллекции.

В 1924 г. А. Е. начинает изучение месторождений Средней Азии и прежде всего Тюя-Муюна, разработка которого восстанавливается после долгого перерыва. Богатые коллекции были собраны при его участии весной этого года. Вторую половину лета А. Е. проводит на Урале, где подробно изучает пегматитовые жилы Мокруши (коллекция № 1699). С этого же года А. Е. особенно внимательно останавливается на Изумрудных копях, дополняя своими сборами имеющиеся в музее материалы (коллекция № 1699).

Коллекции минералов № 2007 и 2088 с Изумрудных копей, собранные в 1924 и 1925 гг., знаменуют период, когда были освещены впервые вопросы генезиса изумрудов. Здесь был установлен классический тип пегматитов скрещения, где кислые гранитные магмы прорезывают своими жилами ультраосновные породы — змеевики. В коллекции разворачивается своеобразный минерогенез. Впервые становятся на свое логическое место актинолиты, слюдиты, пакеты изумрудоносных кварцев и полевых шпатов. Выясняется весь комплекс минералов, их пространственное распределение, роль фтора, зафиксированного в скоплениях флюорита. Отдельная витрина в Музее показывает историю и минералогию Изумрудных копей в трактовке академика А. Е. Ферсмана. А. Е. еще не раз возвращается к минералогии Изумрудных копей и пополняет Музей новыми сборами (коллекции № 2297 и 2329). Но ни одно месторождение пегматитовых жил не привлекает к себе А. Е. так, как несравненная Мокруша, вернее вся группа месторождений, которая называется общим именем «Музинка». В 1925 г. А. Е. Ферсман объезжает копи (коллекции № 2007, 2043), одновременно собирая и приобретая различные минералы (коллекции № 2008, 2031, 1053).

В 1925 г. А. Е. выезжает в Карелию на месторождения полевого шпата, расположенные по берегам Белого моря в районе Чупинского залива. Он осматривает эти новые крупные разработки полевого шпата и слюды большого хозяйственного значения, которые выявляют новые типы пегматитовых жил с характерным парагенезисом и рядом новых минералов. Отсюда собраны минералы (коллекция № 2044).

С самого начала революции А. Е. принял участие в научной экспертизе драгоценностей б. царствующего дома и материалов Госфонда, МЮТ и др. государственных учреждений. Музей хранит память об этом периоде в коллекциях № 2104 и 2113, заключающих крупные бериллы с р. Адуя, и ряд других прекрасных минералов. В том же 1926 г. А. Е. снова посещает Забайкалье, где продолжает изучать пегматитовые жилы (коллекция № 2125), затем повторяет эту поездку в 1929 г. (коллекция № 2324). А. Е. передает коллекции № 2146, 2190,

2198, представляющие разные приобретения и сборы на Украине и на Урале.

Кыштымский горный округ всегда привлекал к себе особое внимание минералогов разнообразием своих минералов. Различные типы месторождений корунда, минералы нефелиновых сиенитов, паразиты Мочалина Лога, ильмениты, хромиты, рутилы и многое, многое другое давали богатый материал для полевых наблюдений, для сборов и для кабинетных исследований. А. Е. неоднократно посещает Кыштымский округ и собирает ряд коллекций (№ 849, 2250, 2256, 2324).

В 1928 г. А. Е. передает свои обширные коллекции из Кара-кумов. Со своим караваном верблюдов А. Е. проникает в глубину Кара-кумов через пески и такыры к серным буграм. Здесь разворачивается мир реакций пустынь. Обилие солнца, крайняя сухость, выцветы солей, корки опалов, пойкилитические гипсы, капли серной кислоты и сера, происхождение которой не поддается точному учету. Новый мир процессов, новые геохимические проблемы, новые конкретные хозяйственные задачи.

В большом плане изучения пегматитов, помимо гранитных пегматитовых жил, уже собранных и в значительной мере изученных и продуманных, стоят еще другие задачи — это пегматитовые жилы щелочных пород — сиенитов и нефелиновых сиенитов. А. Е. предпринимает поездку в Норвегию на месторождения Langesundfiord, изученные и описанные в классическом труде Brögger'a. После работ в Хибинах эта поездка является особенно значительной. Прекрасные коллекции, вывезенные отсюда (коллекция № 2275), дают превосходный сравнительный материал. Одновременно А. Е. привозит также минералы Гренландии. В этом же году А. Е. передает в Музей изумруды из вновь открытого в Трансваале (Южная Африка) месторождения, необычайно близкие к нашим уральским (коллекция № 2313).

Начатые еще в 1924 г. работы по изучению месторождений радиоактивных минералов на Тюя-Муюне захватывают все новые районы Средней Азии. Выявляются новые точки, новые комплексы элементов. К таким принадлежит Кара-Чагыр с его выделениями тюя-муюнита, узбекита, тангеита и коллоидными ванадатами. Это месторождение посещает и изучает А. Е. Собранный материал передается в коллекции № 2316. Ранней весной 1930 г. академик А. Е. Ферсман уезжает в Туркмению для осмотра и изучения месторождения витерита в Арпаклене. Кроме витерита, А. Е. собирает здесь бариты, галенит, сфалерит (коллекция № 2364). Отсюда А. Е. уезжает в Красноводск на месторождения гипса (коллекция № 2361).

Из Туркмении А. Е. приезжает в Тифлис для ознакомления с работами Кавказских отрядов Академии Наук СССР. Он осматривает в Южной Осетии месторождения мраморов в Лопанис-Цхали и место-

рождения талька в Тетраминдори (коллекция № 2387), а затем переезжает в Закавказье на Дзирульский гранитный массив (коллекция № 2415). По возвращении с Кавказа по поручению ВСНХ А. Е. выезжает на Урал для экспертизы ряда месторождений драгоценных камней Мурзинки, Ватихи, Липовки, Изумрудных копей, откуда собирается коллекция по пегматитовым жилам. После Урала он снова посещает Хибины (коллекция № 2363), затем едет за границу на пегматитовые жилы Striegau в Силезии (коллекция № 2367).

Необходимо указать, что в 1931 г. выходит 1-е издание монографии А. Е. Ферсмана «Пегматиты», о котором я упоминаю здесь только потому, что эта книга описывает отдельные минералы и коллекции, собранные на протяжении многих лет самим А. Е., а также многие другие коллекции, которые собирались для него коллективом его сотрудников по всему СССР и сосредоточивались в Минералогическом музее Академии Наук СССР.

В 1933 г. А. Е. снова в Средней Азии, сначала в Ходженте на рудниках Кара-Мазара и Табошара, а затем он объезжает Бухару и собирает минералы из этой мало изученной страны (коллекция № 2487). Летом этого же года А. Е. осматривает новые разработки серы в Алексеевском месторождении близ г. Самары (коллекция № 2498). В 1934 г. в Ильменских горах в Заповеднике А. Е. в кругу молодежи, аспирантов и студентов руководит осмотром ряда копей и участвует в сборах минералов. От него поступает также коллекция вольфрамитов из Забайкалья (коллекция № 2528).

В 1935 г. А. Е. организует автомобильный объезд Южного Урала для ознакомления с рядом новых строек и новых месторождений. Поездка совершается на двух машинах специально для сбора крупных музейных образцов. Вдоль всего маршрута Миасс — «Русская Бразилия» — Кочкарь — Борисовские Сопки — Верблюжка — Гумбейка (Балканский и Бурановский рудники) — Башарт — Краки — Магнитогорск — Баймак — Юлалы — Туба — Семеновский рудник — Блява — Халилово — Орск — Магнитогорск — Калкан — Миасс были собраны обширные коллекции, показанные затем на специальной выставке «Богатства Южного Урала» (коллекции № 2542, 2600).

В 1937 г. А. Е. передает Музею свои сборы титано-магнетита (коллекция № 2646) из Первоуральского рудника близ б. Шайтанского завода Свердловской области, а затем собирает подробные коллекции серы, битумов, гидротроилитов на острове Челекен (коллекция № 2653).

Проблема образования тую-муонских месторождений радиоактивных руд в связи с наличием карстовых явлений приводит А. Е. к необходимости изучения карстовых пещер Чехо-Словакии. В 1938 г. он совершает большое путешествие по Западной Европе. Осматривает

многочисленные карстовые пещеры в Чехии. Свое пребывание он использует для осмотра многих рудников, где собирает избранные образцы, среди них цеолиты исключительной красоты (коллекции № 2744, 2746, 282). В том же году осенью во время отдыха на Минеральных водах, в окрестностях Кислсводска, А. Е. открывает целестиновый горизонт и собирает обширные коллекции (№ 2807).

В 1939 г. А. Е. снова на Урале на пегматитах Мурзинки. Он пополняет свои сборы новыми образцами (коллекция № 2964). Процессы изменения горных пород особо привлекают внимание А. Е., и он едет в Житомир для осмотра пеликанитов (коллекция № 2907). В этом же году А. Е. совершает еще одну поездку на Кольский полуостров. Теперь уже два города привлекают внимание А. Е. Кроме б. Хибиногорска — Кировска, вырос новый Мончегорск — город никеля. Еще в 1923 г. А. Е. описал первые образцы никельсодержащего пирротина, найденного на безлюдных тундрах Мончи. Теперь это индустриальный центр. Новые горизонты, новые точки открыты для будущей переработки. В Музей поступают новые образцы пентландита и пирротина (коллекция № 2907).

В 1940 г. А. Е. передает собранные им минералы из большой экспедиции по осмотру и изучению Печерско-Ухтинских месторождений угля, нефти и радия. Это новые страницы из минералогии нашей страны. Новое слово «Воркута» становится известным всему СССР как новый промышленный центр, на который обратил внимание А. Е. еще в 1915 г.

Наконец, последние коллекции из приводимого неоконченного списка его вкладов в Музей — это коллекции из новых месторождений тория и урана, собранные в Средней Азии в Киргизской ССР (коллекции № 3056 и 3065). Уральские сборы А. Е. периода войны еще не поступили полностью в Музей.

Тысячи и тысячи минералов, собранные А. Е. на протяжении более чем сорокалетней работы, являются тем реальным материалом, который вдохновлял А. Е. в его научно-исследовательской работе. Его коллекции, охватывающие минералогию в исключительной широте, выявляют для нас Александра Евгеньевича не только как истинного любителя и знатока минералов, не только как неутомимого путешественника, исследователя новых мест, новых земель, но как мыслителя, как глубокого ученого, как автора многих научных работ, как пламенного патриота своей Великой Родины.

ДИССИМЕТРИЯ

А. В. Шубников

Элементы диссимметрии. Понятие диссимметрии как дополнительной составной части понятия симметрии было впервые введено Пьерром Кюри. Несмотря на пятьдесят лет, истекших с того времени, приходится здесь останавливаться на этом вопросе, так как относящиеся сюда работы П. Кюри не были до сих пор по достоинству оценены ни кристаллографами, ни физиками, хотя и были рассчитаны преимущественно на последних, как об этом свидетельствуют первые вводные строки к основной работе П. Кюри о симметрии физических явлений, изданной в 1894 г.: «Je pense qu'il y aurait intérêt à introduire dans l'étude des phénomènes physiques les considérations sur la symétrie familières aux cristallographes».

Развивая и уточняя идеи П. Кюри, мы будем называть элементами диссимметрии данной группы те из элементов симметрии высшей взятой для сравнения группы, которые выпадают из нее при переходе к данной группе, являющейся подгруппой высшей группы. Иначе говоря, элементами диссимметрии данной группы будем называть те элементы симметрии, которые нужно добавить к данной группе, чтобы она преобразовалась в высшую группу, сравниваемую с данной.

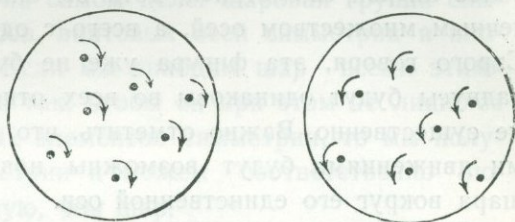
Преобразования диссимметрии. Этим термином мы обозначаем любые преобразования фигуры, которые не переводят ее в себя, но сохраняют в неизменном состоянии все ее элементы симметрии. Под «фигурой» в данном случае мы разумеем как геометрические бестелесные фигуры, так и материальные фигуры, т. е. фигуры, которым мы приписываем некоторую определенную сумму физических признаков. «Преобразование» мы понимаем так же широко, как любое изменение («движение» в философском смысле) фигуры, например изменение ее формы, размеров, цвета и т. д.

Возьмем какую-либо симметричную фигуру, например наиболее симметричную из конечных фигур, обыкновенный шар, т. е. шар с бесконечным множеством пересекающихся в его центре под разными углами плоскостей симметрии. Какие изменения может он претерпевать при условии полного сохранения его симметрии в каждый данный момент времени? Если идет речь о чисто геометрическом шаре, то очевидно, что единственным изменением, совместимым с поставленным требованием, будет изменение размера шара: шар может либо расти, либо уменьшаться в размере; оба процесса могут, конечно, совершаться и по очереди; тогда размер шара будет совершать колебания. В ма-

териальном шаре могут происходить другие разнообразные явления, например, такие, наглядная интерпретация которых приводит к разделению шара на концентрические различно окрашенные оболочки. Именно так представляем мы себе распространение в изотропной среде продольных колебаний (фиг. 1), т. е., иными словами, зарождение и рост сферических частиц-волн в однородной изотропной среде.



Фиг. 1. Наглядная картина сферических волн в разрезе



Фиг. 2. Наглядная картина правого и левого шара

Итак, единственными движениями в шаре, совместимыми с его симметрией, могут быть только одновременные одинаковые движения вдоль радиусов, в том числе, конечно, и такие движения (не механические), которые оставляют на месте все точки радиусов. Всякое другое движение вызовет диссимметрию, т. е. исчезновение тех или иных элементов симметрии шара.

Расширение возможностей движения с понижением симметрии. Как известно, существуют две шаровые группы симметрии: группа, содержащая бесконечное множество плоскостей симметрии вместе с бесконечным множеством осей бесконечного порядка и центром симметрии (обыкновенный шар), и группа, обладающая только осями бесконечного порядка (правый и левый шар). Рассмотрим, какие движения не противоречат существованию правой или левой шаровой симметрии.

Прежде всего отметим, что все те движения, которые были возможны в обыкновенном шаре, будут возможны и в правом (левом) шаре, так как движения вдоль радиусов не вызывают смещения осей симметрии. Наряду с этими движениями будут разрешены, очевидно, и все другие, если они оставляют оси симметрии на месте. Ясно, что этими движениями могут быть только повороты точек радиусов вокруг самих радиусов, если имеются в виду механические движения, в общем же случае это будут такие известные или неизвестные изменения в материальном правом (левом) шаре, которые могут быть наглядно изображены, как только что описанные вращения.

Хорошей иллюстрацией таких движений служит распространение в изотропной среде, обладающей способностью вращать плоскость поляризации, например в растворе сахара, лучей с колебаниями, поляризованными по кругу.

Наглядной обобщенной картиной разрешенных движений на этот раз будет одновременное и одинаковое поступательно-вращательное движение точек по всем радиусам шара. Можно представлять себе поверхность правого (левого) шара, сплошь покрытой точками, вращающимися вокруг себя в одном направлении (фиг. 2).

Мы могли бы продолжить наши рассуждения, взяв фигуру с еще более низкой симметрией, хотя бы опять тот же шар, но не с бесконечным множеством осей, а всего с одной осью бесконечного порядка. Строго говоря, эта фигура уже не будет шаром, так как не все ее радиусы будут одинаковы во всех отношениях, но сейчас это для нас не существенно. Важно отметить, что в этой фигуре наряду с прежними движениями будут возможны новые, например, вращение всего шара вокруг его единственной оси.

Итак, мы видим, что при переходе от высшей группы симметрии к ее подгруппе, т. е. с повышением диссимметрии фигуры ассортимент движений, допускаемых ее симметрией, расширяется.

Относительность движения и симметрии. Изложенное выше дает нам основание утверждать, что любая группа симметрии и любая симметричная фигура могут служить образом бесконечного множества относительных движений и отвечающих им форм относительного покоя. Присутствующие в группе элементы симметрии изображают многообразие форм покоя, отсутствующие в сравнении с высшей группой элементы (диссимметрия) изображают многообразие возможных относительных движений, т. е. движений относительно неподвижных элементов симметрии.

Во избежание недоразумений терминологического порядка заметим, что движения, о которых идет сейчас речь, не следует смешивать с симметрическими операциями, преобразующими фигуру в себя. Движения, которыми мы занимаемся, не преобразуют фигуру в себя. В симметрических преобразованиях нельзя говорить о последовательных стадиях движения; здесь движение есть чисто воображаемая операция мгновенного перескока фигуры из одного состояния в другое, ничем не отличающееся от первого; в симметрических операциях важен не сам процесс преобразования, а его результат; когда же идет речь о явлениях природы и о геометрической их интерпретации, то имеются в виду движения, происходящие во времени, хотя и при этом не исключается возможность скачков.

Максимальная симметрия. Рассмотрим, могут ли существовать фигуры столь высокой симметрии, что в них не были бы возможны никакие движения,— фигуры, олицетворяющие абсолютный покой?

Возьмем самую симметричную с обыденной точки зрения фигуру — шар. Мы уже видели, что шаровая симметрия может сосуществовать с определенными формами движений, значит, шар при всей своей симметричности диссимметричен; в нем нет каких-то элементов симметрии, и шаровая группа симметрии не есть самая высшая группа симметрии; она должна быть подгруппой группы более высокой симметрии. Хорошо известно, что так оно и есть на самом деле: шаровая группа симметрии не содержит осей переносов, винтовых осей симметрии и плоскостей скользящего отражения. Если мы снабдим шар всеми этими новыми элементами симметрии, но так, чтобы он при этом не лишился ни одного из присущих ему старых элементов симметрии, то мы получим более высокую группу симметрии и можем соответственно построить фигуру более симметричную, чем шар.

Такой фигурой будет сплошное однородное изотропное трехмерное пространство.

Спрашивается, достигли ли мы поставленной цели? И да, и нет. Если идет речь о покое как отрицании чисто механических или, лучше, геометрических движений в трехмерном пространстве, то — да. Действительно, однородная сплошная изотропная среда не может претерпевать никаких геометрических изменений, если она желает сохранять неизменными все свои элементы симметрии. Если же идет речь о движениях, хотя бы и геометрических, но в четырех и более измерениях или о движениях более общих, то — нет.

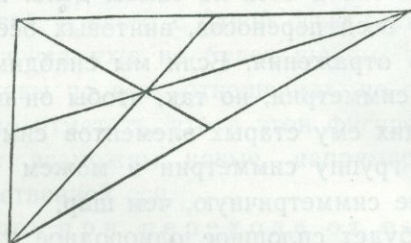
Мы можем себе представить трехмерное физическое пространство — среду, которая изменяет некоторые свои свойства во времени, например, плотность, прозрачность и т. д., оставаясь однородной, сплошной и изотропной.

Вопрос о реальности настоящего четырехмерного пространства, т. е. пространства с четырьмя совершенно равноправными координатными осями, является дискуссионным. Лично нам кажется, что он не может быть решен положительно; если же паче чаяния реальное существование четырехмерного пространства будет доказано, то представление о геометрических движениях изотропного трехмерного пространства будет иметь практическое значение, и мы можем истолковать его, воспользовавшись двухмерной моделью, следующим образом.

Представим себе однородную, изотропную плоскость сплошной структуры, выкрашенную, для общности рассматриваемого вопроса, с обеих сторон в разные цвета. Если мы заставим плоскость двигаться в каком-либо направлении вдоль нее, то движение это вызовет опре-

деленную диссимметрию плоскости, делает плоскость анизотропной; такое движение будет несовместимым с существованием принятой симметрии. Только движения по нормали к плоскости не нарушат ее симметрии, но такие движения выйдут за пределы двух измерений плоскости. Аналогично будет обстоять дело и с трехмерной изотропной средой: определенные движения ее в четырехмерном пространстве могут и не нарушать ее симметрии.

Итак, мы видим, что не только с точки зрения физики, но и с точки зрения более широкого толкования симметрии, говорить об абсолютном покое не приходится: каждой группе симметрии можно при



Фиг. 3. Асимметричный треугольник, разделенный на шесть равновеликих треугольников

желании найти высшую группу, по отношению к которой данная группа симметрии будет подгруппой.

Минимальная симметрия. С вопросом о возможности существования максимальной симметрии теснейшим образом связан и обратный вопрос — о возможности существования минимальной симметрии.

С общепринятой точки зрения группа минимальной симметрии состоит из единственного симметрического преобразования — идентичности, т. е. формальной операции совмещения фигуры с ней самой путем оставления ее на месте. Фигуры минимальной симметрии или, как их называют, асимметричные фигуры, не могут быть разделены на равные части, способные обмениваться местами; говоря формально, они состоят всего на всего из одной равной себе части.

Рассмотрим одну из таких асимметричных фигур, например, любой косоугольный треугольник (фиг. 3). Чтобы не иметь дела с имеющейся во всех плоских фигурах плоскостью симметрии, совпадающей с плоскостью самой фигуры, будем считать взятый нами треугольник окрашенным с обеих сторон в разные цвета.

Такой треугольник невозможно разделить ни на равные в геометрическом смысле (конгруэнтные), ни на зеркально равные части, но его можно разделить на равные по площади (равновеликие) части, например, на шесть равновеликих треугольников, образованных медианами треугольника.

Согласившись на это расширение понятия равенства фигур, мы могли бы соответственно увеличить и ассортимент симметрических преобразований введением операции последовательного «переливания» площадей из одной части фигуры в другую. В рассматриваемом конкретном случае эта операция должна быть подчинена требованию оставления на месте медиан, играющих вместе с отрезками сторон треугольника роль перегородок, вмещающих данную «жидкую» площадь, и, вместе с тем, роль элементов симметрии в более широком смысле.

Итак, мы видим, что наша асимметричная фигура оказалась носительницей некоторых новых элементов симметрии, следовательно, она не является вполне асимметричной.

Нельзя не признать логичности, естественности, а следовательно, и целесообразности указанного нами для примера одного из возможных путей углубления понятия симметрии.

Не настаивая именно на этом первом шаге углубления понятия симметрии, мы из этого примера должны сделать вывод о принципиальной неисчерпаемости симметрии не только в направлении поисков высших групп симметрии, но и в обратном стремлении найти минимальную симметрию.

З а к л ю ч е н и е. Изложенное позволяет нам сделать следующие выводы.

Могут существовать самые разнообразные трактовки симметрии. Целесообразность той или иной из них определяется практикой, назначением для истолкования явлений природы, т. е. относительных движений в широком философском смысле. Какой бы трактовки симметрии мы ни придерживались, одно остается обязательным: нельзя рассматривать симметрию без ее антипода — диссимметрии. В симметрии отображается та сторона явлений, которая соответствует покою, в диссимметрии — та их сторона, которая отвечает движению. Нет максимальной и минимальной симметрии, как нет абсолютного покоя и абсолютного движения.

Единое понятие симметрии-диссимметрии неисчерпаемо.

ПРОЕКТ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ МОДЕЛИ ТЕОДОЛИТНОГО ГОНИОМЕТРА

Е. Е. Флинт

В ранее опубликованных мною работах были указаны основные конструктивные недостатки выпускаемых иностранными фирмами двукружных гониометров и намечены пути к их устранению (Флинт, 1940_{1, 2}).

Изготовленные в течение 1938 и 1939 гг. экспериментальными мастерскими Московского геолого-разведочного института (МГРИ) приборы (по моему проекту 1936 г.) были первой пробой производства гониометров в СССР. Они еще не могут конкурировать ни по точности пригонки деталей, ни по отделке с продукцией Цейсса и Фюсса, где это производство налаживалось в течение десятков лет. Все же этот первый опыт показал, что основная идея предложенной конструкции — сильное увеличение диаметра вертикальной оси — достигает своей цели, создает стабильность установки прибора, отсутствие которой является главным дефектом гольдшмидтовских моделей. Поскольку в основу проекта 1938 г. были положены принципы упрощения и удешевления прибора, постольку в настоящем случае на первое место выдвинуты универсальность и удобство в работе. В этом отношении рассмотрены следующие особенности.

1. ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗМЕРЯТЬ КРИСТАЛЛЫ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ

Из всех известных мне выпущенных гониометров лишь две большие модели (А и В) Гольдшмидта дают возможность измерять кристаллы очень малых размеров (до 0.1 мм). Эта возможность достигнута прекрасной конструктивной разработкой зрительной трубы. Детальное ее изучение привело меня к убеждению, что ничего лучше не придумаешь, поэтому основные принципы конструкции зрительной трубы больших моделей Гольдшмидта были целиком сохранены. Введены лишь незначительные изменения в деталях: иная система монтажа откидного окуляра и замена неподвижных креплений некоторых линз подвижными, что дает большие возможности приспособления трубы по глазу наблюдателя.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИХ РАБОТ

Метод вращающегося кристалла требует довольно точной юстировки последнего в камере. Даже небольшие отклонения (порядка 0.5° — 1.0°)

ст правильного положения уже вызывают расхождение пятен в краевых частях слоевых линий. Из имеющихся для работы по этому методу аппаратов и камер лишь прибор Мюллера, выпускаемый фирмой А. Хильгер, предусматривает осуществление этого требования и то не вполне удачно, в чем я имел случай убедиться в процессе проверки этого прибора в рентгеновской лаборатории Института им. Карпова. В других конструкциях камеры вращения имеют гониометрические головки, но использование их в целях точной юстировки кристалла предоставлено остроумию работающего. Наиболее простым выходом из положения является перенос гониометрической головки камеры на гониометр, где и делается точная юстировка. После этого головка переносится обратно в камеру, где кристалл подцентрируют, не меняя юстировки. Опыт показал, что для этих работ могут быть использованы такие гониометры, в которых головка поставлена вертикально, т. е. однокружные типа Бабинэ или двукружные — Чапского. При горизонтальном положении гониометрической головки точная юстировка редко удается, так как в головке происходит провисание салазок, т. е. небольшие скольжения при перемещении центра тяжести, происходящие от люфтов в пазах. Поскольку все мои модели имеют одну подвижную ось и горизонтально поставленную гониометрическую головку, выходом из положения было создание возможности переноса ее на вертикальную ось. В настоящей модели это сделано следующим образом. На верхнем конце вертикальной оси сделан конический паз, заканчивающийся нарезкой. В этот паз может быть ввинчена гониометрическая головка, в случаях обычного измерения сидящая на горизонтальной оси. Такая перестановка обращает прибор в однокружный гониометр; одновременно создается третья возможность, а именно:

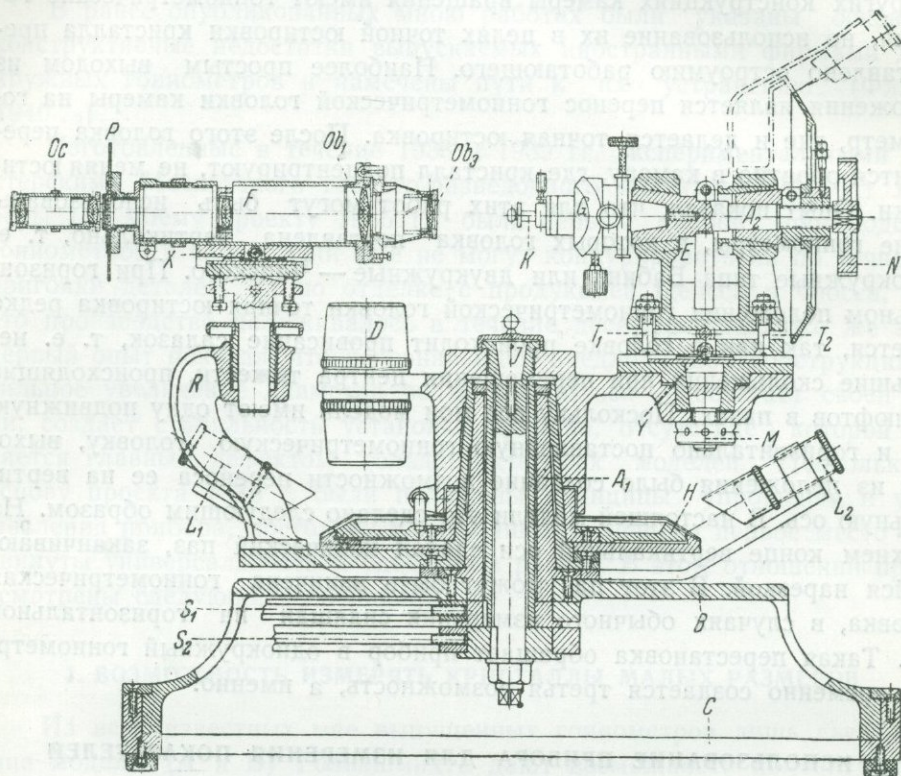
3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДОМ ПРИЗМЫ

С этой целью, в отличие от предыдущих моделей, труба сделана подвижной и допускает точную установку при помощи микрометрического винта.

Для удобства отсчетов по вертикальному лимбу Гордоном (Gordon, 1928₃) был предложен вращающийся стол. Мне кажется, гораздо рациональнее вращать не стол, а гониометр. Возможность такого вращения предусмотрена в настоящей модели. Для освещения нониусов применена переставная лампочка, предложенная Г. Г. Леммлейном (Lammlein, 1933₄); она может быть надета на любую из четырех отсчетных луп.

Конструктивные особенности прибора понятны из прилагаемого рисунка, поэтому я ограничиваюсь здесь самым кратким описанием (фиг. 1).

Круглый штатив B вращается в подставке C и закрепляется в ней зажимными винтами (на рис. не показаны). С частью B связан основной конус A_1 вертикальной оси. На нем, независимо друг от друга, вращаются: 1) полая конусная ось, связанная с кронштейном зрительной трубы, и 2) такая же ось, соединенная с шиной горизонтальной оси. Оба движения останавливаются стопорными винтами (на фиг.



Общий вид гониометра (разрез):

A_1 — основной конус вертикальной оси;
 A_2 — горизонтальная ось;
 B — штатив;
 C — подставка, в которой вращается B ;
 D — противовес;
 E — бабка горизонтальной оси;
 F — зрительная труба;
 G — гониометрическая головка;
 H — горизонтальный лимб;
 I — паз для гониометрической головки;
 K — кристаллоносец;
 H_1, H_2, H — отсчетные лупы;

μ — зажимная гайка для бабки оси A_2 ;
 N — накатанная рукоятка для вращения оси;
 Ob_1 — первый объектив;
 Ob_2 — третий объектив (второй на рис. не показан);
 Oc — окуляр;
 P — сдвигающаяся вращающаяся диафрагма;
 R — кронштейн трубы;
 S_1 и S_2 — стопорные винты;
 T_1 и T_2 — винты для наклона оси A_2 ;
 X — кремальера трубы;
 J — кремальера бабки оси A_2 .

даны схематически: S_1 и S_2). С шиной оси A_2 связан горизонтальный лимб H , нониусы — с основанием зрительной трубы. Микрометренные винты для этих движений расположены один справа, другой слева от работающего. Горизонтальная ось лежит в двух конусных подшипниках по принципу передней бабки токарного станка. Ее движение закрепляется хомутиком с микрометренным винтом. Диаметр горизон-

тального лимба равен 180 мм, вертикального — 130 мм. Отсчет по последнему ведется также по двум нониусам, расположенным на 180° слева и справа (на рис. лупа показана схематически наверху, т. е. на 90° от ее истинного положения). Горизонтальная ось перемещается параллельно самой себе на салазках при помощи кремальеры. Наклон делается винтами T_1 и T_2 , поворот в горизонтальной плоскости — от руки после отпуска гайки M . Гониометрическая головка обычного типа. Зрительная труба и коллиматор (последний на рис. не показан) укреплены на кронштейнах по одному и тому же принципу, допускающему подъем, наклон и вращение в горизонтальной плоскости. Зрительная труба имеет, кроме того, кремальеру для фокусировки кристалла. Оптика подобрана по принципу трубы больших гольдшмидтовских моделей, с использованием линз, стандартно вырабатываемых в СССР. В коллиматоре даны три различных сигнала — два креста Шрауффа (один более узкий, другой широкий) и круг. Лимбы разделены до 0.5° , нониусы дают $1'$; горизонтальный лимб покрыт кожухом, вертикальный открытый. При хорошем выполнении предлагаемая модель должна удовлетворять всем требованиям, предъявляемым в настоящее время к гониометру исследовательского типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флинт Е. Е. Новая модель теодолитного гониометра. Тр. Моск. геол. разв. инст., 1940, вып. 17.
2. Флинт Е. Е. Проект учебного теодолитного гониометра. Тр. Лаб. крист. Акад. Наук, 1940, вып. 2, 175—178.
3. Gordon S. G. The convenience of a rotating table in the use of a two-circle goniometer. Amer. Mineralogist 1928, 13, 117—118.
4. Laemmlein G. Beleuchtungsvorrichtung für die Visierlupe d. zweikreisigen Goniometers. Zs. Kryst. 88, 1933, 165—166.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЛАНДШАФТЫ

ГЕОХИМИЯ

В. А. ПОДЛИКОВ

Есть ли необходимость в этом термине? Не проще ли говорить о геохимических провинциях Александра Евгеньевича Ферсмана (1931), которые он не только предлагает как понятие о некотором территориальном обособлении, но и использует для вполне конкретного расчленения Союза ССР на такие провинции?

Этот вопрос неизбежно должен возникнуть у каждого, кто прочтет заглавие предлагаемой статьи, потому уместно будет с самого начала предупредить, что автор не отождествляет в этом случае ландшафт с провинцией и имеет основание предложить самостоятельное и более узкое понятие именно о геохимическом ландшафте. Изложению этих оснований и посвящена настоящая статья.

Прежде всего необходимо остановиться на уточнении не совсем определенного понятия о ландшафте. Понятие это, как известно, географическое, и во всех конкретных случаях его примененая под ландшафтом всегда понимают некоторую часть поверхности суши, отмеченную на всем своем протяжении однородностью физико-географических условий. При этом в одних случаях учитывают лишь одну определенную категорию условий (например, в геоморфологии: моренный, друмлиновый ландшафт и т. д.), в других же охватывают несколько категорий (рельеф, почва и растительность), а в идеале стремятся охватывать все обуславливающие внешний облик ландшафта природные условия. В тех определениях ландшафта, которые даются в литературе, этот признак пространственной однородности нередко опускается, и внимание сосредоточивают на закономерной связи между элементами ландшафта, но наличие закономерной связи между физико-географическими элементами имеется всегда и на любом отрезке поверхности суши, независимо от того, принадлежит ли он одному, двум или нескольким ландшафтам, и вводить этот момент в определение ландшафта столь же излишне, как и говорить о законе причинности.

Основное затруднение заключается не в решении вопроса о зако-

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЛАНДШАФТЫ

Б. Б. Полюнов

Есть ли необходимость в этом термине? Не проще ли говорить о геохимических провинциях Александра Евгеньевича Ферсмана (1931), которые он не только предлагает как понятие о некотором территориальном обособлении, но и использует для вполне конкретного расчленения Союза ССР на такие провинции?

Этот вопрос неизбежно должен возникнуть у каждого, кто прочтет заглавие предлагаемой статьи, поэтому уместно будет с самого начала предупредить, что автор не отождествляет в этом случае ландшафта с провинцией и имеет основание предложить самостоятельное и более узкое понятие именно о геохимическом ландшафте. Изложению этих оснований и посвящена настоящая статья.

Прежде всего необходимо остановиться на уточнении не совсем определенного понятия о ландшафте. Понятие это, как известно, географическое, и во всех конкретных случаях его применения под ландшафтом всегда понимают некоторую часть поверхности суши, отмеченную на всем своем протяжении однородностью физико-географических условий. При этом в одних случаях учитывают лишь одну определенную категорию условий (например, в геоморфологии: моренный, друмлиновый ландшафт и т. д.), в других же охватывают несколько категорий (рельеф, почва и растительность), а в идеале стремятся охватывать все обуславливающие внешний облик ландшафта природные условия. В тех определениях ландшафта, которые даются в литературе, этот признак пространственной однородности нередко опускается и внимание сосредоточивают на закономерной связи между элементами ландшафта, но наличие закономерной связи между физико-географическими явлениями имеется всегда и на любом отрезке поверхности суши, независимо от того, принадлежит ли он одному, двум или нескольким ландшафтам, и вводить этот момент в определение ландшафта столь же излишне, как и говорить о законе причинности.

Основное затруднение заключается не в решении вопроса о зако-

номерности или незакономерности отношений между элементами ландшафта, а в той степени точности, в том масштабе, с каким подходят к определению однородности условий. В самом деле, мы можем говорить о лесостепном ландшафте русской равнины, но при более подробном изучении мы принуждены будем отличать лесостепные ландшафты Украины от лесостепных ландшафтов Приволжской области, а при еще более подробном — придется расчленить и на подчиненные формы украинские ландшафты и т. д. Мы полагаем также, что подобно уже узаконенным понятиям о микроклиматах и микрорельефе, столь же естественно было бы ввести понятие о микроландшафтах, как частях ландшафта более крупного порядка. Одним словом, подобно целому ряду других географических понятий, понятие о ландшафте, сохраняя неизменной природу слагающих его представлений, меняет объем своего содержания в зависимости от масштаба географического изучения.

Поскольку мы стремимся изучить сложную генетическую связь между физико-географическими явлениями различных категорий: климато-метеорологическими, геоморфологическими, почвенными и биологическими, постольку становится необходимым, как методологический прием, расчленение поверхности на части однородного эффекта этих сложных процессов взаимодействия, т. е. на ландшафты. Всякий ландшафт, таким образом, представляет конкретный объект изучения такой связи. Этим определяется задача учения о ландшафтах — этого замечательного направления в географии, которое обуславливает как ее самостоятельность, так и громадное, не получившее еще должной оценки, его значение в приложении к многосторонней народнохозяйственной деятельности. Ко всему этому не лишне напомнить, что ландшафт не представляет собой замкнутой и неизменной системы хотя бы и подвижного равновесия. Изменение ландшафта заключается в самой природе его, поэтому при изучении его — этой сложной системы часто диаметрально противоположных сил — уместно искать и ведущее начало — то начало, которое предопределяет развитие ландшафта в том или ином направлении. Таковы представления о ландшафте и его изучении, которые являются исходными для обоснования понятия и о геохимическом ландшафте.

Теперь временно отвлечемся от этих представлений и сосредоточим внимание на ряде интересных фактов геохимического характера. В табл. 1 мы приводим состав сухого остатка речной воды, дренирующей граниты Богемии (Clarke, 1924). Сопоставляя эти данные со средним составом кристаллических пород гранитного типа, мы обнаруживаем те же «нормальные» отношения между величинами миграционной способности отдельных элементов, какие были выведены нами для миграции основных элементов в большом гипергенетическом цикле

(Полынов, 1934). Нетрудно убедиться, что при исчислении принятым нами приемом миграционной способности, при котором миграционная способность хлора принимается условно за 100, мы получим не только ту же последовательность в расположении элементов по миграционной способности (Cl' , SO_4' , Ca'' , Na' , Mg'' , K ; SiO_2 , R_2O_3), но и числа того же порядка, которые заставляют различать группы: 1) Cl' , SO_4' ; 2а) Ca'' и Na' ; 2б) Mg'' и K'' ; 3) SiO_2 и 4) R_2O_3 .

Таблица 1
Химический состав сухого остатка речной воды, приуроченной к граниту (Богемия) (%)

SiO_2	CO_3	SO_4	Cl	Ca	Mg	Na	K	R_2O_3
17.3	30.5	14.1	6.4	11.9	3.6	10.5	5.6	Следы

Мы можем, таким образом, принять приведенный состав сухого остатка как нормальный для гранитных вод, т. е. вод, дренирующих кристаллические породы гранитного типа. Очевидно, что отклонения от этого состава во всех частных случаях, не осложненных резким изменением состава породы или какими-либо влияниями на воды (например, источников ювенильного происхождения), не будут изменять ни порядка величин миграции, ни последовательности элементов по степени миграции.

Ниже мы приводим состав сухого остатка воды реки Мулхур¹. Это приток Ингура, омывающий высокогорную часть Сванетии. Образец воды взят в той части верхнего течения этой реки, которая целиком помещается в пределах массива гнейса. В табл. 2 мы помещаем одновременно результаты валового анализа гнейса и сухого остатка речной воды.

Таблица 2
Химический состав гнейса и сухого остатка приуроченной к нему речной воды (р. Мулхур) (%)

	SiO_2	SO_4	Cl	Ca	Mg	Na	K	Al_2O_3	Fe_2O_3
Порода (гнейс)	64.10	0.26	0.04	0.64	1.10	1.20	2.67	20.35	6.97
Вода (сухой остаток)	21.3	35.7	Следы	13.0	2.8	7.8	—	3.6	—

Первое, что бросается в глаза при знакомстве с составом сухого остатка воды р. Мулхур — это явное и сильное преобладание сульфатов над карбонатами, не свойственное ни нормальным гранитным,

¹ Все данные по Мулхуру, породам его бассейна и продуктам выветривания представлены мне моим сотрудником по Институту почвоведом Ив. П. Герасимовым, работавшим под моим руководством.

ни другим водам, дренирующим как кислые, так и основные кристаллические породы. Хотя в данном анализе и отсутствует прямое распределение ионов Co''_3 или HCO'_3 , но по сумме определенных элементов можно сделать заключение, что содержание этих ионов не превышает 16%, между тем как в «нормальных водах» оно достигает 30% и более, что вдвое превышает содержание SO''_4 .

Для контроля расчета миграции по составу дренирующих вод мы, как известно, прибегаем к анализам остаточных продуктов выветривания (Полюнов, 1944). И в этом случае мы располагаем такими данными (табл. 3). Эти данные явно показывают, что миграция серы, заключающейся в исходной породе (гнейсе), не может достигать той величины, которую можно было бы считать вероятной на основании состава сухого остатка речной воды. Если бы она имела место в такой степени, то очевидно, что остаточные продукты выветривания были бы почти лишены соединений серы, а они содержат SO''_4 в количестве, указывающем на сравнительно небольшую их потерю. Отсюда очевидно, что SO_4 поступает в речную воду не только из основной массы гнейса, но и из каких-то иных источников. Такими могут быть либо ювенильные воды, выходы которых наблюдаются в данной области, либо колчеданные месторождения, размываемые водами Мулхура. Что касается первых, то мы не встретили в описании ювенильных источников прямых указаний на их связь с водой р. Мулхура, и, кроме того, все анализы их показали заметное содержание не только SO''_4 , но и Cl' (Врублевский и Молева, 1940). Между тем, в сухом остатке воды Мулхура присутствие Cl' обнаружено только в следах. Таким образом, вероятнее приписать обогащение вод Мулхура ионами SO''_4 влиянием колчеданных месторождений. Исследователи данного района геолог В. П. Петров и почвовед Ив. П. Герасимов любезно подтвердили наше предположение о наличии здесь колчеданных месторождений. После этого становятся понятными отношения в содержании соединений серы в исходной породе, продуктах выветривания и речной воде. Можно полагать, что дренирующая вода, захватывая серу из колчеданных месторождений, частично оставляет SO''_4 в продуктах выветривания, почему и создаются такие отношения между содержанием серы в исходной породе и продуктах выветривания, которые могут дать ложное представление о слабой миграции серы (табл. 3).

Второй особенностью воды р. Мулхура является ничтожное содержание в сухом остатке ее Cl' , чем опять эта вода существенно отличается от «нормальной» гранитной воды (табл. 1). Принимая во внимание относительно заметное содержание Cl' в исходной породе (табл. 3), мы должны прийти к парадоксальному заключению о слабой миграции в данном случае хлора — элемента, обладающего, как известно, наивысшей миграционной способностью в гипергенетическом цикле. Чем объяснить такое понижение миграционной способности хло-

Таблица 3

Химический состав гнейса, продуктов его выветривания и сухого остатка местных вод (р. Мулхур) (%)

	SiO ₂	SO ₄	Cl	Ca	Mg	Na	K	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Исходная порода (гнейс)	64.10	0.26	0.04	0.64	1.10	1.20	2.67	20.35	6.97
Продукт выветривания	60.10	0.22	0.04	0.38	1.31	1.12	2.65	22.17	8.55
Сухой остаток р. Мулхура	21.3	36.7	Следы	13.0	2.8	7.8	—	3.6	—

ра? Необходимо учесть, что проба воды р. Мулхура для анализа взята в пункте, обладающем 1600 м абсолютной высоты, и вся система этой реки выше по течению находится в области горнолуговых почв. Можно, таким образом, полагать, что хлор задерживается горнолуговыми почвами, для которых почвоведомы была отмечена способность такого поглощения. Если принять во внимание, что сухой остаток пробы воды р. Мулхура, взятый значительно ниже по течению — на абсолютной высоте 270 м, — содержит 5.8% хлора, хотя породы этой области — глинистые сланцы и туфобрекчии — содержат его либо в следах, либо в количестве не выше 0,02%, то это наше предположение становится еще более вероятным.

Принимая такое допущение, а равно и все изложенное выше, мы приходим к следующим заключениям:

1. Имея в своем распоряжении данные: 1) о химическом составе коренной горной породы, 2) о химическом составе воды, дренирующей эту породу, и, как контроль, 3) о химическом составе остаточных продуктов выветривания, мы можем составить себе представление о характере миграционной способности элементов в местном гипергенетическом цикле.

2. Имея в своем распоряжении данные о миграционной способности элементов в местном гипергенетическом цикле, мы можем составить себе представление о местном географическом ландшафте. В данном случае о ландшафте горнолуговых почв на своеобразных гнейсах, т. е. и о породе, и о почвах, и о характере растительности.

Таковы пока лишь принципиальные выводы методологического характера. Но если мы представим себе наличие не случайного материала, как данный, а собранного в результате целеустремленного геохимического исследования отдельных ландшафтов и подвергнутого более точным и подробным анализам, то у нас лично не остается сомнения в громадном как теоретическом, так и практическом значении подобных исследований и в целях изучения геохимии коры выветривания, и развития методов разведки полезных ископаемых, и изучения почв и их отношения к организмам вообще и растительности в частности.

Для успешного развития этого метода собирания сопряженных данных о составе пород, вод и продуктов выветривания мы должны, понятно, прежде всего уяснить факторы и условия, вносящие изменения в соотношения между этими данными. В настоящее время можно считать установленной зависимость состава воды как от состава дренируемой ее коренной породы, так и от состояния и массы коры выветривания, поскольку она принимает участие в дренируемом материале.

В первые стадии выветривания пород — в тех условиях, в которых остаточные продукты выветривания легко сносятся и отличаются пре-

Таблица 4

Химический состав сухого остатка вод, приуроченных к разным коренным породам (в %)

	SiO ₂	CO ₃	SO ₄	Cl	Ca	Mg	Na	K	R ₂ O ₃
Область гранитов . . .	17.33	30.49	14.12	6.39	11.89	3.58	10.57	5.63	Следы
» филлитов . . .	14.94	35.90	6.45	10.35	11.91	5.02	11.20	4.39	»
» базальтов . . .	7.67	46.85	7.94	1.66	20.07	5.76	6.22	3.20	0.63

имущественно обломочным характером (условия высокогорных ландшафтов), состав вод определяется почти исключительно составом этих коренных пород. Эта зависимость хорошо иллюстрируется примером, приведенным в сводке Clarke и использованным нами как в данном случае, для «нормальной» гранитной воды (табл. 1), так и в свое время в нашей работе о континентальных отложениях (Полюнов, 1934). Напомним этот пример (табл. 4).

Наиболее характерным и общим свойством всех этих вод является преобладание карбонатов над SiO₂. Отношение CO₃ : SiO₂ или отношение Ca : SiO₂ может служить ярким показателем степени накопления остаточных продуктов выветривания и той стадии выветривания, в которой они находятся. При оценке этих отношений, несомненно, надо учитывать и природу исходной коренной породы. В водах, дренирующих основные породы, естественно повысится содержание Ca и Ca(HCO₃)₂, хотя относительная миграционная способность этого элемента, несомненно, понизится, ибо отношение между содержанием Ca в базальтах и гранитах, конечно, выше, чем отношение в содержании этого элемента в соответствующих водах (20.67 : 11.84). Если мы будем основываться на отношении Ca : SiO₂, то мы должны прийти к заключению, что в водах, дренирующих кислые породы, оно будет близким к единице и даже ниже единицы, но отношение CO₃ : SiO₂ почти во всех водах будет выше единицы. Все это, однако, справедливо лишь для случаев накопления грубых обломочных продуктов выветривания. В дальнейшем, при переходе к случаям накопления обизвесткованной коры выветривания, это отношение еще более повышается, и в таких случаях даже продукты выветривания кислых пород, например грани-

тов, будут воды со значительно более высоким показателем отношения: $\text{Ca} : \text{SiO}_2$. Можно не сомневаться, что воды некоторых гранитно-степных областей Монголии, Забайкалья, Мугуджар и т. д. покажут достаточно высокую жесткость и именно потому, что в этом случае они будут омыwać продукты выветривания, находящиеся в стадии об-известкования.

Наоборот, в случае мощного накопления коры выветривания, находящейся в стадии ферритно-сиаллитной (красноземы) или близкой к аллитной (латеритной), в водах будет явное и большое преобладание как SiO_2 над CO_3 , так и SiO_2 над Ca . Высокое содержание SiO_2 в водах многих рек влажных тропических стран объясняется именно тем, что они собирают свой материал из этих продуктов выветривания. Не остается сомнения в том, что в этих же странах реки, дренирующие обнаженные породы, не одетые мощным чехлом древних продуктов выветривания (например, хотя бы базальты Мадагаскара верхнетретичного и послетретичного возраста), дадут такое же преобладание CO_3 над SiO_2 , как и реки Богемии. Прекрасным примером изменения таких отношений является состав воды р. Чаквы, омывающей красноземы Аджарии, развившиеся на авгитово-лабрадоровых порфиритах. Это — породы с достаточно высоким содержанием Ca (до 6% и выше), но мощная красноземная кора выветривания почти лишена его, и в составе сухого остатка р. Чаквы SiO_2 значительно преобладает над Ca и над CO_3 (Полынов и др., 1933).

Эта последовательность выщелачивания из пород в первых стадиях выветривания кальция в форме CaCO_3 , а в последних — SiO_2 , особенно хорошо демонстрируется в профиле некоторых озерных отложений.

Не так давно В. Н. Сукачев делал исключительно интересный доклад об озерных отложениях — сапропелях озер Среднего Урала. Во всех случаях он обнаружил последовательный переход от нижнего карбонатного сапропеля к верхнему кремнеземному, лишенному или почти лишенному CaCO_3 . Такой же характер носят сапропели некоторых озер Московской области, как это любезно сообщил мне А. А. Завалишин. Если принять во внимание, что водосборные площади всех этих озер представлены формами по преимуществу кислой сиаллитной коры выветривания, несущей бедные кальцием почвы кислого ряда, то естественно предположить, что нижний карбонатный сапропель относится к отложениям эпохи, в которой выветривание еще не успело накопить достаточного количества кислых сиаллитных продуктов. Понятно, более подробное изучение водосборной площади этих озер даст и более определенный ответ. Сам В. Н. Сукачев склонен приписывать для Уральских озер такую смену сапропелевых отложений изменению климатических условий и связывать карбонатный сапропель с более сухими, чем ныне, ксеротермическими условиями. Мы не склонны игнорировать роль климатических условий в накоплении тех или иных про-

дуктов выветривания и озерных осадков. Легко представить себе, что при известных климатических условиях — слабом испарении и высоком содержании в воде углекислоты — в озерах проточных или имеющих подземный сток углекислая известь может и не осаждаться даже при наличии ее в водном растворе, но мы в то же время допускаем возможность смены таких отложений и при сравнительно неизменных общеклиматических условиях в процессе векового выветривания и постепенного выщелачивания коры выветривания и наносов. Отложение CaCO_3 в озере Севан в настоящее время мы в гораздо большей степени связываем с обилием в его бассейне базальтов, едва прикрытых тонкой корой выветривания, нежели с относительно континентальным климатом этого бассейна. Можно предполагать, что и смена растительности в значительной степени обусловлена той или иной стадией выветривания. Хорошо известно, что растительность на породах и почвах, богатых углекислой известью, носит более ксерофитный характер, чем соседняя на выщелоченных почвах. Пестрая смена ландшафтов, наблюдавшаяся нами на коротком расстоянии в Псковской области, обуславливалась участием в ее отложениях карбонатной морены и степенью выщелоченности этой морены.

При ничтожном содержании Cl^- в коренных породах типа гранита, базальта или филлита, которое во всех случаях выражается в сотых долях процента, в дренирующих их водах оно выражается во всяком случае в целых числах и достигает даже 10%. Еще более высокое содержание хлора, превышающее содержание CO_3^{2-} , отмечается для вод, дренирующих хлоридно-сульфатную кору выветривания. Естественно, что такие воды особенно характерны для области сухих степей и пустынь, где хлоридно-сульфатные континентальные наносы получают особенно широкое распространение.

Что касается повышения содержания в плотном остатке SO_4 в количестве, которое достигает или превышает содержание CO_3^{2-} , то оно, помимо случаев орошения хлоридно-сульфатных наносов, может иметь место и в таком, какой отмечен в приведенном примере с р. Мулхур.

Хорошо известно, что идея зонального изменения природных вод возникла почти одновременно с представлением о зональном распространении почвенных типов. В свое время она трактовалась у нас еще покойным Г. Н. Высоцким, позднее же в той или иной форме высказывалась и в русской, и в иностранной литературе (Матсон). Появление в самое последнее время статьи Г. А. Максимовича (1943) по этому же вопросу представляет интерес постольку, поскольку приложенная к ней карта является достаточно точной копией мировой почвенной карты, хотя она должна демонстрировать не почвы, а воды. В этих целях изменена лишь экспликация; что же касается границ, то они совпадают с границами почвенных зон в той точности, в какой это

возможно сделать при сильном уменьшении масштаба. Это обстоятельство лишней раз подчеркивает зависимость вод от омываемых ими форм коры выветривания. Но в настоящее время, как известно, мы не довольствуемся мистическим поклонением закону зональности и стремимся так или иначе проникнуть в познание механизма этой зависимости.

Именно такое стремление и привело, с одной стороны, к выяснению форм коры выветривания, с другой — показало многочисленные и вполне закономерные отклонения от зональности стадий выветривания (Полынов, 1934). Естественно поэтому, что даже такое общее схематическое расчленение речных вод по составу их плотного и солевого остатка, какое предлагается в табл. 5, подтверждая до известной степени некоторую тенденцию к зональному распространению этих составов, выявит в то же время, как мы уже отметили, ряд вполне закономерных отклонений от него. В этой таблице не предусмотрены реки, омывающие области накопления кислой силлитной коры выветривания, имеющей широкое распространение в зоне подзолистых почв. Можно полагать, что они займут промежуточное положение между 2-й и 4-й группами и будут отличаться от 1-й пониженным содержанием щелочных катионов.

Нетрудно видеть, что предложенная группировка, являясь как будто еще более зональной, нежели у Г. А. Максимовича, будет в то же время давать более частые отклонения от зонального распространения. Но еще большие и резкие отклонения даст дальнейшее развитие классификации речных вод, которое станет возможным при наличии более точных и подробных анализов (в частности, более точных определений алюминия и железа в водах). Именно такие анализы в сочетании с анализами пород и продуктов выветривания и дадут представления об элементах поверхности, отмеченных определенными и однородными на всем своем протяжении условиями гипергенетической миграции элементов, а потому и определенным сочетанием: породы, продуктов выветривания в определенной стадии этого процесса, почвы и растительности, т. е. ландшафта.

Нельзя, понятно, закрывать глаза на те трудности, которые связаны как со сбором материала для анализа речных вод, пород и продуктов выветривания, так и с разработкой методов более точного определения отдельных элементов и тем более микроэлементов или близких к ним по своему общему количеству в земной коре. При сборе речных вод необходимо прежде всего учитывать ту особенность их состава, которая отличает их от других природных вод: грунтовых, почвенных и озерных. В нашем очерке о задачах учения о выветривании, на который мы уже ссылались выше, было показано постепенное изменение состава воды по мере перехода от состояния почвенной к состояниям ручья и реки. Отсюда очевидно, что чем ближе вода к состоянию реч-

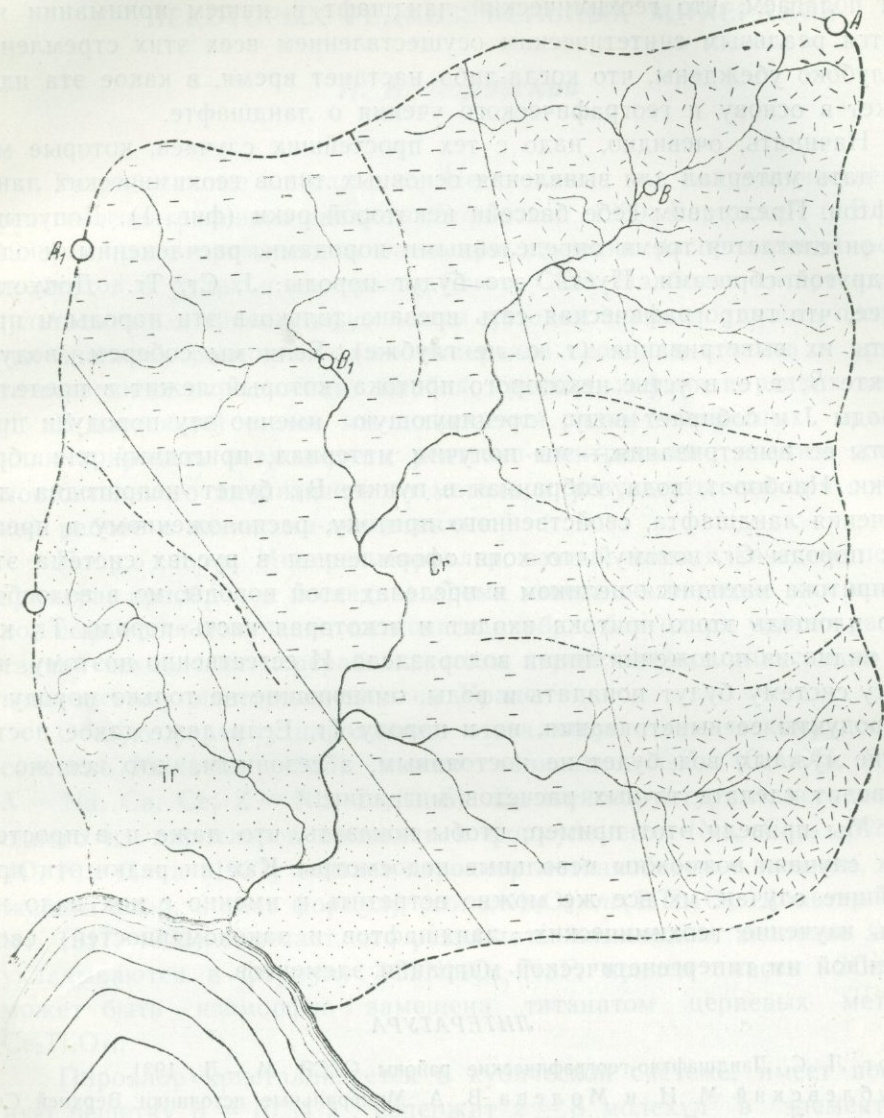
Таблица 5

Состав речных вод и характер горных пород дренируемых областей

Характерные признаки состава речных вод	Преобладающие породы и отложения дренируемой области	Области наиболее широкого распространения (зоны)
1. Наибольшее участие в составе солей принимают карбонаты. Ионы CO_3^{2-} (HCO_3^-) значительно превышают содержание всех прочих анионов. Содержание SiO_2 выражается величинами одного порядка с содержанием SO_4^{2-} и выше его	Массивно-кристаллические породы и грубые обломочные продукты выветривания первых стадий его	Высокогорные и горные области
2. Наибольшее участие в составе солей принимают карбонаты кальция. Ионы HCO_3^- превышают содержание всех прочих анионов. Содержание SiO_2 сильно понижено и заметно уступает содержанию SO_4^{2-}	Обизвесткованная остаточная кора выветривания коренных пород и наносы, обогащенные CaCO_3 (лёссы и лёссовиды); известняки, мергели	Зона степей
3. Главное участие в составе солей принимают сульфаты и хлориды	Хлоридно-сульфатные континентальные наносы	Зона сухих степей и пустынь
4. Главное участие в составе плотного остатка принимает SiO_2	Ферритно-сиаллитная (красноземы) и алитная кора выветривания	Область влажных субтропиков и тропическая

ного потока, тем меньше она содержит элементов, находящихся в процессе постоянного цикла — обмена с окружающей породой. Это и понятно, ибо поверхность соприкосновения воды речного потока с грунтом неизмеримо меньше этой поверхности в грунтовых или почвенных водах. Отсюда вытекает как обособление речных вод от грунтовых и озерных, так и методика сбора образцов воды для анализа (стержневая часть русла — наиболее удаленное место от берегов и дна, но не на поверхности). Что касается учета сезонного изменения состава рек, особенно случаев, когда оно выражается не только в изменении концентрации, то здесь необходимо отличать как причину — сезонное изменение пространства и характера водосборного бассейна от других, подлежащих еще выяснению. Не менее трудно составить правильное и точное представление и о составе дренируемых пород. Едва ли надо говорить, что даже при той относительной однородности породы, которая заставляет ее всю относить к одной и той же петрографической особи, если так можно выразиться, приходится все же считаться с довольно крупными колебаниями в ее минералогическом составе, обусловленными явлениями шлиров и им подобными, не говоря уже о жилах, дайках, включениях и т. п. Большим пробелом в анализах кристаллических горных пород является отсутствие в них определения таких элементов, которые не учитываются при исчислении отношений по магматическим формулам Левинсона-Лессинга или Ниггли (например, Cl и S), так же как пробелом в анализах вод является отсутствие

определений SiO_2 , Al и Fe¹. И так, в геохимическом ландшафте мы склонны видеть решение проблемы географического ландшафта.



Фиг. 1. Выделение основных типов геохимических ландшафтов
 A, B — правильно выбранные пункты; A₁ B₁ — неправильно выбранные пункты;
 линии водоразделов

В последнее время замечается вполне законное стремление в разных отраслях науки о земле к фациальному расчленению земной поверхности. Почвоведы не довольствуются зонами и выделяют почвенные провинции, идея которых впервые была высказана Л. И. Прасоло-

¹ В известной сводке анализов Э. Л. Струве определения Cl и SO₄ встречаются лишь как редкие случаи.

вым, геохимики стремятся выделять геохимические провинции; явилась мысль об особых биохимических провинциях (А. П. Виноградов) и т. д. Мы полагаем, что геохимический ландшафт в нашем понимании является реальным синтетическим осуществлением всех этих стремлений и глубоко убеждены, что когда-либо настанет время, в какое эта идея ляжет в основу и географического учения о ландшафте.

Начинать, очевидно, надо с тех простейших случаев, которые могут дать материал для выявления основных типов геохимических ландшафтов. Представим себе бассейн некоторой реки (фиг. 1). Допустим, что он слагается тремя определенными породами, расчлененными одна от другой сбросами. Пусть это будут породы: J, Cг, Tг. Допустим далее, что гидрографическая сеть врезана только в эти породы и продукты их выветривания (т. е. не глубже). Если мы соберем воду в пункте В, т. е. в устье некоторого притока, который лежит в пределах породы J и собирает воду, дренирующую именно эту породу и продукты ее выветривания,— мы получим материал, пригодный для обработки. Наоборот, вода, собранная в пункте В₁, будет непригодна для изучения ландшафта, свойственного притоку, расположенному в пределах породы Cг, потому, что хотя оформленная в руслах система этого притока находится целиком в пределах этой породы, но в водосборную площадь этого притока входит и некоторая часть породы Tг, как это видно из положения линии водораздела. И естественно поэтому, что в эту систему будут попадать и воды, омывающие не только породу Cг и продукты ее выветривания, но и породу Tг. Если даже такое поступание чуждых вод будет не постоянным, а сезонным, это все же не позволит сделать точных расчетов миграции.

Мы привели этот пример, чтобы показать, что даже и в простейших случаях возможны невольные недосмотры. Как ни редки эти простейшие случаи, их все же можно встретить и именно с них надо начать изучение геохимических ландшафтов и закономерностей свойственной им гипергенетической миграции элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л. С. Ландшафтно-географические районы СССР, М.—Л., 1931.
 Врублевский М. И. и Молева В. А. Минеральные источники Верхней Сванетии. Верхняя Сванетия, 1940, т. 2.
 Максимович Г. А. Гидрохимические фации речных вод и их зональность. Изв. Всесоюзн. геогр. общ., 1943, № 1.
 Польшов Б. Б. 1. Кора выветривания, 1934, т. 1.
 Польшов Б. Б. 2. Выветривание и состав континентальных отложений, Лг., 1934.
 Польшов Б. Б., Романов В. В. и Грабовская О. А. Почвы Черноморского бассейна Аджарии. Тр. Почвен. инст. Акад. Наук, 1933, 8, вып. 4.
 Польшов Б. Б. Современные задачи учения о выветривании. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1944, вып. 2.
 Ферсман А. Е. Геохимические проблемы Союза, очерк 1, 1931.
 Clarke F. W. The Data of Geochemistry, Washington, 1924.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ

И. Б. Боровский

Разработанные методы количественного и полуколичественного рентгеноспектрального анализа (Боровский, 1939; Боровский и Блохин, 1938) широко применялись нами при изучении распределения редких элементов в рудах и минералах Союза ССР. Наиболее интересные результаты этим, сравнительно новым методом анализа, удалось получить при анализах редкоземельных минералов сложного состава и при количественных определениях ниобия, тантала, гафния и редких земель.

В настоящей статье мы попытаемся рядом конкретных примеров иллюстрировать возможности рентгено-спектрального анализа как самостоятельного аналитического метода и результаты его при совместной работе с химиками-аналитиками.

Пироксид. Минерал пироксид, взятый нами в качестве первого примера, приобрел в последнее время известное значение как возможное сырье для получения пятиоксида ниобия, благодаря удачно разработанной технологии переработки его и перспективным запасам по Вишневогорскому месторождению на Урале.

Общую формулу пироксидов, отвечающую химическому составу, согласно Махачки (1935), можно записать: X_2Z_n (O, OH, F), где $X = Na, Ca, Ce$; $Z = Nb, Ta, Ti, Sb$. Рентгеноструктурные исследования одного из пироксидов приводят к формуле его: $(Na, Ca)_2 (Nb, Ti)_2 (O, F)_7$. Дана (1937) считает пироксид метаниобатом с титаном, содержащим хлор, и дает формулу его: $nNb_2O_5 \cdot m(TiTh)O_3$. Дольтер (Doelter, 1917, 1922) отмечает, что результаты химических анализов хорошо укладываются в формулу $3CaNb_2O_6 \cdot NaF$, причем часть $2CaNb_2O_6$ может быть изоморфно замещена титанатом цериевых металлов $Ce_2Ti_4O_{11}$.

Пироксид кристаллизуется в кубической системе, имеет постоянную решетку $a = 10.34 \text{ \AA}$, содержит $z = 8$ молекул в элементарной ячейке; пространственная группа O_h^2 . Удельные веса пироксидов меняются в пределах от 4.10 до 4.96. Твердость по шкале Мооса 5—5.5. В природе пироксид встречается в виде октаэдрических кристаллов или зерен неправильной формы. По цвету и внешнему габитусу очень похож на цирконы. Согласно исследованиям Гольдшмидта (1924) и Махачки, кристаллы пироксидов находятся в особом — метамиктном (псевдокристаллическом) состоянии.

Относительно небольшое количество анализов пироксидов; трудность проведения полных химических определений всех входящих в

него элементов, большие возможности в замещении одних элементов другими (см. общие формулы) заставили с возможно большей тщательностью подойти к изучению элементарного состава пироксидов Вишневогорского месторождения.

На основании рентгено-спектральных анализов одиннадцати образцов пироксидов были выделены три типа, характерных для данного месторождения. Химический состав этих трех разновидностей по данным рентгено-спектральных анализов (тщательно отобранного под бинокулярной лупой материала) приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав типичных разновидностей пироксидов Вишневогорского месторождения по рентгено-спектральным данным (в %)

Компоненты	Пироксид № 21 (Булдым)	Пироксид № 29 (Курочкин-лог)	Пироксид № 30 (Чупрунов-лог)	Примечание
Nb ₂ O ₅	65 ± 4	57 ± 3	71 ± 4	В обр. № 21 ($\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 0.6 \pm$
Ta ₂ O ₅	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	2.9 ± 0.2	
TiO ₂	1.6 ± 0.2	4.9 ± 0.4	1.9 ± 0.2	
Ce ₂ O ₃	1	1.7	—	В обр. № 29 TR = 3.9%
La ₂ O ₃	0.6	1.3	~ 0.2 TR	
Na ₂ O ₃	0.4	0.5	—	
Pr ₂ O ₃	0.1	0.4	—	
ThO ₂	1	5.9 ± 0.3	0.2	
K	—	1	—	
Ca	1	7	4	
Mn	0.2	0.3	0.2	
Fe	4	0.7	1-2	
Ni	—	0.1	—	
Sr	0.9	0.8	1	
Y	0.1	0.2	—	
Zr	0.05	0.05	—	
Pb	0.1	0.05	—	
U	1	0.1	—	

Данные таблицы позволяют следующим образом характеризовать эти три разновидности:

1. Пироксид с малым содержанием тория, редких земель и максимальным содержанием тантала (отношение количества атомов Ta : Nb = 1 : 40).

2. Пироксид с относительно высоким содержанием редких земель (~ 4%), тория (6%) и минимальным содержанием тантала (Ta : Nb = 1 : 268).

3. Пироксид с промежуточным содержанием тория (~ 2%) и редких земель (~ 2%), высоким содержанием урана (~ 1.5%) и с отношением Ta : Nb = 1 : 188.

Особенности состава пироксидов, сопоставленные с установленным Махачки фактом метамиктности пироксидов, а также большие колеба-

ния в величине удельных весов, позволили нам выдвинуть предположение, что случайная казалась бы разница в химическом составе пироксидов может быть связана с разницей в агрегатном состоянии их. Мы ожидали, что пироксиды 2-го и 3-го типов окажутся метамиктными, в то время как 1-й тип будет отвечать нормальному состоянию. Это предположение целиком подтвердилось рентгеноструктурными определениями, проведенными А. П. Комар.

В табл. 2 приведены химические анализы пироксидов, большая часть которых взята из книги Дольтера (Doelter, 1917, 1922).

Сопоставление химических и рентгено-спектральных данных показывает довольно большое расхождение в определениях циркония, тантала и редких земель.

Высокое содержание ZrO_2 в пироксиде, по анализам Германа (1844), Хольмквиста (1893), Черника (1904) и Марехи (1939), видимо, следует объяснить недостаточно тщательной отборкой образцов для анализа, может быть, в связи с внешним сходством циркония и пироксидов. Три из приведенных химических анализов табл. 2 относятся к уральским пироксидам (Вишневых гор, Ильменских гор), в которых, по данным рентгено-спектральных определений, содержание Zr не превышает 0.1% (вместо 3—7% по химическим данным).

Большое содержание тантала (по анализам Черника, 1902 и 1904) и редких земель (по анализам Черника, 1902 и Книпович, 1929), вероятно, можно отнести к случайным ошибкам химического анализа. Подтверждением могут служить величины удельных весов: при высоких содержаниях тантала и редких земель указанные выше образцы пироксидов должны были бы иметь большие удельные веса. Между тем, только у пироксида Черника (1904) отмечается значительно повышенный удельный вес (4 : 955), у остальных же образцов он нормальный (4.2—4.3).

Большие колебания в отношении Ta : Nb и содержании ниобия отмечаются по данным обеих таблиц. Колебания в содержании Nb, достигающие 25% от среднего, частично объясняются изоморфными замещениями ряда Nb — Ta — Th — TR — Ti. Можно отметить, что по сравнению с другими ниобийсодержащими минералами отношение Ta : Nb в пироксиде достигает максимального значения и обнаруживает наибольшие колебания. Для четырех анализированных пироксидов отношение Ta : Nb = 1 : 268, 1 : 188, 1 : 40, 1 : 37; среднее молекулярное отношение (из четырех анализов) $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 2.6\%$.

По данным рентгено-спектральных анализов среднее отношение в других содержащих Nb минералах Ta : Nb = 1 : 16 (без пироксидов и танталитов); среднее отношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 10.3\%$ (см. ниже).

Относительное содержание других элементов — группы редких земель, тория, урана — также довольно изменчиво и каких-либо постоянных соотношений между ними не наблюдается.

Химические анализы пирохлоров

Компоненты	Пирохлор из Миракса, ан. Берлин, академии (1871)	Пирохлор из Бревич (Норвегия), ан. Раммельсбурга	Пирохлор из Фридрихсверн (Норвегия), ан. Раммельсбурга	Пирохлор из Альна, ан. Хальмквиста (1863)	Пирохлор из Альна, ан. Хальмквиста (1863)	Пирохлор, ан. Хальмквиста (1866)	Пирохлор Урельский, ан. Хрущова (1864)	Пирохлор из Юлины Черех (Кавказ), ан. Черник (1902)	Пирохлор из Зундсвалля (Швеция), ан. Черник (1904)	Пирохлор Вишневых гор (Урал), ан. Киплович (1926)	Пирохлор Вишневых гор (Урал), ан. Мареха	Пирохлор южной части Вишневых гор, ан. Мареха	Пирохлор Бульдым	Пирохлор, ан. Герман (1844)
Na ₂ O	5.01	5.31	3.12	3.44	4.99	6.29	3.35	3.15	2.35	3.22	} 5.55	} 1.12	} 2.83	} 3.72
K ₂ O	—	—	—	1.41	0.60	0.37	0.87	—	—	0.45				
MgO	0.22	—	0.19	—	—	—	Следы	Следы	Следы	—	} 0.28	} —	} 0.03	} —
CaO	11.21	10.93	15.94	16.75	18.13	16.20	14.05	6.00	10.52	7.02				
MnO	—	—	—	—	—	—	—	Следы	—	0.48	} Следы	} —	} —	} 0.70
FeO	1.84	5.53	10.03	4.26	1.14	1.10	2.52	6.32	—	—				
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.26	—	—	} 0.40	} 7.42	} 5.42	} 5.68
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	} 0.56	—	} 0.46	} 11.51				
Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—		2.16			12.34	5.90	} 0.56	} 15.20
Ce ₂ O ₃	7.00	5.50	7.30	3.99	4.35	5.03	1.94	0.63	—					
Di ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	1.23	0.71	—	} 2.63	} —	} —	} —	} 2.00
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
UO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	} 8.33	} —	} —	} —	} —
U ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
ZrO ₂	—	—	—	2.90	4.90	2.58	Следы	—	4.65	1.55 ¹	} 7.40	} —	} —	} 5.57
ThO ₂	7.56	4.95	—	0.41	—	—	4.23	Следы	Следы	6.30				
TiO ₂	10.47	5.38	13.52	3.70	—	2.85	8.32	4.20	9.11	8.39	} 3.86	} 6.66	} 8.12	} 2.23
Nb ₂ O ₅	53.19	58.27	47.13	53.83	63.64	62.29	56.01	23.22	30.70	53.18				
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	27.39	32.03	—	} —	} —	} 1.86	} 3.23
F	—	3.75	2.90	43.34	4.80	4.08	2.77	1.9 ¹	2.17	—				
H ₂ O	—	—	—	0.78	0.47	0.44	—	1.45	1.37	5.94	} —	} —	} —	} —
Пот. при прок.	—	1.53	1.81	—	—	—	—	—	—	1.56				
Сумма	99.50	101.10	101.52	100.75	102.54	104.23	100.69	98.90	100.31	100.0	} —	} 4.27	} 4.35	} 102.74
Уд. вес	4.359	4.220	4.228	4.353	4.446	4.348	4.354	4.21	4.935	4.291				

¹ Al₂O₃ + ZrO₂² (TR + ThO₂)

Рентгено-структурное исследование трех разновидностей пирохлора дало следующие результаты. На рентгенограммах тонко измельченных порошков, снятых по методу Дебая, только для одного типа пирохлора установлена нормальная интерференционная картина, характерная для кристаллического вещества. Дебайеграммы пирохлоров 2-й и 3-й разновидностей не имеют интерференционных дужек. На дебайеграмме 3-й разновидности видно несколько широких и слабых колец. Лауэграммы этих же образцов, снятые с хорошо ограненных кристаллов, подтвердили результаты съемки по Дебаю.

Для случая метамиктных цирконов $ZrSiO_4$ нами было показано (Боровский и Блохин, 1938), что при нагревании их псевдокристаллическое состояние, характерное для естественных минералов, снимается, и минерал становится мелкокристаллическим. При нагревании может происходить или восстановление структуры $ZrSiO_4$ или распад ее на сумму окислов ZrO_2 и SiO_2 .

Поэтому в дальнейшем были сняты дебайеграммы с трех разновидностей пирохлора, прокаленных при температуре 600° в течение 2 часов. После нагревания все образцы дали нормальную картину интерференции, характерную для мелкокристаллических образцов.

Рентгено-структурный анализ не был доведен до конца, т. е. дебайеграммы не имеют полной расшифровки.

Кроме того, не определены удельные веса прокаленных образцов. Это не позволяет сделать выводы о характере метамиктного распада; можно только констатировать факт связи химического состава с агрегатным состоянием пирохлоров.

Поскольку явление метамиктного распада представляет несомненный генетический и чисто физический интерес, можно высказать надежду, что начатое исследование будет продолжено.

Л о п а р и т. Сложный титано-ниобат редких земель — минерал лопарит из величайших в мире месторождений Ловозерских тундр Кольского полуострова, представляет огромные трудности для точного количественного определения всех входящих в него элементов обычными химико-аналитическими методами. Достаточно сказать, что первыми химическими анализами ниобий в этом минерале совсем не был установлен. Полный состав элементов группы редких земель по химическим и оптическим определениям не был определен. Согласно исследованиям И. Д. Борнеман-Старынкевич (1939) лопарит при общем типе химической формулы его AXO_3 (подобном перовскиту $CaTiO_3$) удобно представлять как изоморфное совмещение трех химических соединений: $5Na_2CeTiO_6 : Na_2Nb_2O_6 : Ca_2Ti_2O_6$. Рентгено-спектральный анализ лопаритов проводился параллельно с их химическим анализом, выполнявшимся И. Д. Борнеман и В. С. Быковой. Параллельная работа, кроме взаимной помощи (предварительная оценка состава лопаритов различ-

Таблица 3

Рентгено-спектральный контроль продуктов химического анализа лопаритов (%)

Чистые окисы элементов, выделенных из лопаритов	Анализ № 1	Анализ № 2	Анализ № 3	Анализ № 4
TiO ₂	—	—	Nb ~ 0.1	Nb ~ 0.5
Nb ₂ O ₅	Ta ~ 2 Ti ~ 0.2	Ta ~ 0.5	Ta ~ 0.4	Ta ~ 0.5
Ta ₂ O ₅	Nb ~ 0.3 Th ~ 0.1	Nb ~ 2 Th ~ 0.1	Nb ~ 1	Nb ~ 0.1
Ce ₂ O ₂	Nd ~ 0.1 Pb ~ 0.5	Pb ~ 0.5	—	—
(La; Dy) ₂ O ₃	La, Nd, Pr, Sm Fe ~ 0.8 Ce ~ 2	La, Nd, Pr, Sm Fe ~ 0.8 Gd ~ 1 Ce ~ 0.8	La, Nd, Pr, Sm Fe ~ 0.3 Gd ~ 0.3 Y ~ 0.1	—
ThO ₂	—	Ce ~ 0.5	Pb ~ 0.2	Pb ~ 0.1
CaO	—	Sr ~ 1	Sr ~ 2	Sr ~ 1
SrO	Ca ~ 0.3	Ca ~ 0.5	—	—

ных генераций, выделение TR из лопаритов при химическом обогащении), преследовала взаимный контроль и проверку точности определения Nb, Ta, Th, Ce, Sr химическими методами.

Для проверки точности химических определений все чистые фракции окисей отдельных элементов: Nb₂O₅, Ta₂O₅, ThO₂, CeO₂, TiO₂, SrO, CaO, Ce₂O₂, Y₂O₃, выделенных при химическом весовом определении, поступали на рентгеноспектральный анализ. Каждая из выделенных «чистых» фракций подвергалась анализу на элементы от 15P до 92U. Такая проверка оказалась весьма полезной как для решения вопросов причин первоначального расхождения цифр количественного определения ниобия, тантала и редких земель обоими методами, так и для улучшения обеих методик.

Некоторые результаты проверочных определений различных продуктов химического анализа приведены в табл. 3.

В табл. 4 даются результаты количественного анализа Nb, Ta Th, Sr и TR в лопаритах различного кристаллографического габитуса и разных месторождений. Отношение числа атомов Ta:Nb остается почти постоянным, равным 1:26; среднее молекулярное отношение Ta₂O₅:Nb₂O₅ = 6.4%.

Таким же постоянством характеризуется относительное содержание элементов цериевой группы в трех лопаритах, анализ которых дается в табл. 5.

Из элементов итровой группы, при качественном анализе суммы редких земель, выделенных из различных лопаритов, удалось обнаружить линии только двух элементов — Gd и Dy. По интенсивности этих линий можно было сказать, что элементов итровой группы содержится всего около 1% от суммы элементов цериевой группы. Отсюда непо-

Химический состав лопаритов по рентгено-спектральным анализам

Название и происхождение образца	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SrO	ThO ₂	CeO ₂	Σ R ₂ O ₅	Σ TR	
Лопарит октаэдрический	10.5 ± 0.6	0.6 ± 0.1	3.4 ± 0.3	0.6 ± 0.1	15 ± 1	11.1 ± 0.7	32 ± 2	—
Лопарит кубический	13.0 ± 0.9	1.0 ± 0.2	4.0 ± 0.4	0.6 ± 0.1	15 ± 1	14.0 ± 1.1	31 ± 2	—
» г. Энгпорр	8.4 ± 0.6	0.7 ± 0.1	2.9 ± 0.2	0.7 ± 0.1	—	9.1 ± 0.7	—	—
» г. Аллуйв	8.5 ± 0.5	0.7 ± 0.1	4.0 ± 0.4	0.7 ± 0.1	16.5 ± 1	9.3 ± 0.6	35 ± 2	—
» г. Вавнбед	9.9 ± 0.9	0.8 ± 0.1	4.7 ± 0.5	0.9 ± 0.1	15 ± 1	10.7 ± 1	32.5 ± 2	—
П о х и м и ч е с к и м а н а л и з а м								
Лопарит октаэдрический	10.75	0.72	2.92	0.43	14.28	11.47	31.53	Аналитик И. Д. Борнеман
Лопарит кубический	12.24	0.59	2.71	0.54	14.41	12.83	29.85	То же
» г. Энгпорр	—	—	2.0	—	—	8.7	—	В. С. Быкова
» г. Аллуйв	8.84	0.67	3.1	0.67	16.24	9.51	31.2	То же
» г. Вавнбед	9.74	0.75	3.22	0.76	15.0	10.49	30.8	» »

Таблица 5

Количественные соотношения элементов цериевой группы в лопаритах

Название образца	Ce	La	Nd	Pr	Sm
Лопарит г. Вавибед	1	0.6	0.4	0.2	0.05
» » Аллуайв	1	0.6	0.3	0,2	0.05
» » Энгпорр	1	0.6	0.4	0.2	0.05

средственно следует, что в лопаритах, в отличие, например, от апатита, избирательно концентрируются элементы цериевой группы редких земель.

В выделенной И. Д. Борнеман ΣY_2O_3 из лопаритового концентрата качественным анализом были обнаружены следующие элементы иттровой группы: Eu ~ 7%, Cd ~ 45%, Tb ~ 5%, Dy ~ 25%, Ho ~ 2%, Er ~ 5%, Tm ~ 2%, Yb ~ 3%, Y ~ 10%. Приведенное процентное содержание дано на основании визуальной оценки относительных интенсивностей двух-четырёх линий, что позволяет считать эти цифры верными с точностью до 25% от указанных величин. Для того, чтобы получить содержание элементов иттровой группы в лопарите, надо разделить данные выше цифры примерно на 300.

Как видно из проверочных и параллельных анализов, точность определения Nb, Ta и Th по химическому и рентгено-спектральному анализу получается одинаковой. Точность определения Sr и TR большая по рентгено-спектральному анализу. Полный состав редких земель лопарита дается нами впервые.

На примере анализа лопарита нам хочется отметить, что количественный анализ такого сложного минерала может быть проведен только высококвалифицированным химиком. Рентгено-спектральный анализ лопарита ничем не отличается от любого рядового анализа.

Ниобий и тантал. Несомненный интерес представляет рассмотрение результатов количественных определений ниобия и тантала в различных минералах Союза ССР с точки зрения количественных соотношений между этими двумя элементами.

Анализы, приведенные в табл. 6, частью проводились параллельно с химическими определениями. Сопоставление результатов обоих методов показывает достаточно хорошее совпадение цифр. Эти совпадения не являются случайными: разработанные у нас в СССР Н. П. Алимариным с сотрудниками, И. Д. Борнеман, В. С. Быковой, Ю. П. Книпович в течение 1938—1941 гг. методы анализа ниобия и тантала (таниновый, финилл-арсиновый и др.) проходили при непосредственном контроле их рентгено-спектральным методом; вместе с тем, хорошее совпадение получается при сравнении с химическими анализами, проведенными в школах различных направлений. Существенная

Таблица 6

Количественные рентгено-спектральные определения ниобия и тантала

№ п/п.	Название и происхождение образца	Содержание (%)				Отношение (%) $\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Отношение числа атомов Ta : Nb
		по рентгено-спектральным анализам		по химическим анализам			
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅		
1	Ильменит, дол. р. Суолуайв, Ловозерские тундры	0,5 ± 0,1	—	—	—	—	—
2	Ильменит горы Каравай, Урал	1,4 ± 0,2	—	—	—	—	—
3	Ильменит, Вишневые горы	1,3 ± 0,2	—	—	—	—	—
4	Ильменит, Террасовая россыпь у дер. Селянкина, Урал	0,8 ± 0,1	—	—	—	—	—
5	Ильменит, Эфелевы отвалы р. Миасс, у дер. Коробовки	6,1 ± 0,1	—	—	—	—	—
6	Ильмено-рутил, Ильменский заповедник	9,5 ± 0,5	0,4 ± 0,4	10,0	4,2	1 : 39	
7	Ильмено-рутил, уд. вес 5,0	5,0 ± 0,5	23,5 ± 1	30,4	470	1 : 0,35	
8	Ильмено-рутил, уд. вес 4,8	6,2 ± 0,6	13,0 ± 0,9	24,0	165	1 : 1	
9	Ильмено-рутил, проба № 10, Селянкинское м-ние	11,6 ± 0,9	0,6 ± 0,1	—	—	5,2	1 : 32
10	Ильмено-рутил, проба № 13, Селянкинское м-ние	12,5 ± 1	0,8 ± 0,1	—	—	6,4	1 : 2
11	Ильмено-рутил, Селянкинское м-ние	4,9 ± 0,3	—	—	—	—	—
12	Кнопит в пироксените, Африканда, Кольский п-ов	0,8 ± 0,05	—	0,74	—	—	—
13	Колумбит, Елисеевское м-ние	56 ± 3	6,9 ± 0,6	—	—	12,3	1 : 13
14	Колумбит	60 ± 4	9,8 ± 0,9	—	—	14,8	1 : 11
15	Ловчеррит, Юкспор, Кольский п-ов	2,2 ± 0,2	—	0,20	—	—	—
16	Лопарит, кубическая разность, Ловозеро	13,0 ± 0,9	1,0 ± 0,2	12,83	0,59	7,7	1 : 21
17	Лопарит, октаэдрическая разность, Ловозеро	10,5 ± 0,6	0,6 ± 0,1	10,75	0,72	5,7	1 : 29
18	Лопарит г. Аллуайв, Кольский п-ов	8,5 ± 0,5	0,7 ± 0,1	8,84	0,67	8,2	1 : 20
19	Лопарит г. Вавибед, Кольский п-ов	9,9 ± 0,9	0,8 ± 0,1	9,74	0,75	8,1	1 : 29
20	Лопарит г. Энгпорр, Кольский п-ов	8,4 ± 0,6	0,7 ± 0,1	8,7	—	8,3	1 : 20
21	Мурманит, г. Пункуруай, Кольский п-ов (свежий)	6,4 ± 0,4	0,5 ± 0,05	6,55	0,55	7,8	1 : 21
22	Мурманит, г. Пункуруай, Кольский п-ов (разрушенный)	11,5 ± 1	0,6 ± 0,05	10,0	0,56	5,2	1 : 32

Таблица 6 (Продолжение)

№ п/п.	Название и происхождение образца	Содержание (%)				Отношение числа атомов Ta : Nb
		по рентгено-спектральным анализам		по химическим анализам		
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
23	Мурманит, дол. р. Чингус-Уай Содалитовая жила	7.2 ± 0.5	—	—	—	—
24	Пирохлор, Булдым, Вишневые горы, Урал	6.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	—	—	0.6 1 : 268
25	Пирохлор, Курочкин лог, Вишневые горы, Урал	5.7 ± 3	0.5 ± 0.1	—	—	0.9 1 : 188
26	Пирохлор, Чупрунов лог, Вишневые горы, Урал	7.1 ± 4	2.9 ± 0.2	—	—	4.1 1 : 40
27	Пирохлор измененный, Чупрунов лог, Вишневые горы	5.6 ± 3	2.5 ± 0.2	—	—	4.8 1 : 34
28	Размаит, дол. р. Тульбуньон, Кольский п-ов	2.4 ± 0.2	—	1.63	—	—
29	Сфен, дол. р. Суолауйв, Ловозеро, Кольский п-ов	1.6 ± 0.1	—	1.35	—	—
30	Сфен темный, Полевоспатовый рудник, Вишневые горы	7.0 ± 0.5	0.8 ± 0.1	—	—	8.6 1 : 19
31	Сфен светлый, Вишневые горы	2.8 ± 0.1	0.2 ± 0.05	—	—	7.2 1 : 23
32	Сфен темный, Вишневые горы	2.2 ± 0.3	0.2 ± 0.05	—	—	9.1 1 : 18
33	Танталит из россыпи Ал-Кезень Колба	2.1 ± 1	1.1 ± 4	—	—	2.2 1 : 0.68
	Среднее отношение по всем анализам	—	—	—	—	37.2 1 : 4.5
	Среднее отношение без пирохлора и танталитов	—	—	—	—	10.3 1 : 16
	Среднее отношение без танталитов	—	—	—	—	6.4 1 : 26

разница между двумя методами состоит, как уже отмечалось раньше, в том, что в любом из приведенных в таблице минералов ниобий и тантал по рентгеновским спектрам определяется одинаково легко и быстро. Между тем, определение ниобия и тантала в каждом из перечисленных минералов составляло и продолжает составлять для химика-аналитика целую исследовательскую работу.

Среднее молекулярное отношение Ta₂O₅ : Nb₂O₅ в процентах и отношение числа атомов Ta : Nb, данные внизу табл. 5, несколько отличаются от цифр предыдущих исследований (Hevesy a. Wurstlin, 1928). Эти цифры позволяют отметить заслуживающий более детального обсуждения факт: постоянное отношение Ta : Nb наблюдается для мине-

ралов, в которых титан является одним из основных составляющих элементов (лопариты, ильмениты, ильменрутилы, сфены). В ниобатах и танталитах отношение числа атомов Ta:Nb может, вероятно, принимать любое значение.

Минералы, содержащие редкие земли и цирконий. В то время как количественный химический анализ Nb и Ta, несмотря на значительные трудности, дает достаточно удовлетворительные результаты, как это подтверждается сравнением хотя бы с нашими данными, раздельное определение элементов группы редких земель, а также гафния, до сих пор представляет практически невыполнимую задачу. Отчасти возможно, что поэтому как элементы группы редких земель (от 57 La до 71 Lu), так и 71 элемент гафния не нашли еще в нашей промышленности достаточно широкого применения, кроме некоторых узких отраслей промышленности, известных еще с конца прошлого века.

Редкие земли в виде фторидов всей группы элементов, иногда вместе с торием, используются, в основном, в производстве прожекторных углей, изготовлении пирокремных сплавов (кремни для зажигалок, светящиеся покрытия), в стекольном производстве.

Гафний используется в электроламповой промышленности, главным образом, в виде присадок к вольфраму при производстве нитей для специальных ламп.

Однако редкие земли до сих пор не заняли еще надлежащего места в ряде отраслей промышленности: электромоторостроительной, металлургии качественных легких сплавов, медицине. Указывая на эти три возможные области применения, мы имеем в виду: получение сплавов с большой магнитной проницаемостью и коэрцитивной силой, сверхпрочных, легких сплавов и получение искусственных радиоактивных препаратов с большим периодом полураспада. Учитывая эти возможности в развитии и использовании редких земель и гафния, мы считаем возможным и необходимым привести результаты анализов некоторых редкоземельных минералов. Большинство этих минералов может явиться источником получения редких земель или гафния (табл. 7, 8, 9).

Подробный разбор содержания каждой из таблиц, рассмотренной в связи с генезисом минералов или технологической переработкой их, представляет самостоятельный интерес. Здесь мы отметим только основные выводы, касающиеся количественных отношений между отдельными элементами, поскольку они дополняют и уточняют существующие данные.

Прежде всего отметим, что в минералах, избирательно концентрирующих цериевую группу (лопарит, паризит), и в минералах без избирательной концентрации (апатит, монацит, ортит, различные почвы),

Таблица 7

Количественный рентгено-спектральный анализ элементов цериевой группы

№ п/п.	Название и происхождение образцов	Ce	Nd	La	Pr	Примечание
1	Апатит Волковского м-ния, Урал . .	1	0.90	0.5	0.4	Σ TR — 1%
2	Апатит Куфтуай, Ловозерские тундры	1	0.41	0.32	0,15	То же
3	Апатит серый из м-ния Вакис-Джвари, Зап. Грузия	1	0.65	0.45	0,22	» »
4	Лопарит из уррита г. Вавибед	1	0.30	0.60	0.20	Σ TR 30%
5	Лопарит из уррита г. Эингнорр	1	0.40	0.60	0.20	То же
6	Лопарит из луаврита г. Вавибед, Ловозерские тундры	1	0.36	0.6	0.2	» »
7	Лопарит г. Нинчурт, Ловозерские тундры	1	0.32	0.41	0.12	» »
8	Лопарит г. Аллуайв, Ловозерские тундры	1	0.34	0.62	0.17	» »
9	Монацит Коунрадского м-ния, С.-З. Прибалхашье, № 270	1	0.24	1.1	0.3	Σ TR ~ 60%
10	Монацит Коунрадского м-ния, С.-З. Прибалхашье	1	0.24	0.83	0.14	То же
11	Монацит № 1, р. Тарака	1	0.44	0.51	0.14	» »
12	Монацит № 2, Сухой Падунок Таракского м-ния. Крупный концентрат	1	0.44	0.64	0.19	» »
13	Монацит из пегматита, Елизаветинский прииск, Ю. Урал	1	0.43	0.63	0.19	» »
14	Монацит из пегматита р. Урускискан, Ю. Урал, п-ов Мироновский	1	0.50	0.70	0.20	» »
15	Монацит гранитовый, Урускискан, пос. Андырменский	1	0.46	0.90	0.25	» »
16	Паризит Мариупольский	1	0.36	0.73	0.16	—
17	Пироклор Курочкина лога, Вишневые горы, Урал	1	0.28	0.74	0.23	Σ TR ~ 4%
18	Редкоземельный силикат г. Чинглысуай, Ловозерские тундры	1	0.29	1.05	0,20	Σ TR ~ 18%
19	Ринколит (?), Ловозерские тундры	1	0.45	0.52	0.18	Σ TR ~ 20%
20	Ортит р. Басыджия, Сев. Киргизия	1	0.34	0.76	0.18	Σ TR ~ 23%
21	Секванская глина Московской обл.	1	0.49	0.46	0.19	Σ TR ~ 0.01%
22	Сланец глинистый палеозойский (европейский)	1	0.80	0.48	0.14	Σ TR ~ 0.017%
23 ¹	Сланец глинистый мезозойский (Япония)	1	0.43	0.46	0.12	Σ TR ~ 0.02%
24	Сланец глинистый мезозойский (Япония)	1	0.40	0.29	0.11	Σ TR ~ 0.015%

¹ Данные F. Minami, Göttingen Geol. Min. NF., 1935, В. 1. № 14, 155.

несмотря на резкие отличия в содержании суммы редких земель (от 0.01% в почвах до 70% в монацитах), относительное содержание Ce : Nd : La : Pr меняется в небольших пределах. Максимальные отклонения от среднего отношения, полученного для 24 проб, наблюдаются для одного и того же минерала из различных месторождений, а не для минералов различных наименований с различным содержанием редких земель.

Таблица 8

Полуколичественный рентгено-спектральный анализ элементов итровой группы

№ п/п	Название и происхождение образца	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
1	Глинистый сланец палеозойский (Европа)	2	14	2	10	3	6	0.5	6	2	55
2	Глинистый сланец палеозойский (Япония)	3.5	10	25	9	2	4	0.4	3	1	64
3	Лопарит, Кольский п-ов	7	45	5	25	2	5	2	3	—	10
4	Монацит, Тарака . . .	1	15	2	10	1	5	—	4	1	64
5	Монацит, Башелок . . .	1	14	2	9	1	6	1	1	2	62
6	Монацит, Сухой Падунок	—	15	2	10	1	4	0.6	3	0.3	62
7	Монацит, Балей	1.5	16	2	13	1.5	4	1	4	—	57

Среднее отношение $Ce : Nd : La : Pr = 1 : 0.41 : 0.66 : 0.120$. Приняв $Ce_2O_3 = 100\%$ (без итровой группы), получим следующее содержание отдельных элементов цериевой группы (по 24 анализам).

Ce_2O_3	43.0%
Nd_2O_3	17.7
La_2O_3	28.5
Pr_2O_3	8.6
Sm_2O_3	2.2

В отличие от большинства химических анализов, отношение $CeO_2 : (Nd, La, Pr, Sm)$ по рентгено-спектральным данным меньше единицы (0.754). Путем совместной работы с химиками было показано, что это отношение отвечает действительно существующим в природе отношениям.

Из всех редкоземельных минералов, проанализированных нами, в апатите и некоторых монацитах итровая группа достигает максимального содержания. Так, в апатитах ΣY_2O_3 составляет 25—30% от TR, что дает содержание их в чистом минерале около 0.25%; в монаците — от 2 до 6%, что составляет в среднем 2.5% на чистый минерал. Запасы и добыча апатита во много раз превосходит таковые для монацита. Поэтому необходимо иметь в виду апатит как возможный источник получения редких земель, а также элементов итровой группы, при переработке его азотнокислым методом (при серноокислотном способе переработки извлечение редких земель представляет большие трудности из-за избытка кальция в растворах, получающихся в процессе переработки, так же как и из-за необходимости строго соблюдать pH растворов в цеховых условиях).

Относительное содержание отдельных элементов итровой группы определялось нами для небольшого числа минералов, и ограниченное количество данных не позволяет пока делать общие заключения. По

Таблица 9

**Количественное рентгено-спектральное определение гафния
в циркониевых минералах**

№ п/п	Название и происхождение образца	Содержание HfO ₂ по рентгено-спектр. анализам (%)	Содержание ZrO ₂ по хим. анализам (%)	Отношение числа атомов Hf : Zr
1	Ауербахит, Ильменские горы, копь № 132	0.45 ± 0.1		
2	Циркон, Ильменские горы, копь № 18	1.0 ± 0.1	65	1 : 103
3	Циркон бочкообразный, Ильменские горы, копь Макарошкина	1.2 ± 0.2	66	1 : 94
4	Циркон, Ильменские горы, копь № 117	1.3 ± 0.2	66	1 : 87
5	Циркон черный, Ильменские горы, копь № 28	0.8 ± 0.2	66	1 : 141
6	Циркон дер. Селянкиной, из Мисса	0.8 ± 0.2	66	1 : 141
7	Циркон борзовский светлый, Урал	1.0 ± 0.2	66	1 : 103
8	Циркон борзовский темный, Урал	0.3 ± 0.1	66	1 : 376
9	Циркон хибинский, дол. р. Тулья, Цирконовый отрог	0.7 ± 0.2	66	1 : 162
10	Циркон, Хибинские тундры, верховья р. Тулья	1.0 ± 0.1	66	1 : 103
11	Циркон, Хибинские тундры, Поачвумчорр	1.7 ± 0.2	66	1 : 67
12	Циркон, Хибинские тундры, Поачвумчорр	1.0 ± 0.1	66	1 : 103
13	Циркон Зейский, дол. р. Зеи, ДВК	1.0 ± 0.2	66	1 : 103
14	Циркон, Ботогол, Сибирь	0.5 ± 0.1	66	1 : 226
15	Циркон темный, Алдан	1.4 ± 0.1	66	1 : 81
16	Циркон цейлонский	1.5 ± 0.2	66	1 : 76
17	Малакон, Ильменские горы, Кобумит. копь	0.8 ± 0.2	66	1 : 141
18	Малакон, Ильменские горы, копь № 50	2.6 ± 0.4	66	1 : 43
19	Малакон Вишневых гор, копь № 8, Ильменские горы	0.4 ± 0.1	66	1 : 283
20	Малакон, Блюмовская копь № 15	2.5 ± 0.5	66	1 : 45
21	Циртолит карельский	4.8 ± 0.5	54	1 : 19
22	Циртолит р. Чокрак, Елисеевский карьер	5.0 ± 0.5	54	1 : 18
23	Циртолит темный непрозрачный	1.8 ± 0.2	54	1 : 50
24	Циртолит светлый прозрачный (желтый)	1.7 ± 0.2	54	1 : 54
25	Эвдиалит, Хибинские тундры, р. Вудъявчорр	0.2 ± 0.1	13	1 : 111
26	Эвдиалит измененный, Хибинские тундры, Поачвумчорр	0.3 ± 0.1	19	1 : 105
27	Эвдиалит выветренный, Ловозерские тундры, г. Вавибед	0.3 ± 0.1	19	1 : 105
28	Баделиит, Бразилия	0.4 ± 0.05	100	1 : 428
29	Эвколит лопарский, Хибинские тундры	0.3 ± 0.05	13	1 : 64
30	Катаплеит, верховье р. Тулья, Хибинские тундры	0.6 ± 0.1	30.5	1 : 87

Таблица 10

Относительные количества атомов некоторых редких элементов по кларкам для земной коры и данным рентгено-спектральных определений

Атомный номер и элемент	Кларк по Ферсману (1933)	Относительное число атомов по кларкам	Относительное число атомов по данным рентгено-спектральных анализов минералов и пород
40 Zr	$5 \cdot 10^{-3}$	Hf: Zr = 1:125	Hf: Zr = 1:121
72 Hf	$4 \cdot 10^{-5}$		
41 Nb	$6 \cdot 10^{-6}$	Ta: Nb = 10:26	Ta: Nb = 10:45
73 Ta	$2 \cdot 10^{-6}$		
57 La	$8 \cdot 10^{-5}$	Ce: La: Pr: Nd: Sm = = 100:20:15:50:20	Ce: La: Pr: Nd = 100:66:19:40
58 Ce	$4 \cdot 10^{-4}$		
59 Pr	$6 \cdot 10^{-5}$		
60 Nd	$2 \cdot 10^{-4}$		
62 Sm	$8 \cdot 10^{-5}$	Gd: Eu: Tb: Dy: Ho: : Er: Tu: Yb: Lu: Y = = 100:4:13:100:13: : 87:13:100:21:1250	Gd: Eu: Tb: Dy: Ho: : Er: Tu: Yb: Lu: Y = = 100:15:14:65:9:26:5:18: : 6:530
63 Eu	$3 \cdot 10^{-6}$		
64 Gd	$8 \cdot 10^{-5}$		
65 Tb	$1 \cdot 10^{-5}$		
66 Dy	$8 \cdot 10^{-5}$		
67 Ho	$1 \cdot 10^{-5}$		
68 Er	$7 \cdot 10^{-5}$		
69 Tu	$1 \cdot 10^{-5}$		
70 Yb	$8 \cdot 10^{-5}$		
71 Lu	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$		
39 Y	$1 \cdot 10^{-3}$		

ним можно констатировать только, что элемента 63 Eu содержится значительно больше, чем это предполагалось раньше, и что, вероятно, колебания в относительном содержании отдельных элементов иттриевой группы держатся в узких пределах. Правило Гаркинса (1917) о повышенном содержании элементов с четными атомными номерами по сравнению с нечетными подтверждается для всех анализов.

Отношение числа атомов гафния к цирконию меняется очень сильно — от Hf: Zr = 1:19 до 1:428. Изменение содержания гафния не связано с абсолютным содержанием циркония, а, вероятно, обуславливается физико-химическими условиями, сопровождающими образование данного месторождения. Можно отметить только, что повышенное содержание гафния наблюдается во всех метамиктных образцах (циртолита и циркона) и малаконах. В последних, как правило, присутствуют повышенные количества радиоактивных элементов — урана и тория. Несомненный интерес представляла бы попытка оценки относительного содержания атомов элементов различных номеров с точки зрения строения ядра и ядерных реакций. Однако, имеющийся в нашем распоряжении фактический материал не является достаточным для этого.

В заключение сравним относительное содержание атомов, следующее из наших анализов, с величинами атомных кларков их для земной коры по академику А. Е. Ферсману (1937).

Это сравнение можно сделать с достаточным приближением для редких земель (поскольку они были проанализированы не только в от-

дельных минералах, но и почвах) и с удовлетворительным для гафния, циркония, ниобия и тантала. Для получения сравнимых данных мы приняли кларки для циркония, церия, ниобия за исходные; кроме того, по кларкам А. Е. Ферсмана были рассчитаны относительные содержания элементов. Расчетные и оригинальные данные представлены в табл. 10. Из данных таблицы следует, что кларки для ряда элементов редких земель, повидимому, нуждаются в пересмотре. Относительное содержание гафния и циркония, несколько менее удовлетворительно ниобия и тантала, совпадает с данными, полученными по кларкам для земной коры.

ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д., 1939 (рукопись).
 Боровский И. Б. Тр. Всесоюз. конфер. по аналит. хим., 1939, 1.
 Боровский И. Б. и Блохин М. А. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1937, 5.
 Боровский И. Б. и Блохин М. А. Тр. Ломон. инст. Акад. Наук, 1936, 6.
 Дана. Описательная минералогия. 1937.
 Ферсман А. Е. Геохимия, 1937, т. 3.
 Doelter, Handbuch d. Mineralchem., 1918, В. 2, Abt. L. 1929, В. 4. Abt. II:
 Goldschmidt u. Tomassen. Geochem, Verteilungsgeset. d. Elem., 1924.
 В. 3
 Harkins. Journ. Amer. Chem. Soc., 1917, N I, 856.
 Hevesy u. Böhm. Zs. Anorg. Chem., 1927, 164, 69.
 Hevesy u. Würstlin. Zs. Phys. Chem., 1928, 139, 305.
 Machatchki. Chem. Erde, 1935, 7.

К ГЕОХИМИИ ПАЛЛАДИЯ

О. Е. Звягинцев

Геохимия палладия, одного из элементов группы платины, никогда не была предметом особого исследования и всегда рассматривалась совместно с геохимией всей группы в целом. А между тем, изучение геохимии каждого элемента в отдельности представляет особый интерес. Подобно тому как геохимия никеля и кобальта сперва изучалась вместе для обоих сходных металлов (в настоящее время, в связи с особой потребностью в военное время в кобальте, имеет большие достижения в деле раздельного их рассмотрения), так и геохимия платиновых металлов, несмотря на общность их судьбы в земной коре, не лишена и значительных различий. На отличие пары осмия и рутения от остальных четырех элементов: платины, палладия, иридия и родия, указывали П. Вагнер с Шнейдерхеном, Вагнер (1932) и А. Е. Ферсман (1939). Однако четыре весьма сходных между собой элемента также имеют свои индивидуальные качества, свое лицо и свою собственную судьбу. Вследствие скудости экспериментальных данных эту судьбу нельзя представить себе в виде полного гороскопа, но из накопленных за последнее время данных все же можно наметить основные его черты.

СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ

Положение палладия в периодической системе элементов между родием и серебром в горизонтальном ряду и между никелем и платиной в последнем столбце 8-й группы в вертикальном направлении ставит его как бы в центре плеяды металлов.

Co	Ni	Cu
Rh	Pd	Ag
Ir	Pt	Au

Действительно, свойства палладия как физические, так и химические, являются как бы средними от свойств его соседей. В табл. 1 приводятся некоторые из них.

По химическим свойствам палладий также близок ко всем четырем его соседям. Кислородные соединения его легко образуются при умеренном нагревании и легко диссоциируют при нагреве до красного каления. При низких температурах палладий ведет себя подобно никелю и родию, а при высоких — подобно платине.

Сернистые соединения палладия образуются легко и очень прочны.

Таблица 1

Сравнительная характеристика палладия и соседних с ним элементов

	Co	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
Атомный номер . . .	27	28	29	45	46	47	77	78	79
Атомный вес	58.94	58.69	63.57	102.9	106.7	107.880	193.1	195.2	197.2
Удельный вес	8.8	8.8	8.9	12.4	12.16	10.50	22.4	21.5	19.31
Атомный объем . . .	6.70	6.67	7.70	8.37	9.28	10.27	8.62	9.12	10.11
Радиус атома по Гольдшмидту (Å) . .	1.26	1.24	1.28	1.34	1.37	1.44	1.35	1.38	1.44
Температура плавления (°С)	1490	1452	1083	1950	1550	950.5	2454	1753	1063
Твердость по Бри- неллю		60	32	139	49	32	172	24	18
Параметр крист. ре- шетки (Å)	3.55	3.519	3.597	3.795	3.873	4.077	3.823	3.903	4.070

PdS осаждается из растворов палладия уже на холоду и трудно разлагается при нагревании, легко расплавляется.

Двойной сульфид PdS₂ менее прочен и диссоциирует на PdS и S при 600° С.

Эти свойства сульфидов роднят палладий с серебром, кобальтом, никелем еще в большей мере, чем кислородные соединения.

Палладий легко образует сурьмянистые, теллуристые и мышьяковистые соединения, хорошо кристаллизующиеся. Антимонид палладия изоморфен с антимонидами никеля и платины, так же как и арсенид.

Но все, что было сказано о сходстве палладия с серебром и никелем, отдаляет его от других платиновых металлов и приближает к менее благородным соседям. Если говорить о сидерофильности и халькофильности палладия, то нужно присоединиться к мнению В. М. Гольдшмидта о явной халькофильности, преобладающей над сидерофильностью во всем интервале температур от низкой до 1200° С. Только выше этой температуры сульфид палладия начинает диссоциировать.

Таким образом, в земной коре ожидать появления палладия в металлическом состоянии мы можем лишь в очень высокотемпературных образованиях, да еще в специальных условиях восстанавливающей среды при низких температурах.

Восстановление палладия из его соединений при низких температурах (ниже 100°) происходит легко не только металлами (железом, медью), но и органическими восстановителями.

Растворение палладия в различных растворителях как кислот, так и щелочных, происходит несравненно легче, чем платины, иридия и родия. Азотная кислота его растворяет легко, соляная кислота в присутствии окислителей также действует на палладий энергично, серная кислота при кипячении растворяет палладий. В растворе щелочи при

продолжительном нагревании палладий немного разъедается; при действии щелочных расплавов разъедается сильно.

Таким образом, по химическим свойствам палладий значительно менее благороден, т. е. менее стоек к окислительным химическим реагентам, чем другие металлы платиновой группы, и, следовательно, должен быть более подвижным в земной коре, чем платина.

МИНЕРАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПАЛЛАДИЙ

Минералы, образованные преимущественно палладием, немногочисленны, большей частью палладий входит в состав минералов, образованных другими элементами.

а) Самородная платина уральских месторождений содержит десятые доли процента палладия. В табл. 2 показан средний состав коренной и россыпной платины по Н. К. Высоцкому и А. Г. Бетехтину (1935) и состав той же платины, поступавшей за несколько лет на аффринажный завод (Душин и др., 1937).

Таким образом, в самородной платине уральских месторождений палладий является небольшой примесью, составляющей в среднем 0.3%. Колебания в его содержании также не велики: по собранным в книге А. Г. Бетехтина (1935) аналитическим данным можно назвать пределы колебаний в содержании палладия от следов до 1.7%.

Колумбийская платина, происходящая из ультраосновных массивов, подобно уральской, содержит такое же количество палладия (от 0.4 до 1.7%). В этом отношении от нее не отличается самородная платина и из других частей земного шара.

Исключительный интерес с точки зрения содержания палладия представляет палладистая платина, найденная в Вортербергском округе (Ю. Африка) и происходящая из месторождений иного типа, чем уральские.

Но эта платина не является очень распространенным видом платины среди добываемой в Ю. Африке.

Виллюйская платина, образцы которой были проанализированы Б. Г. Карповым и Н. И. Подкопаевым (Бетехтин, 1935) и связанная, повидимому, с коренными породами, подобными южноафриканским, содержит по сравнению с уральской повышенное количество родия (4.5%) и палладия (0.87 и 0.99%).

б) Осмистый иридий — второй распространенный минерал, содержащий металлы платиновой группы, обнаруживает ничтожный процент палладия. В большинстве анализов этого минерала палладий вовсе не значится.

в) Самородный палладий и аллопалладий — по составу являются нечистым палладием. Первый — кубической системы (?), второй —

Таблица 2

Средний состав россыпной и коренной уральской платины (%)

Платина	Pt	Ir	Fe	Cu	Ni	Pd	Rh	Осмистый иридий
Россыпная	77.5	2.8	14.0	1.8	Следы	0.3	0.6	2.0
Коренная	76.7	3.6	13.1	5.1	0.1	0.1	0.6	—
Средний состав поступившей в аффинаж	78.4	2.95	—	—	—	0.33	0.55	Os 0.41 Ru 0.02

Средний состав южно-африканской платины

Месторождение	Pt	Pd	Au
Вельгевонден	91.9	7.0	0.4
Ритфонтен	59.9	37.1	2.0
Люденбурген (окр. Елена)	74.13	24.71	—
Рустенбургский окр. ¹	66	25	—

¹ Среднее из нескольких анализов.

Таблица 3

Химический состав браггита и стибнопалладинита (%)

Минералы	Pt	Pd	Ni	Ir + Rh	S	Sb	Fe, As и др.
Браггит из Потжиетерсруста, анализ М. Ней ¹	58.2	18.1	4.7	—	19.9	—	—
То же, анализ Н. К. Adam	59.1	20.87	2.8	0.42	16.8	—	—
Стибнопалладинит, анализ Н.К. Adam	—	70.4	—	—	—	26.0	1.4
То же, анализ D. Müllen	—	70.35	—	—	—	27.95	0.9

¹ Удельный вес 10.

гексагональной. Оба крайне редкие минералы, изученные весьма мало; состав их точно не известен.

Палладий в химически связанном состоянии наблюдается довольно часто.

г) Браггит — минерал, содержащийся в платиновых рудах Ю. Африки вместе с куперитом (PtS) и, согласно новым исследованиям, в сульфидных рудах месторождений СССР. Его состав изображается формулой (Pt, Pd, Ni) S, отношение Pt: Pd: Ni = 12: 4: 1. В табл. 3 приведены анализы браггита из Ю. Африки.

д) Стибнопалладинит, так же как куперит и браггит, открыт в Ю. Африке. Его состав приближается к формуле PdSb, соответствующей химическому соединению, установленному Зандером и Григорьевым. Результаты анализов приведены в табл. 3.

е) Порпецит, или палладистое золото, — минерал редкий, но, по всей вероятности, гораздо более распространенный, чем это до сих пор констатировано. Твердость 3 по Моосу, блеск металлический, тон желтоватый. Кристаллизуется в кубической системе. Встречается в виде неправильных губчатых масс, пластинок, шаровых конкреций и т. п.

Химический состав (‰)					
Au	Pd	Ag	Pt	Fe	Cu
96—91.1	8.2—11.6	сл.—4,2	0—0.1	0—сл.	0—сл.
Удельный вес 15.7. При выветривании порпецита палладий окисляется.					

ж) Норильскит был открыт О. Е. Звягинцевым (1940) среди зерен россыпной платины с Угольного ручья в Норильске. Его состав (обр. № 15) таков (в ‰):

Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	S	Нер. остат.	Сумма
35.50	3.57	25.30	25.64	9.28	0.71	0.40	100.40
Удельный вес 18.67							

Этот минерал — лишь один из многочисленных твердых растворов в системе (Pt + Pd) — (Ni + Cu) — Fe, изображенной на фиг. 1.

Состав других минералов на диаграмме показан точками № 1, 2, 6, 10, 13 и 17. Норильскит (№ 15) является крайней точкой среди других. Образцы № 2 и 22 содержат меньше никеля, но больше палладия: 12.3 и 14.07‰.

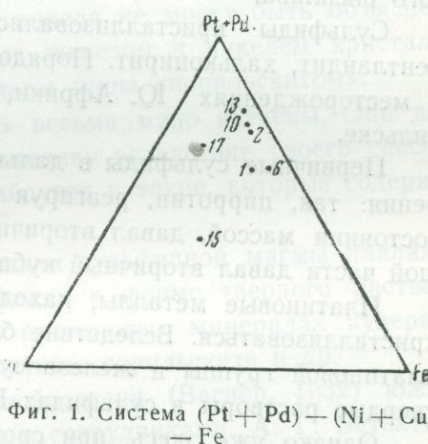
Все перечисленные минералы — первичные, в отличие от следующих весьма мало изученных экзогенных минералов:

- ж) палладистая платина,
- з) палладий,
- и) палладит (PdO).

Первый из этих минералов в виде зерен натечно-зонального строения найден в бразильских россыпях. Состав его: Pt — 73—84‰; Pd — 3—21‰; Ir — 0—3‰; Fe — следы.

Самородный палладий найден также в Бразилии, в виде сталактитоподобных форм, и в Австралии (Нов. Ю. Уэльс). Кроме палладия, в его состав входят: золото, серебро, платина, иногда иридий и медь.

Палладит — единственный в природе окисел элементов платиновой группы. Он представляет охристую рыхлую массу. Изучение его еще ждет своей очереди. Многочисленные указания на наличие палладия в россыпном золоте сибирских месторождений, повидимому, должны быть отнесены к палладистому золоту и к экзогенным минералам, являющимся спутниками россыпного золота.



Фиг. 1. Система (Pt + Pd) — (Ni + Cu) — Fe

На возможную ассоциацию палладия с золотом в природе обращал внимание академик Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (стенограмма, 1935).

ПАЛЛАДИЙ В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ ОСНОВНЫХ МАГМ.

Первичные сульфиды основных магм, содержащих платину и ее спутников, образуются путем отслаивания в жидком состоянии от жидкого же силикатного расплава. Температура, при которой происходит расслаивание, может быть ориентировочно определена в 1300—1500° С. Твердые тела, кристаллизующиеся выше этой температуры (хромшпинелиды, осмистый иридий, платина, титаномагнетит), захватывают металлы платиновой группы, главным образом платину, иридий, осмий, рутений.

Палладий, кристаллизующийся при более низкой температуре, остается в расплаве и при последующем расслаивании его переходит в сульфидный расплав. Халькофильность палладия здесь проявляется в полной мере.

Дальнейшая судьба палладия связана с кристаллизацией сульфидного расплава.

Сульфиды кристаллизовались в следующем порядке: пирротин, пентландит, халькопирит. Порядок кристаллизации один и тот же, как в месторождениях Ю. Африки, Седберри в Канаде, так и в Норильске.

Первичные сульфиды в дальнейшем претерпевали частичные изменения: так, пирротин, реагируя с находящейся еще в расплавленном состоянии массой, давал вторичный пентландит; пентландит в небольшой части давал вторичный кубанит и т. д.

Платиновые металлы, находясь в расплаве, также должны были кристаллизоваться. Вследствие близости параметров решеток металлов платиновой группы и железа сульфиды этих металлов образовывали твердые растворы в сульфидах Fe и Ni.

Однако уже здесь, при сравнительно высоких температурах, должна была сказаться разница в поведении палладия и платины. В то время, когда платина, растворяясь в сульфидах железа и никеля, подходила к точке насыщения, палладий был далек от того, чтобы насыщать расплав. Несколько позднее, когда температура расплава понизилась, платина начинала кристаллизоваться в виде особых самостоятельных минералов: куперита, сперрилита и металлической платины, палладий же продолжал кристаллизоваться в форме твердого раствора с сульфидами железа и никеля. Только некоторая малая часть палладия, повинувшись законам распределения, переходила как примесь в платиновые минералы. Поэтому кристаллы платины имеют в своем составе примесь палладия, и вместе с куперитом (PtS) появляется браггит [(Pt, Pd, Ni)S].

Таким образом, в результате процесса кристаллизации до некоторой температуры происходит совместная кристаллизация пирротина и пентландита с платиной и палладием в виде твердого раствора; ниже этой температуры платина начинает кристаллизоваться отдельно, сульфиды же, продолжая кристаллизоваться, захватывают лишь палладий.

По мере понижения температуры в дальнейшем, только при условиях, значительно отличных от первоначальных, палладий может выпасть самостоятельно в форме стибнопалладинита.

При остывании сульфидного расплава, несомненно, происходило значительное выделение паров и газов. Наличие окиси углерода должно было обуславливать возможность появления карбонильных соединений железа, никеля, платины и палладия. Часть металлов 8-й группы должна была выноситься в окружающие интрузию породы в форме карбонильных (или карбонилообразных) летучих соединений и там отлагаться в металлической форме. Изученные мною (Звягинцев, 1940) самородные минералы Норильского месторождения, представляющие твердые растворы железа, никеля, платины и палладия, вероятно, являются подобного рода отложениями. Содержание в некоторых зернах более 50% металлических железа и никеля не могут быть объяснены иным способом образования. Богатые железом и никелем кристаллы платино-палладиевого минерала названы мною «норильскитом».

Минералы группы «норильскита» весьма мало изучены. Они должны быть разнообразны по своему составу вследствие своего способа образования. Вероятно, среди них найдутся и такие, которые содержат много палладия.

Итак, в результате дифференциации сульфидной магмы палладий в большей части находится в сульфидах в форме твердого раствора и в меньшей — в форме примеси в платиновых минералах куперите, сперрилите, браггите, самородной платине, норильските и др.

Как показали исследования Шнейдергена (Вагнер, 1932) южноафриканских руд, К. Ф. Белоглазова с сотрудниками, А. Г. Бетехтина и Зонтова, а также Н. С. Крупенио¹ по рудам СССР, палладий сосредоточивается главным образом в пирротине и пентландите и в весьма малой степени в халькопирите. Платина в этих минералах занимает подчиненное место. Анализы Н. С. Крупенио пентландита Мончегорского месторождения (Кольский полуостров) показали отношение $Pd : Pt = 10 : 1$. По нашим анализам для норильских руд это соотношение несколько иное: $Pd : Pt = 2.5 : 1$. Но последние цифры относятся не к выделенным из руды минералам, а к руде в целом. В чистых минералах это соотношение должно быть больше, так как в руде возможна вкрапленность сперрилита или куперита.

¹ Отчеты не опубликованы.

ПАЛЛАДИЙ В КИСЛЫХ ПОРОДАХ

Палладий не был обнаружен в гранитах и родственных им породах ни анализами Ноддак (Noddak, 1931), ни анализами Гольдшмидта (Goldschmidt и Peters, 1933), изучавших распространенность металлов платиновой группы. Но в остаточных фациях процесса дифференциации кислых магм: минералах пнеуматолитов, пегматитовых и гидротермальных жил, палладий обнаружен как названными исследователями, так и анализами советских ученых.¹ В табл. 4 указаны минералы, в которых обнаружен палладий.

Таблица 4

Список минералов, содержащих палладий

Название и происхождение минерала	Содержание Pd (мл/кг)	Исследователь
Колумбит, Норвегия	0.8	Noddak (1931)
Колумбит, Мадагаскар	0.1	То же
Оловянный камень, Циннвальд	0.4	» »
Блеклая руда, Корнуол	5	» »
Медный блеск, Бетт, Монтана	0.2	» »
Селенистый свинец, Гарц	90	» »
Серебряный блеск, Фрейберг	9	» »
Теллуристый свинец, Алтай	30	» »
Теллуристое серебро, Алтай	60	» »
Цинковая обманка, Силезия	0.2	» »
Оловянный камень, Саксония	0.2	Goldschmidt (1933)
Золото, рудник Центральный, Сибирь	~ 0.1%	(Недлер, Звягинцев, 1941)
Золото, рудник Кумак, Урал, шахта Коммерческая	~ 0.001	То же
Золото, рудник Кумак, Урал, шахта Французская	~ 0.001	» »
Золото, рудник Кумак, Урал, шахта Нарезная № 2	~ 0.001	» »
Золото, рудник Кумак, Урал, шахта Итальянская	~ 0.001	» »

Во всех этих минералах платины содержится меньше, чем палладия, или ее вовсе не найдено, как, например, в золоте, оловянном камне (табл. 4).

В некоторых медных сульфидных рудах было установлено наличие палладия. Так, например, палладий содержится в борнитах Аляски (совместно с серебром и золотом).

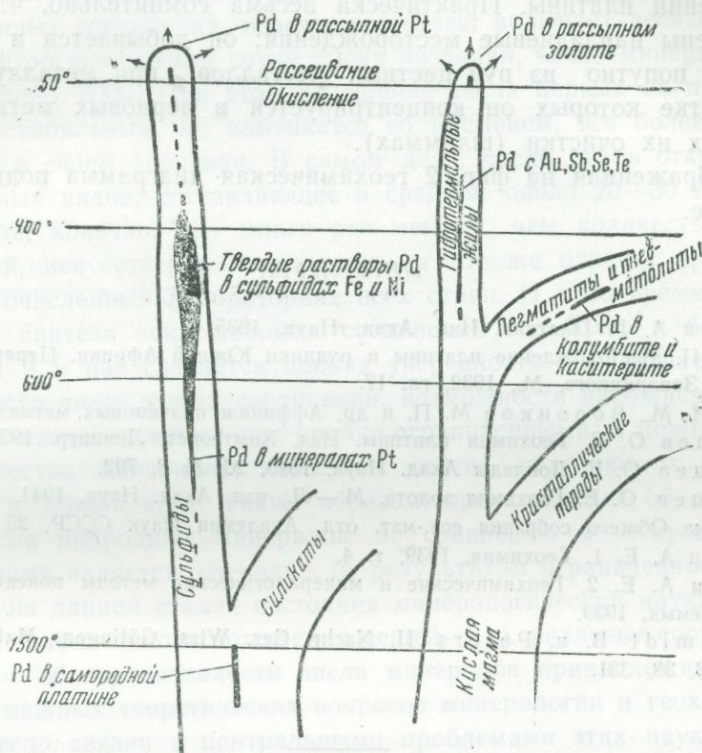
Обращает на себя внимание ассоциация палладия с серебром, свинцом, селеном, теллуром и с золотом. Это обстоятельство весьма интересно отметить, так как здесь проявляются индивидуальные качества палладия, отличающие его от его собратьев по платиновой группе.

¹ На возможность нахождения палладия совместно с Sn и Sb указывал еще в 1907 г. акад. В. И. Вернадский (Очерк описательной минералогии, I, вып. 2).

Дальнейшие исследования, несомненно, подтвердят и расширят приведенные здесь сведения.

ПАЛЛАДИЙ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Очень мало данных, чтобы проследить судьбу палладия в экзогенных процессах. Известны уже указанные выше минералы — палладит, палладистая платина и самородный палладий, образовавшиеся в процессах растворения и переосаждения, а также выветривания (PdO).



Фиг. 2. Геохимическая диаграмма палладия

Однако это лишь отрывочные данные, не дающие права делать заключения. Также мало известно о вхождении палладия в биогенные отложения.

Несомненно, палладий, как менее благородный металл, чем платина, обладает большей подвижностью. Этим объясняется его находки в золах ископаемых углей, а также в продуктах выветривания (напр. в плюмбюорозитах).

КЛАРК ПАЛЛАДИЯ

Среднее содержание палладия в земной коре (кларк) равно кларку платины и составляет $5 \cdot 10^{-8}$ части, или $5 \cdot 10^{-60}$ ‰. Эти цифры уста-

новлены упомянутыми работами Гольдшмидта и Ноддак и подтверждены соображениями А. Е. Ферсмана (1939).

Распределение для палладия и платины в различных зонах земной коры, как видно из изложенного, должно быть различно. Палладий, металл менее благородный и менее устойчивый по отношению к химическим влияниям, легче входит в соединения, его подвижность, несомненно, гораздо больше. Поэтому рассеяние палладия должно осуществляться в значительно большей степени, чем платины. Нахождение богатых месторождений палладия менее вероятно, чем нахождение месторождений платины. Практически весьма сомнительно, чтобы были обнаружены палладиевые месторождения; он добывается и будет добываться попутно из руд цветных металлов, при металлургической переработке которых он концентрируется в черновых металлах и в продуктах их очистки (шламах).

Изображенная на фиг. 2 геохимическая диаграмма подытоживает сказанное.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Платина. Изд. Акад. Наук, 1935.
 Вагнер П. Месторождение платины и рудники Южной Африки. Перевод под ред. А. Н. Заварицкого, М., 1932, гл. 17.
 Душин И. М., Воронков М. П. и др. Аффинаж платиновых металлов, 1937, 15.
 Звягинцев О. Е. Геохимия платины. Изд. Химтеорет, Ленингр. 1936.
 Звягинцев О. Е. Доклады Акад. Наук, 1940, 26, № 8, 792.
 Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М.—Л., изд. Акад. Наук, 1941.
 Стенограмма Общего собрания ест.-мат. отд. Академии Наук СССР, 25 марта 1935.
 Ферсман А. Е. 1. Геохимия, 1939, т. 4.
 Ферсман А. Е. 2. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, 1939.
 Goldschmidt V. u. Peters H. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Mat. Phys. Kl. 4, 1933, 38, 331.

О ПРИЧИНАХ ОГРАНИЧЕННОСТИ ЧИСЛА МИНЕРАЛОВ

А. А. Сауков

Можно считать твердо установленным фактом, что число известных в настоящее время естественных минералов значительно меньше числа искусственно полученных соединений. В то время как список искусственных соединений, известных сейчас, включает десятки тысяч, а вместе с органическими сотни тысяч названий, число минералов едва ли превышает 2000. При этом отношение числа первых ко вторым не является стабильным, но изменяется со временем, все более и более возрастая в своем значении. В самом деле, число вновь открываемых минеральных видов, составляющее в среднем около 20—30 в год для всего мира, конечно, во много раз меньше, чем количество новых соединений, искусственно получаемых за тот же отрезок времени во всех многочисленных лабораториях всех стран. И в то время как возможности синтеза искусственных соединений все более и более расширяются и у нас создается полная уверенность в практической беспредельности числа новых соединений, возможности нахождения новых минералов представляются нам крайне ограниченными, и можно думать, что количество минералов, известных сейчас, недалеко от истинного числа их в земной коре. Таким образом, представление об ограниченности числа природных минералов по сравнению с искусственными соединениями является, очевидно, не результатом ограниченности наших познаний на данной стадии состояния минералогической науки, а отражением действительного положения вещей, т. е. реальных соотношений.

Вопрос об ограниченности числа минералов принадлежит к числу наиболее важных теоретических вопросов минералогии и геохимии, так как он тесно связан с центральными проблемами этих наук: выяснением генезиса и устойчивости минералов и теорией миграции химических элементов в земной коре. На важность изучения этого вопроса неоднократно обращал внимание А. Е. Ферсман, причем он наметил и некоторые из основных причин, вызывающих указанную ограниченность числа минералов в земной коре.

По А. Е. Ферсману, два основных фактора обуславливают ограниченность числа сочетаний элементов в минералах: 1) «определенность и относительное однообразие в ходе геохимических процессов (при малой амплитуде изменения основных факторов и при обычности некоторых строго определенных сочетаний)» и 2) «относительное постоянство концентраций в определенных системах» (Ферсман, 1937, 343—4; Ферсман, 1934, 62—65; Шубникова и Юферов, 1934, 8—10). Кроме того,

он упоминает роль правила фаз и отмечает особое значение энергетики систем. Указанные причины являются, безусловно, важнейшими, но они нуждаются в конкретизации и в сведении их к более простым всеобщим закономерностям. В настоящей статье я подхожу к этому вопросу несколько иначе и делаю предварительную попытку объяснить ограниченность числа минералов, исходя из основных законов химии и термодинамики: закона действующих масс и принципа энтропии системы.

1. ВЛИЯНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Если у нас имеется обратимая химическая реакция $A + B \rightleftharpoons C + D$, то для нее математическим выражением закона действующих масс будет, как известно, формула $K = \frac{(C) \cdot (D)}{(A) \cdot (B)}$, где K — константа, а выражения в скобках обозначают концентрации соответствующих веществ. В случае, когда продукты реакции удаляются из системы, например, при выпадении малорастворимых твердых осадков из жидких растворов или расплавов (наиболее обычные случаи образования минералов), числитель дроби становится настолько мал, что при постоянстве константы равновесия K -реакция почти до конца пойдет вправо — в сторону образования соответствующих минералов C и D . Здесь большую роль играет растворимость образующихся соединений: понятно, что они могут выделиться в твердую фазу лишь при условии, что их концентрация выше их растворимости в данных условиях. Отсюда — важное значение концентраций (действующих масс) элементов или их соединений, участвующих в природных реакциях: чем больше концентрации, тем больше, вообще говоря, вероятность образования твердых фаз — минералов (при одинаковой растворимости). Конечно, растворимости различных соединений сильно различаются, и многие из них не выпадают из растворов или расплавов именно в силу высокой их растворимости. Однако эту амплитуду колебания растворимостей значительно превосходят в природных геохимических процессах различия концентраций элементов, определяемые их кларками, которые, как известно, лежат в чрезвычайно широких границах (53.3% для кислорода и $5 \cdot 10^{-12}$ % для протоактиния). Поэтому для очень многих элементов в условиях земной коры никогда не создаются такие концентрации, которые бы привели к образованию самостоятельных их минералов, или создаются лишь в очень редких, специфических случаях и потому приводят лишь к немногим минералам.

Когда в реакциях участвует много компонентов, что имеет место в природных условиях, то опять-таки возможность образования тех или иных комбинаций элементов будет определяться в основном концентрациями их в данной системе. Этот закон действующих масс пройдет красной нитью через все разнообразные природные процессы мине-

ралообразования, он иногда будет затушевываться другими причинами (энергетикой систем, различной растворимостью соединений и др.), но в совокупности для всей земной коры должен будет все же проявляться в форме некоторой тенденции, связывающей число минералов с величиной кларков соответствующих элементов. Имеющийся фактический материал подтверждает этот вывод.

П. П. Пилипенко (1930) опубликовал подсчеты минералов по элементам, сделанные им на основе: Groth «Mineralogische Tabellen», Berlin, 1921 и Dana «The System of Mineralogy», 1922. Наряду с другими интересными выводами он указал на симбатную зависимость числа минералов от распространения элемента в земной коре. Из его цифр совершенно ясно вытекает, что хотя прямую зависимость между указанными величинами и не всегда можно наблюдать, но общая тенденция совершенно ясна и хорошо иллюстрируется, например, сравнением числа минералов для элементов, расположенных по декадам В. И. Вернадского. Приведу несколько цифр, воспользовавшись подсчетами П. П. Пилипенко и атомными кларками элементов (по А. Е. Ферсману).

В этой таблице, как и в следующей, не учтены минералы, в состав которых данный элемент входит в виде изоморфной примеси.

Элемент	Атомный кларк	Число минералов	Элемент	Атомный кларк	Число минералов
O	53.30	1221	Fe	1.31	170
H	17.25	798	K	1.05	43
Si	16.11	377	C	0.51	194
Al	4.80	268	Ti	0.22	30
Na	1.82	100	Cl	0.10	67
Mg	1.72	105	F	0.07	50
Ca	1.41	194			

Еще лучше указанная тенденция иллюстрируется статистически, если мы вычислим число минералов, приходящихся в среднем на элемент декады, для чего общую сумму числа минералов всех элементов данной декады В. И. Вернадского разделим на число элементов, входящих в нее. Получим следующую таблицу:

Декада	Весовые кларки (%)	Среднее число минералов на 1 элемент декады	Декада	Весовые кларки (%)	Среднее число минералов на 1 элемент декады
I	> 10	799	VI	$10^{-4} - 10^{-3}$	23
II	1—10	239	VII	$10^{-5} - 10^{-4}$	28
III	$10^{-1} - 10^{-0}$	139	VIII	$10^{-6} - 10^{-5}$	23
IV	$10^{-2} - 10^{-1}$	31	IX	$10^{-7} - 10^{-6}$	2
V	$10^{-3} - 10^{-2}$	28	X	$< 10^{-7}$	< 1

Некоторое нарушение в общий ход закономерности вносит лишь VII декада, включающая среди других элементов Ag (41 минерал) и

Sb (71 минерал) — типичные халькофильные элементы, для которых особенно характерна концентрация в гидротермолитах, где и наблюдается подавляющая масса всех минералов сурьмы и серебра. Подобные отступления наблюдаются и для халькофильных элементов других декад, каковы: S (336 минералов), Cu (135), Pb (132), As (124), Bi (49); число их минералов является избыточным по сравнению со средним числом минералов, приходящихся на элемент декады. Причина подобных отступлений лежит, очевидно, в особенностях распределения указанных элементов в земной коре, проявляющихся прежде всего в особо высокой концентрации в гидрохалькофильном процессе. И здесь мы видим, таким образом, проявление закона действующих масс.

П. П. Пилипенко, обобщив в ряд таблиц большой материал по количеству минералов для каждого элемента и сопоставив его с кларками элементов, пришел к ряду интересных эмпирических выводов, причем для объяснения основной закономерности (о связи числа минералов с кларком элемента) применил не совсем, по моему мнению, удачный термин «реактивная способность элементов». В действительности, дело идет не о реактивной способности в обычном химическом понимании этого термина, а о проявлении закона действующих масс в своеобразных условиях земной коры.

Этот закон является универсальным и определяет скорость и направление обратимых природных химических реакций именно в сторону преимущественного образования твердых осадков — минералов, для элементов, которые присутствуют в данной геохимической жидкой или газообразной системе в избытке. Этот закон имеет, конечно, место и при получении искусственных химических соединений; но здесь, в лабораторных условиях, мы для любого элемента можем создать любые концентрации, поэтому можем получить для любого элемента, способного вступать в химические реакции, большое число довольно разнообразных соединений. Другое дело в природных условиях, для которых, как это достаточно хорошо выяснено сейчас геохимией, большой ряд элементов или никогда не наблюдается в концентрациях, достаточных для образования соответствующих минералов, или эти концентрации лишь изредка достигаются в некоторых особых условиях минералообразования. Отсюда понятны как полное отсутствие или ничтожное количество минералов у элементов, имеющих низкий средний кларк, каковы последние декады элементов В. И. Вернадского, так и обычная приуроченность этих немногих минералов к специфическим геохимическим системам, например, конечной кристаллизации гранитной магмы — пегматитовым жилам (например, Sc, Cs, редкие земли и т. д.) или к гидрохалькофильному процессу (например, Cd, Ge и др.), где концентрации их иногда достигают значительных величин.

До сих пор я говорил о минералах, в состав которых данный элемент входит в качестве основной структурной единицы. Но есть еще

большая группа минералов, в которые элементы входят в качестве изоморфных примесей, замещая в узлах кристаллических решеток другие элементы. П. П. Пилипенко (1930) приводит подсчеты этих минералов для каждого элемента, причем изоморфные разности рассматривает за отдельные минералы, что не совсем бесспорно. Здесь связь числа минералов с кларками элементов не носит столь ясно выраженного характера, как для первой группы минералов; но все же, мне кажется, прав П. П. Пилипенко, когда делает следующий вывод: «Способность элементов к изоморфному замещению, говоря схематично, обратно пропорциональна его распространенности в земной коре, при условии значительного количественного преобладания этого элемента над своими аналогами». Это теоретически достаточно ясно и не требует дальнейших пояснений. Понятно также возрастающее, начиная с 5 декады и особенно в последующих, число изоморфных минералов по сравнению с самостоятельными молекулярными соединениями для большинства элементов. Особенно это бросается в глаза для таких элементов, как все редкие земли, Co, Ni, Ta, Nb, In, Cd и др. Интересно отметить, что и здесь исключением являются некоторые халькофильные элементы, в том числе особенно Pb, As, Sb, Bi, у которых число изоморфных соединений все же значительно ниже, чем число молекулярных. Объяснить это исключение можно, с одной стороны, отмеченной уже выше особой концентрацией указанных элементов именно в гидрохалькофильном процессе, а с другой,— несоизмеримостью их кристаллических решеток с решетками других элементов.

Не останавливаясь более подробно на вопросе об изоморфных минералах, отмечу лишь, что этот вопрос нуждается в дальнейшем освещении и уточнении как в отношении истинного числа минералов, которые должны быть отнесены в эту группу, так и с точки зрения объяснения самого изоморфизма, исходя из современных кристаллохимических представлений о размерах атомов и ионов, что совершенно осталось вне поля зрения П. П. Пилипенко.

II. ЗНАЧЕНИЕ ПРИНЦИПА ЭНТРОПИИ

Второй важнейшей причиной ограниченности числа минералов является энергия систем и ее свойства. Как вытекает из основных принципов термодинамики, запас работоспособной энергии любой системы может быть выражен следующей формулой: $Z = U + A - Ts$, где Z — термодинамический потенциал, характеризующий уровень энергии системы, способность ее к превращениям, U — внутренняя, A — внешняя энергия, Ts — энтропия. Так как энтропия может только возрастать, то термодинамический потенциал (если система не получает энергии извне) может только уменьшаться; когда $Z = 0$, система находится в равновесии, т. е. не способна к превращениям без притока

энергии извне. Таким образом, характерным свойством каждой системы будет стремление ее к минимальному уровню энергии, к наиболее низкому потенциалу. Следствием указанного закона являются принцип наибольшей работы М. Бертелло, геознергетические правила А. Ферсмана и принцип В. Нернста, согласно которому «сами по себе могут идти только те процессы, при которых уменьшается количество свободной энергии» (Меншуткин, 1933, 215). Поэтому запас свободной энергии в экзотермических соединениях будет меньше, чем в тех телах, из которых они образовались; в эндотермических — наоборот.

Отсюда вытекает представление о различной устойчивости различных соединений, в том числе и минералов, об устойчивости, которая находится в антибатной зависимости от запаса их внутренней энергии: соединение тем устойчивее, т. е. тем менее способно к превращениям, чем меньше запас его внутренней энергии. Поэтому понятно, что при прочих равных условиях экзотермические соединения будут более устойчивы, чем эндотермические, причем в принципе среди экзотермических наиболее устойчивыми будут те, образование которых сопровождалось наибольшим выделением тепла, и наоборот.

Конечно, указанные выше термодинамические принципы, являясь универсальными, одинаково применимы как к природным, так и к лабораторным условиям: на основе изучения последних они и были выведены. Однако существует большое различие в следствиях, которые вытекают из этих принципов там и здесь. Как известно, переход из неустойчивых соединений в устойчивые совершается не мгновенно, а требует времени, нередко довольно значительного (например, переходы неустойчивых полиморфных модификаций минералов в устойчивые). В лабораторных условиях, где время измеряется часами, днями и немногими годами, очень многие неустойчивые соединения могут сохраняться, не успевают перейти в устойчивые формы; мы их знаем, изучаем, описываем.

Совсем другое дело в природных условиях с их геологическими масштабами времени: здесь лишь очень немногие неустойчивые соединения сумеют сохраниться, дойти до нас и попасть в списки минералов; гораздо большая их часть, если даже она и образовалась, не дойдет до нас, не попадает в указанные списки. Кроме того, зная, что многие соединения, полученные в лабораториях, неустойчивы в «обычных условиях», мы стараемся изолировать их от этих условий, оберегая их от доступа кислорода, воды, углекислого газа, от действия света, от смены температур и т. д. Конечно, в природе такой заботы о неустойчивых соединениях нет, они гибнут в обычных условиях и, участвуя в различных реакциях, дают материал для построения других, устойчивых в этих условиях минералов.

Наконец, имеется еще одно различие, касающееся эндотермических реакций. В лабораторных условиях мы часто проводим эндотермиче-

ские реакции, сообщая системе тепло; эндотермические продукты этих реакций (например, различные карбиды, цианиды, нитриды, самородные элементы, многие органические вещества и т. д.) непосредственно после их получения становятся доступными нам.

В природе эндотермические реакции (если не считать процессов в биосфере, идущих за счет космической энергии солнца при посредстве организмов) характерны для масс вещества, опускающихся в области более высоких температур, т. е. по самому своему существу эндотермические продукты этих реакций непосредственно нам недоступны и потому мы можем лишь (исходя из принципа Ле-Шателье) догадываться об их возможном образовании на некоторых глубинах. Это вытекает из асимметрии верхних частей нашей планеты в смысле распределения в ней температур.

Все сказанное выше поясняет исключительную роль энергетических принципов как факторов, ограничивающих число природных соединений минералов. В конечном счете эти факторы в сочетании с законом действующих масс определяют как вероятную возможность образования тех или иных природных соединений, так и устойчивость их, т. е. шансы сохраниться, дойти до нас и быть внесенными в список минералов. Очень хорошо мысль о преобладании в природе устойчивых соединений над неустойчивыми может быть проиллюстрирована на примере кремния. В. И. Вернадский (1934, 90) по этому поводу пишет: «Самая выдающаяся черта химии кремния — это преобладание в ней очень стойких кислородных соединений. Все другие его соединения не только не стойки, но редки в земных условиях; вообще они образуются и бывают устойчивы лишь при совершенно особых условиях: при отсутствии кислорода и воды». Действительно, среди природных минералов неизвестны или сомнительны сотни различных соединений кремния, полученных в лабораториях (Григорьев, 1937); таковы, например, несколько разновидностей металлического кремния, производные соединения кремния с водородом (силаны, силены, силиканы), различные галоидные производные и их соли (например, кремнефториды натрия, магния, бария и др.), большое число кремний-органических соединений, соединения кремния с углеродом, бором, азотом, серой и селеном, а также так называемые «силициды» — соединения кремния с металлами (Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Be, Cu, Bi, Mo и др.). Все эти соединения в присутствии кислорода или воды неустойчивы, взаимодействуют с ними, причем реакции носят явно экзотермический характер; в результате образуются устойчивые кислородные соединения. Некоторые из перечисленных соединений кремния являются эндотермическими и неустойчивы сами по себе.

В связи с различной устойчивостью соединений, образованных ионами одного элемента, но разных зарядов, лежит еще одна серьезная причина ограниченности числа минералов: она заключается в от-

существовании среди природных соединений целого ряда валентностей, известных для химических элементов в лабораторных условиях.

Это хорошо можно видеть из следующей таблицы, составленной мною для некоторых элементов на основе имеющихся в литературе данных (Ферсман, 1937; Меншуткин, 1933).

Валентность элементов

Таблица 1

Элемент	Валентность в природных минералах	Валентность в искусственных соединениях	Элемент	Валентность в природных минералах	Валентность в искусственных соединениях
N	+5	1, 2, 3, 4, 5	I	-1	-1, +1, 3, 5, 7
P	+5	1, 3, 4, 5,	Nb	5	3, 4, 5
S	-2, +6	-2, +4, 6	Ta	5	2, 3, 4, 5
Cl	-1	-1, +1, 3, 4, 7	W	6	2, 3, 4, 5, 6
V	3, 4, 5	2, 3, 4, 5	Ru	4	2, 3, 4, 7, 8
Mn	2, 3, 4	2, 3, 4, 6, 7	OS	4	2, 3, 4, 6, 8
Fe	2, 3	2, 3, 6, 8	Pt	4	1, 2, 3, 4
Ni	2	2, 3, 4, 6, 8	Bi	3	2, 3, 5
Mo	4, 6	2, 3, 4, 5, 6	U	4, 6	3, 4, 5, 6
Rh	3	1, 2, 3, 4			
Pd	3	2, 3, 4			

Возможно, конечно, что наши знания о валентности некоторых элементов в минералах со временем несколько пополнятся, однако едва ли существенно все же изменится тот вывод, который неизбежно вытекает из приведенной таблицы.

Отсутствие ряда валентностей у элементов в природных условиях обозначает отсутствие большого числа возможных соединений, которые известны в лабораториях и не наблюдаются в природе. Поэтому нам неизвестны, например, в природе такие многочисленные соединения, как: азиды, соли азотистой, азотноазотистой, надазотной, фосфорноватистой, фосфористой, фосфорноватой, надсернофосфорной, хлорноватой, хлорной, хлорноватистой кислот и многие другие, подобные им соединения, полученные в лабораториях и отличающиеся, как правило, большой химической активностью и способностью легко (иногда со взрывом, как азиды) переходить в другие, более устойчивые соединения. Вполне вероятно, а в некоторых случаях и бесспорно, что иногда подобные неустойчивые соединения образуются в природных процессах, сопровождая, например, образование других, устойчивых минералов, но в силу своей высокой химической активности оказываются недолговечными (хроноксены — враждебные времени минералы, по терминологии А. Е. Ферсмана) и сравнительно быстро переходят в более устойчивые соединения. В случае перехода элементов в другие валентности (в данном случае — в устойчивые в земной коре), мы будем иметь дело с явлениями восстановления и окисления, причем происхо-

дящие реакции будут по преимуществу экзотермическими, т. е. пойдут в сторону образования таких систем, которые обладают меньшей свободной энергией, чем исходные вещества.

В связи с разбираемой проблемой стоит и вопрос о преобладании для данного элемента тех или иных природных соединений. Хорошо известно, что количественное распространение различных минералов одного и того же элемента обычно крайне неравномерно: одни минералы широко распространены, встречаются часто и в больших количествах, другие — очень редки, встречаются в немногих пунктах, притом в крайне ничтожных количествах. Отложив рассмотрение этого тоже крайне интересного вопроса до другого раза, отмечу лишь, что основными моментами, определяющими преобладание одних минералов над другими, и здесь будут указанные выше причины: закон действующих масс и энергетика систем, т. е. для каждого элемента в земной коре преобладают по преимуществу наиболее устойчивые его соединения с элементами, кларки которых для данных геохимических систем повышенные.

III. ЗНАЧЕНИЕ ДРУГИХ ПРИЧИН

Как упомянуто было в начале статьи, особое значение среди факторов, ограничивающих число минералов, А. Е. Ферсман придает определенности и относительному однообразию в ходе геохимических процессов на фоне относительного постоянства концентрации элементов в определенных природных системах. Действительно, существует большая разница между условиями, господствующими в природе, и условиями, которые создает экспериментатор. Человек, изучая мир, переделывает его. Он научился в своих лабораториях и на заводах не только комбинировать вещества в любых концентрациях, чего часто нет в природе, но и может ставить свои реакции в условия, какие точно так же не осуществимы в земной коре. Так, например, он может создавать среду с полным отсутствием кислорода, как это имеет место при различных способах получения, например, металлического кремния и ряда других элементов и их многочисленных бескислородных соединений. В земной коре этого нет. Он может далее проводить реакции при полном отсутствии воды, практически при любом вакууме, почти при любой самой низкой температуре. Все это невозможно в земной коре. И, наконец, что особенно важно, человек за последнее время научился концентрировать энергию до таких размеров, что стал в состоянии производить не только новые химические соединения, неизвестные в природе, но и новые элементы путем разделения изотопов и новые атомы — в результате ядерных реакций, т. е. тем самым заложил основу для создания большого числа новых, совершенно неизвестных до сих пор соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Бернадский В. И. Очерки геохимии, 1934, 4-е изд.
- Григорьев П. Н. Основы химии силикатов, 1937.
- Меншуткин Б. Н. Курс общей химии, 1933, 4-е изд.
- Пилипенко П. П. О зависимости между распространенностью химических элементов в земной коре и их способностью к минеральной индивидуализации. Изв. Асс.оц. научно-иссл. инст. при физ.-мат. ф-те 1 Моск. гос. унив., 1930, 3, № 2-А, 170—179.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1934, т. 2.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1937, т. 3.
- Шубникова О. М. и Юферов Д. В. Справочник по новым минералам. 1922—1932 гг. Под ред. и с предисл. акад. А. Е. Ферсмана, 1934.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РУДНЫЕ ФОРМАЦИИ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА

Д. И. Щербаков

Среди различных высокотемпературных рудных проявлений Центрального Кавказа наибольший интерес представляют вольфрамовые, молибденовые и мышьяковые месторождения, повторяющиеся в различных по возрасту металлических циклах.

В комплексе рудных проявлений древнего (допалеозойского) цикла можно выделить лишь немного достаточно четко очерченных типов молибденовых и вольфрамовых месторождений. Нередко они связаны взаимными переходами с месторождениями других элементов, в особенности мышьяка.

Для молибдена, если оставить без рассмотрения не имеющие никакого практического значения молибденоносные аплиты и пегматиты, можно установить один основной, широко распространенный тип древних кварцево-молибденовых жил, содержащих обычно еще незначительные количества пирита, арсенопирита и сопровождаемых чешуйками светлой слюды как в зальбандах, так и в кварцевом теле, а также нередко апатитом, турмалином и иногда полевым шпатом. Как правило, они отличаются убогим содержанием молибденита, который то рассеян по всему жильному телу, то концентрируется ближе к зальбандам или даже накапливается в слюдистой оторочке. По времени выделения молибденит предшествует серому кварцу жильного тела или в основной массе выделяется несколько позднее кварца первой генерации, преимущественно по трещинкам в кварце, а иногда вместе со слюдой мусковитового типа — в зальбандах. Очень характерным признаком жил древней кварцево-молибденитовой формации является слюдка мусковитового типа, образующая маломощную оторочку мусковитового грейзена или розетки и чешуйки в кварце. Такие слюды образуются обычно в результате циркуляции растворов, сравнительно бедных минерализаторами, при переходных условиях от пневматолитового к гидротермальному процессу (геофазы G и H, по А. Е. Ферсману). Они также указывают на малую роль фтора — элемента, вообще не характерного для Кавказа.

Жилы, образующиеся в этой обстановке, являются переходными от кварцевого к кварц-сульфидному типу. Значительно большими являются участие фосфора и бора. В темносером, иногда дымчатым кварце жил встречаются скопления иголочек апатита и спутанно-волокнистых агрегатов турмалина. Апатит иногда скопляется в слюдистой оторочке жил.

Кварцево-молибденитовые жилы чаще всего бывают приурочены к одной из господствующих систем трещин отдельности в граните или в перекрывающих их кристаллических сланцах кровли древних гранитных интрузий.

Придерживаясь деления Е. В. Кузнецовой, в зависимости от преобладающих парагенезисов рудных минералов, можно выделить следующие подтипы этой формации: 1) собственно кварцево-молибденитовый, 2) кварцево-молибденит-вольфрамитовый, 3) кварцево-молибденит-арсенопиритовый (иногда с висмутовым блеском) и 4) кварцево-молибденит-пирит-халькопиритовый.

Нередко некоторые из указанных компонентов получают преобладающее значение, а молибденит сохраняет только значение второстепенной примеси. В таком случае образуются месторождения других формаций, например кварцево-арсенопиритовой (наиболее частой), генетически связанной с предыдущей.

Для вольфрама, если не выделять не имеющие практического значения вольфрамоносные аплитовые и пегматитовые жилы, можно установить два главных типа или формации: древних кварцево-вольфрамитовых жил и более широко распространенных древних кварцево-полевошпатово-шеелитовых жил.

Для первого типа можно повторить все то, что было сказано относительно молибденитовых жил, подчеркнув, что собственно вольфрамитовые жилы встречаются значительно реже и обыкновенно в пределах тех же рудных полей, где залегают молибденитовые жилы. Известны жилы переходные от вольфрамитовых к шеелитовым.

Типичным является участие вольфрамита, а также и шеелита в качестве акцессорного минерала в составе кварцево-арсенопиритовых жил. Хорошо изученный пример представляют арсенопиритовые жилы Куспарты в Кабардино-Балкарской АССР, описанные Е. В. Кузнецовой и Г. М. Ефремовым. Около селения Куспарты кристаллические сланцы прорезаны системой параллельных кварцево-арсенопиритовых жил СВ простирания, круто падающих на ЮВ. Особенностью текстуры жил является отсутствие зональности и массивное строение. Минералогический состав этих жил довольно сложный: кварц, турмалин, мусковит, хлорит, арсенопирит, вольфрамит, шеелит, золото, пирит, молибденит, цинковая обманка, свинцовый блеск. Вольфрамит (ферберит по составу) является довольно редким минералом кварцево-арсенопиритовых жил. Он встречается главным образом в слюдяных зальбандах в виде небольших гнезд вместе с шеелитом и кварцем. Под микроскопом наблюдается тонкое прораствание шеелита вольфрамитом или, местами, наоборот, что объясняется параллельным выделением этих минералов. Одновременно с вольфрамитом шло отложение мелкочешуйчатых слюд. Шеелит, белый с желтоватым оттенком, интенсивно замещается кварцем, который оставляет нетронутым зерна вольфра-

мита. Полиметаллы накладываются на арсенопиритовую жилу в результате появления второй, более поздней и значительно более низкотемпературной фазы.

Древние кварцево-полевошпатово-шеелитовые жилы являются специфическими для Северного Кавказа и образуют ряд подтипов: 1) собственно кварцево-полевошпатово-шеелитовых жил, 2) кварцево-полевошпатово-арсенопирит-шеелитовых жил, которые можно назвать «кавказским» типом по их роли в комплексе жильных месторождений древнего цикла на Центральном Кавказе, 3) кварц-полевошпатово-арсенопирит-касситерит-шеелитовых жил, 4) кварц-вольфрамит-шеелитовых и 5) кварцево-шеелитовых жил.

Эта характерная и, повидимому, широко распространенная формация и ее подтипы в настоящее время сравнительно хорошо изучены на примерах Кти-Тебердинского, Блыбского и Иллипсарского месторождений.

Следует отметить различные морфологические черты жил Кти-Тебердинского и Блыбского месторождений. Постоянству и выдержанности по простиранию и падению Кти-Тебердинских меридиональных жил можно противопоставить линзовидные формы жил Блыбского рудного поля. Промежуточное положение занимает группа широтных жил Кти-Тебердинского месторождения, заполнивших трещины разрыва. Характерны и изменения в минералогическом составе. Заполнения трещин скалывания или сбросовых трещин носят переходный характер — от кварцевых к кварцево-сульфидным жилам. Более однородный состав, при значительно меньшей роли ранних сульфидов, имеют широтные жилы Второй шеелитовой балки Блыбского рудного поля. Появление в незначительных количествах свинцового блеска и цинковой обманки является следствием наложения более поздней и низкотемпературной фазы.

В большинстве жил кварцево-полевошпатово-шеелитовой формации наблюдается тенденция к обособлению шеелита в виде гнезд в боковых частях жил. Распределение шеелита, как правило, крайне неравномерное. Преобладают массивные текстуры, реже ленточные.

Иногда кварцево-шеелитовые жилы содержат довольно значительный ряд второстепенных или даже аксессуарных минералов. Так, например, на Блыбском рудном поле в одной из жил установлены, кроме шеелита в крупных гнездах: железный блеск, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, полевой шпат, хлорит, серицит, мангано-кальцит.

Так же как и для молибденовых жил, можно отметить отсутствие настоящей грейзенизации, отсутствие фтора (или крайне незначительное его участие), заметную роль бора, фиксируемого в виде турмалина, и генетическую связь отдельных подтипов с арсенопиритовыми жилами.

Среди месторождений мезозойской металлогенической эпохи со-

вершено особым, пока неповторяемым, является Тырнауз, представляющий собой тип шеелитово-молибденитового скарнового месторождения. Здесь шеелит является скарновым минералом, выделившимся на сравнительно раннем этапе скарнового процесса. Хотя молибденит пространственно не связан с шеелитом и отлагался несколько позднее по трещинам в скарне, тем не менее он тоже относится к одному из этапов скарнового процесса по условиям и времени своего образования. Парагенезис минералов скарнового рудного тела следующий: пироксены, близкие к геденбергиту, двух генераций, гранаты андрадит-гроссулярового ряда четырех генераций, везувиан, волластонит, шеелит, молибденит, флюорит, кварц, кальцит, сульфиды. Рудные тела имеют пластообразную форму.

В пределах Тырнаузского месторождения можно еще выделить штокверковый тип концентрации молибденита в лейкократовых гранит-порфирах. Там, где они оруденели, гранит-порфиры пересечены сетью тонких кварцево-молибденитовых жил и прожилков.

Наконец, в роговиковых породах грубо-параллельно падению скарновых тел располагается сеть параллельных, а частью пересекающихся маломощных кварцево-молибденитовых жил. Образуются рудные блоки неправильных форм.

Особенностью Тырнаузского месторождения является вхождение шеелита в состав скарна в качестве порообразующего минерала и наложение на уже образовавшийся скарн кварцево-молибденитового оруденения, в связи с появлением системы трещин, а также значительное содержание в его рудах плавикового шпата, говорящее об участии фтора в рудном процессе.

В Закавказье небольшое молибденовое оруденение, известное в верхнеюрском Келасурском массиве, частью относится к пегматитовому типу (с богатым содержанием апатита), а большей частью принадлежит к типу прожилково-вкрапленному в полевошпатовых жильных породах.

Намечается еще тип очень интересных золотосодержащих кварцево-сульфидных жил с шеелитом, установленных в Сванетском хребте к востоку от горы Лайлы. В особенности их много в верховьях р. Аршир, впадающей в р. Ингур. В жилах, кроме указанных минералов, всегда присутствуют хлорит и карбонаты, среди последних нередко сидерит; сульфиды представлены цинковой обманкой, свинцовым блеском, пиритом и халькопиритом. Таким образом, эти жилы являются переходными к полиметаллическим, которые распространены в Абхазо-Свано-Рачинском полиметаллическом поясе.

С другой стороны, они являются также связующим звеном с крайними представителями этого типа, отмеченными в Каласурском гранитоидном массиве, а именно: шеелитоносными кварцево-карбонатно-хлоритовыми прожилками.

Сравнительно большое разнообразие типов месторождений молибдена и вольфрама можно указать для третичной металлогенической эпохи. Значительная часть этих месторождений отличается разнообразием входящих в них металлов (многометальность) и довольно сложным минералогическим составом. Характерным является повторность появления некоторых формаций, отмеченных для древней металлогенической эпохи, с близкими особенностями минералогического состава.

Для третичной эпохи можно также выделить кварцево-молибденитовую, кварцево-вольфрамитовую и кварцево-шеелитовую жильные формации. Эти формации связаны взаимными переходами, что приводит к образованию смешанных типов. Среди нерудных минералов в жильном теле большое значение приобретает турмалин, в заметных количествах встречается апатит, но сравнительно редко устанавливается полевой шпат. Из рудных минералов надо отметить пирит и арсенопирит. Последний получает иногда преобладающее значение, что приводит к образованию собственно арсенопиритовых жил. Большая роль апатита в некоторых жилах позволяет выделить подтип кварцево-apatит-молибденитовых жил (Сангутидон). Молодые кварцево-молибденитовые и вольфрамитовые жилы почти всегда приурочены к трещинам отдельности в неогранитах и в кварцевых диоритах и реже встречаются в контактных полях неинтрузий. Они отличаются небольшими мощностями и сравнительно небольшими протяжениями.

Значительное участие молибденита и шеелита в молодых кварцево-сульфидных жилах позволяет наметить еще типы кварцево-сульфидных молибден- и вольфрамсодержащих жил третичной формации. В качестве примера можно назвать смешанные сульфидные жилы Хицана I в Сангутидонском рудном поле. Рудными минералами этого месторождения являются: пирит, арсенопирит, молибденит, пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит, марказит и железный блеск.

К этому же типу можно отнести некоторые сульфидные жилы Теплинского рудного поля, где, например, в Суаркомском ущелье молибденит приурочен к кварцево-арсенопиритовым или кварцево-арсенопирит-пирротиновым жилам, иногда с медным колчеданом. В таких же месторождениях иногда встречается шеелит, например в арсенопирит-пирротиновых жилах Каскадного (Тепли) или в Шуардонском медно-пирротиновом месторождении.

Многочисленные примеры вышеотмеченных типов можно встретить на рудных полях Тепли, Сангутидона и Цены.

Для молибдена можно еще отметить тип прожилкововкрапленный в дайках магматических пород, например Кароби в Грузинской ССР.

Особо надо остановиться на специфичных для склоснов Главного хребта типах молодых кварцево-ферберит-антимонитовых и кварцево-шеелит-антимонитовых жил. Они имеют брекчиевидную или друзовую текстуру. Наряду с ферберитом и шеелитом наблюдаются в неболь-

шом количестве более ранние пирит и игольчатый арсенопирит, импрегнирующие боковую породу, и более поздние, обычно наложенные на ранес сформировавшееся рудное тело антимонит, а иногда киноварь. Жилы этого типа всегда находятся на значительном отдалении от магматических очагов и приурочены к зонам смятия или раздробления. Они имеют четковидный или линзовидный характер. Мощности рудных линз малы, но содержание в них ферберита значительное. Они принадлежат к типу ксенотермальных (по Беддингтону) месторождений.

Наконец, нельзя не отметить, вероятно, близкий к ним, но пока не изученный и не описанный особый тип кварцево-шеелит-реальгаровых жил (Калдыкомское месторождение в верховьях Фиаг-дона). Встречаются также среди карбонатных пород небольшие кальцит-шеелитовые жилы.

Этим перечнем в основном исчерпываются типы молодых месторождений вольфрама и молибдена Центрального Кавказа.

Последним можно противопоставить очень характерные для Малого Кавказа типы кварцево-халькопирит-молибденитовых жил (Парагачай) и медно-порфирировых месторождений с повышенным содержанием молибдена (Пирдоудан). Они имеют, по всей вероятности, послеолигоценый возраст. Среди минералов, слагающих эти месторождения, значительную роль играет пирит. Характерна серицитизация боковых пород.

Говоря об особенностях локализации месторождений молибдена и вольфрама, можно отметить, что большинство их приурочено к антиклинальным структурам, в ядрах которых залегают массивы кислых магматических пород, и реже, для третичного цикла, небольшие дискордантные штоки. При этом наибольшее количество трещин растяжения и скалывания появляется в куполовидных частях антиклинальных складок. Вдоль них в крыльях складок нередко идут крупные разрывы, сопровождаемые сопряженными поперечными трещинами.

Некоторые гипотермальные месторождения локализируются в апикальных частях интрузий или в непосредственной близости от небольших саттелитов малых интрузий.

Иногда рудные жилы появляются на участках, сравнительно обильно насыщенных жильными магматическими породами, с которыми они имеют как генетическую, так и структурную связь.

Ксено- и телетермальные месторождения концентрируются вдали от родоначальных очагов, в зонах разломов регионального порядка или в сопряженных с ними зонах смятия и в трещинах.

Месторождения древней эпохи встречаются исключительно в области развития древних кристаллических пород — различных гранитов и вмещающих их кристаллических сланцев. Вместимицами рудных жил являются апикальные части гранитных массивов, участки сохранившейся кровли над ними и реже — зоны разломов и смятия регионального значения, пересекающие граниты и сланцы.

Наиболее рудоносными являются дифференциаты больших магматических очагов кислого состава, относительно более богатые летучими компонентами, которые прорывали уже отвердевшие части массивов, пользуясь различными системами трещин. К таковым, повидимому, относятся граниты уллукамского типа и связанные с ними аплиты.

Жилы заполняют трещины отдельности, в частности такие, по которым происходили перемещения, а также сбросовые трещины сравнительно большой протяженности.

Повидимому, в связи с общим законом развития трещиноватости в плутонах находится тенденция к заполнению разных по времени трещин различными рудными отщеплениями; более высокотемпературные локализируются преимущественно в трещинах разрывов и по мере перехода к сульфидным типам — в трещинах скалывания.

Редкие металлы мезозойского цикла известны на Северном Кавказе пока только в пределах Тырнаузской мобильной зоны, в ее восточной части. Эта зона имеет совершенно особое геологическое строение и должна быть выделена в самостоятельную структурную единицу.

В Закавказье руды мезозойского времени приурочены к антиклинальным поднятиям, идущим параллельно Главному хребту — к Келасурской антиклинали и к антиклинали Сванетского хребта. В ядре Келасурской антиклинали обнажается гранитный массив, меридиональные трещины которого служили местами отложения молибдена, олова, вольфрама.

Наконец, редкие металлы третичного металлогенического цикла локализованы в совершенно специфично построенной, сравнительно узкой зоне Главного хребта. Эта часть является осевой частью антиклинали, испытавшей продольные и поперечные разрывы. Кроме того, на ней отразились поперечные прогибы, обусловившие образование куполовидных и седловидных участков. В районе куполовидных участков поперечные трещины послужили путями внедрения малых интрузий третичного возраста, с которыми связаны контактные поля и ореолы высоко- и среднетемпературных рудных жил. В зоне продольных разрывов и межпластовых подвижек локализируются мезотермальные сульфидные месторождения, а южнее — эпитермальные и ксенотермальные.

В распределении высокотемпературных месторождений во времени и пространстве наблюдаются некоторые общие закономерности.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что на Кавказе все крупные орогенические эпохи сопровождались достаточно интенсивной магматической деятельностью, а последняя, в свою очередь, рудными процессами. Молибденит отлагался как в древнейшие периоды — в эпоху серых гранитов Главного хребта, гранитоидов уллукамского типа, северных красных гранитов, так и в более поздние эпохи — в связи с нижнеюрскими гранитными интрузиями Тырнауза, верхнеюрскими гранитоидами Абхазии и третичными неинтрузиями. Еще

резче это явление видно по отношению к вольфраму, для которого характерны широкий температурный диапазон и большое разнообразие форм отложения. Молибденит встречен в аплитовых и в пегматитовых жилах, в высоко- и среднетемпературных кварцевых жилах, в скарнах, в медно-порфириновых рудах (Пирдоудан). Иначе говоря, молибденит отлагался в интервале от пегматитовых образований до мезотермальных рудных жил.

Однако, несмотря на такие разнообразные условия образования на протяжении от древнейших эпох до третичного периода, молибденитовое оруденение Кавказа отличается своей распыленностью, низким содержанием металла в рудах и, как правило, значительно уступает по масштабам, по интенсивности вольфрамовому оруденению.

Наиболее мощные месторождения, наиболее частые проявления связаны с более молодыми металлогеническими эпохами — юрской и третичной (Тырныауз, Келасури, Короби, Пирдоудан, Агарак, Парага-чай).

Громадные масштабы Тырныауза, вероятно, объясняются особой структурой Тырныаузской мобильной зоны — мощными разломами, облегчавшими возможность проникновения из значительных глубин дифференциатов большего, повидимому, магматического очага. К тому же здесь почти полностью сохранился замечательный скарновый коллектор — кровля рудоносной интрузии, идеально отпрепарированный последующими процессами размывания и выветривания.

Так же как и для молибдена, можно констатировать, что вольфрам отлагался в связи с магматической деятельностью в различные геологические эпохи. Сравнивая вольфрамовое и молибденовое оруденение, легко прийти к выводу, что вольфрамовые месторождения встречаются значительно чаще, чем молибденовые; обычно они отличаются более крупными масштабами и высокой концентрацией металла.

Значительные месторождения вольфрама связаны не только с юрскими и третичными неинтрузиями, но в особенности с более древними магматическими породами. Преобладает шеелитовый тип оруденения, представленный жилами и скарновыми телами. На Северном и Северо-Западном Кавказе распространен, как указывалось выше, своеобразный тип высокотемпературных кварцевых и кварцево-полевошпатовых жил, в которых шеелит нередко сочетается с арсенопиритом. Жилы, как правило, залегают в древних кристаллических сланцах, являющихся остатками кровли древних гранитных массивов. По всей вероятности, они имеют нижнепалеозойский возраст, может быть, докембрийский и, во всяком случае, доюрский. Месторождения этого типа, судя по данным шлихового анализа и уже известным рудным проявлениям, пользуются значительным распространением.

Палеозойские красные граниты северного типа также сопровождаются шеелитовым оруденением. Выделяется своим масштабом и

сравнительно высокой концентрацией шеелита в рудах Тырнаузское месторождение, вероятно, нижнеюрского возраста. Шеелит известен в Келасурском верхнеюрском гранитном массиве.

На южных склонах главного Кавказского хребта, к востоку от Сванетии, развиты специфические типы месторождений, которые присущи Колорадо и Калифорнии, а именно: эпитермальные жилы с ферберитом (тип Боулдер Каунти) или антимонит-шеелитовые жилы (тип Атолия).

Таким образом, в отличие от молибдена большая интенсивность вольфрамового оруденения наблюдается в более древние металлогенические эпохи.

Обращает на себя внимание удивительная повторяемость образования вольфрамовых месторождений в различные орогенические эпохи. Учитывая сложность геологической истории Центрального Кавказа, многократные тектонические движения и фазы магматизма, проявившиеся на одних и тех же участках, можно говорить о вероятной «унаследованности» вольфрамовых проявлений, идущей от древних эпох.

Еще одной характерной особенностью является удивительное единообразие рудных проявлений Центрального Кавказа, выдерживающееся на очень больших протяжениях. Так, например, тип ферберитовых месторождений, сопровождаемых антимонитом, иногда киноварью, распространен на южном склоне Кавказского хребта — от Сванетии до Мамисонского перевала. Но географически крайний представитель этого типа — Хуландойское месторождение — находится в аналогичной геологической обстановке. Еще более поразительно единообразие типа и геологической обстановки ртутных проявлений, которые закономерно ложатся в сравнительно узкую полосу, протягивающуюся на 500 км вдоль Главного хребта — от Ахейского месторождения в Абхазии до Хпекского в Дагестане.

Указанное явление объясняется закономерным распространением определенных типов металлических месторождений на территориях, которые в связи с особенностями геологического строения Центрального Кавказа ложатся обыкновенно в контуры поясов, вытянуты в направлении «кавказского простиранья».

Рудные пояса или зоны с преобладающим распространением определенных металлов вытягиваются почти параллельно Главному Кавказскому хребту, располагаясь по обе стороны от него, а на некотором протяжении захватывая также его осевую часть.

Указанные факты и закономерности помогают правильно ориентировать поиски, обращая, вместе с тем, внимание на недооценку практического значения месторождений древнего цикла.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЛЬМЕНСКОГО КОМПЛЕКСА

Г. П. Барсанов

Еще в 1937 г. для геохимического анализа поведения отдельных элементов в природном процессе мною был предложен сравнительно простой и наглядный метод, заключающийся в построении особого типа геохимических диаграмм, в которых история геохимического накопления того или иного элемента определялась последовательно фиксацией его в минералах разных геофаз. Вкратце метод был изложен с приложением нескольких диаграмм в сводной работе А. Е. Ферсмана (1939) и в «Путеводителе по музею» (Барсанов, 1939).

За основную сетку для нанесения диаграммы принята сетка геофаз, разработанная для геохимических диаграмм А. Е. Ферсманом (1931, 1940). Последний этап, обозначаемый в диаграммах А. Е. Ферсмана одной геофазой L_1 , мною предложено расчленить, ввиду большой сложности в физико-химическом отношении, на 3 геофазы: L_1 , L_2 и L_3 . Геофаза L_1 — это процессы трансформации и накопления вещества в сложном комплексе изменения минеральных (рудных) жил. Она характеризуется с физической стороны малыми давлениями, малыми и средними температурами растворов (поверхностные и постумные гидротермальные воды), а с химической — высоким, но быстро падающим кислородным потенциалом (накопление вторичных сульфидов), с участием сильных минеральных кислот, и минералообразованием как из истинных растворов, так и из коллоидных систем. Процессы в этой геофазе хорошо разработаны в учении о зонах окисления рудных месторождений (Смирнов, 1936; Emmons, 1917). Геофаза L_2 — это собственно процессы выветривания, совершающиеся на поверхности земной коры. С физической стороны характерны давление и температура поверхности земли; с химической стороны характерны высокий (постоянный) кислородный потенциал, участие слабых органических или минеральных кислот и образование минералов главным образом из коллоидных систем.

В геофазу L_3 происходит накопление химических осадков озер и морских бассейнов. С физической стороны геофаза L_3 характеризуется низкими температурами, малыми и средними давлениями, а с химической — средним и низким кислородным потенциалом, участием очень разнообразного комплекса кислот, часто живых организмов и отложением компонентов главным образом из истинных растворов солей, подчиняющихся закону электролитической диссоциации. Процессы этой геофазы прекрасно разработаны Вантгоффом.

Очевидно, анализ природных процессов накопления и рассеяния

элементов в отдельных этапах может быть осознан двумя путями: познанием структуры атома и энергетических соотношений при сочетании его в ионных или атомных постройках, а также анализом поведения его в различных термодинамических и химических условиях в природном процессе. Однако до полного овладения тайнами строения атома и поведения его в решетках еще очень далеко, поэтому и сейчас неизбежен ряд допущений, основывающихся на чисто эмпирических данных природного сочетания минеральных тел. Второй путь — это изучение факторов природных соотношений минералов, заключающих данный элемент, наблюдение над разрушением первичных и образованием вторичных минералов в определенных этапах и геофазах, и прослеживание пути элемента в полном ряду заключающих его минералов. Оба пути при правильно поставленном изучении приводят к одинаковым результатам. Так, например, геохимическая история марганца, урана, тория и др., блестяще разработанная В. И. Вернадским в «Очерках геохимии», на основании синтеза всех данных по минералогии этих элементов, ничего не оставляет прибавить при разборе свойства атома этих элементов и их поведения в различных термодинамических зонах земли, сделанных А. Е. Ферсманом (1933—1939).

На основе изучения фактического материала, накопленного минералогией почти за два столетия, мною составлены ряды минералов, характеризующие накопление элемента в разных геофазах. Ряд строится в порядке от магматических к гипергенным сверху вниз, т. е. в том же порядке, что и геофазы на сетке диаграммы. Таким образом, для отдельных элементов получают геохимические сравнимые, гомологические, по моей терминологии, ряды минералов. На сетке против каждого минерала точкой отмечена геофаза его главной кристаллизации. Если таковых несколько, например, для пирита, апатита, сфена, альбита и многих других, минерал соответственно повторяется в ряду: апатит I, апатит II и т. д., где в соответствующих геофазах ставится точка момента их кристаллизации. Все нанесенные точки соединяются плавной кривой, анализируя которую можно проследить геохимическую историю элемента в природных процессах (см. диаграммы). Крутой спад кривой отвечает моментам наибольшего геохимического накопления элемента, пологие участки — геохимически «проходные» для элемента геофазы и, наконец, разрывы — отсутствие элемента в данном ряду геофаз, могущее объясняться или полным выпадением его в более ранние геофазы, или способностью в данных термодинамических условиях давать легко летучие не фиксирующиеся соединения, если только разрывы не являются просто «белыми местами»: нашего незнания того, где и как фиксируется или рассеивается элемент в данных геофазах. Кружками на кривой отмечаются поля наибольшей концентрации данного элемента, указывающие на геофазы промышленных скоплений и одновременно их главную минералогию. В дополнение к основной кривой, характе-

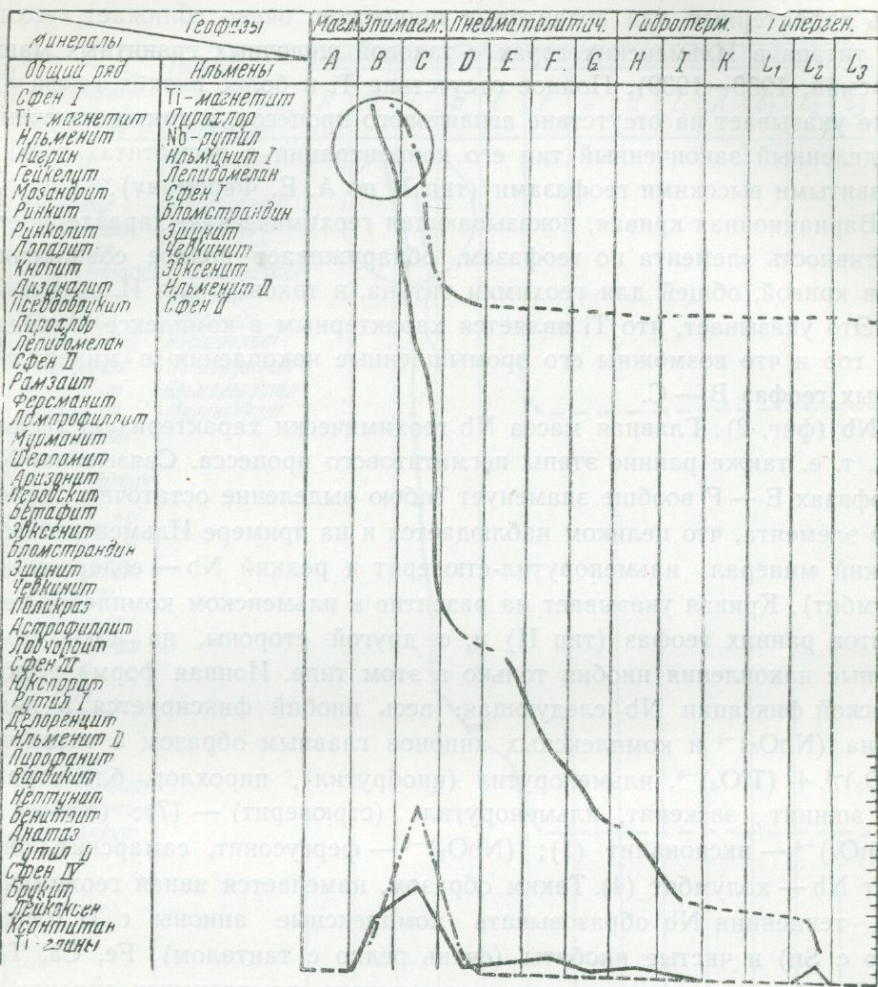
ризующей геохимическую историю элемента, мною предлагается кривая, характеризующая количественное распределение минералов по геофазам. Принимая число всех минералов в построенном ряду за 100% и подсчитывая процентное количество минералов, приходящееся на каждую геофазу, строится кривая, показывающая геохимическую активность элемента в разных геофазах: чем больше минералов, содержащих данный элемент, кристаллизуется в данной геофазе, тем элемент для данной геофазы геохимически активнее.

Анализируя указанным методом отдельные геологические регионы или месторождения на поведение геохимически ведущих элементов и сравнивая полученные для них кривые с общим гомологическим рядом и кривой элемента, можно сделать ряд выводов: о геохимическом характере и типе данного региона или месторождения, о законах концентрации или рассеяния интересующих нас элементов и т. д. Последнее тесно связано с вопросом возможности накопления того или иного элемента в определенных геофазах вплоть до промышленных концентраций. Наконец, такой анализ дает возможность установить развитие преимущественных геофаз в данном регионе или месторождении и сделать выводы о возможном парагенезисе элементов, т. е. предвидеть нахождение ряда определенных минералов или примесей в них определенных элементов на различных стадиях процесса.

В настоящей статье в качестве иллюстрации к выдвигаемым мною принципам я попытаюсь применить предложенный метод для геохимической интерпретации минералов, содержащих так называемые «редкие элементы», в сложном геологическом комплексе Ильменских гор. Для этой цели мною составлено 6 геохимических диаграмм для главных в геохимии Ильменских гор редких элементов: Ti, Nb, Zr, TR (объединяющие группы La — Ce и Y — Er), Th и U. Каждая диаграмма включает в себе два ряда минералов — общий ряд для данного элемента (гомологический) и ряд, определяющий геохимическую историю элемента в данном комплексе; соответственно нанесены две системы кривых, сопоставление и анализ которых позволяет выявить ряд геохимических особенностей Ильменских гор.

Уже список редких элементов комплекса указывает на его геохимическую сложность. Здесь как будто бы выявляется достаточно четкая геохимическая группировка Ti, Nb, Zr, Ce — La и Th, т. е. сочетание элементов, определенно характеризующих агпаитовые процессы щелочных магм (Гольдшмидт, 1938; Ферсман, 1931₂, 1933—1939), характерные для классически изученных примеров Хибинского массива (Куплетский, 1937; Сб. мин. Хиб. и Ловоз. тундр, 1937; Ферсман, 1931₂), Южной Норвегии (Brögger, 1890) и частично нефелин-сиенитовых пегматитовых полей некоторых провинций Онтарио (Adams a. Barlow, 1910; Spence, 1930). Однако довольно постоянное и проявляющееся все шире

геохимическое участие в процессах Ильмен урана и иттрия, установленное мною в 1943 г. в титано-ниобатах и силикатах, поведение циркония, связывающегося в подавляющем большинстве в силикат цирко-



Фиг. 1. Геохимическая диаграмма титана

ния — циркон в начальные геофазы, указывают на геохимический характер, свойственный скорее гранитному ряду процессов.

Ti (фиг. 1). Главная масса Ti геохимически характерна для геофаз B — C, т. е. концентрируется в процессе телекристаллизации остаточного расплава, характеризующего начало первого этапа формирования пегматитовых тел. Анализ формы нахождения Ti в составленном ряду дает следующее: весь титан фиксируется в анионах, образуя преимущественно комплексные ионы $(TiO_4)^{-4}$ — ильменит (1); $(TiO_4)^{-4} + [H](NbO_3)^{-1}$ — ильменорутит (ниобовый рутил), пироклор, блемстран-

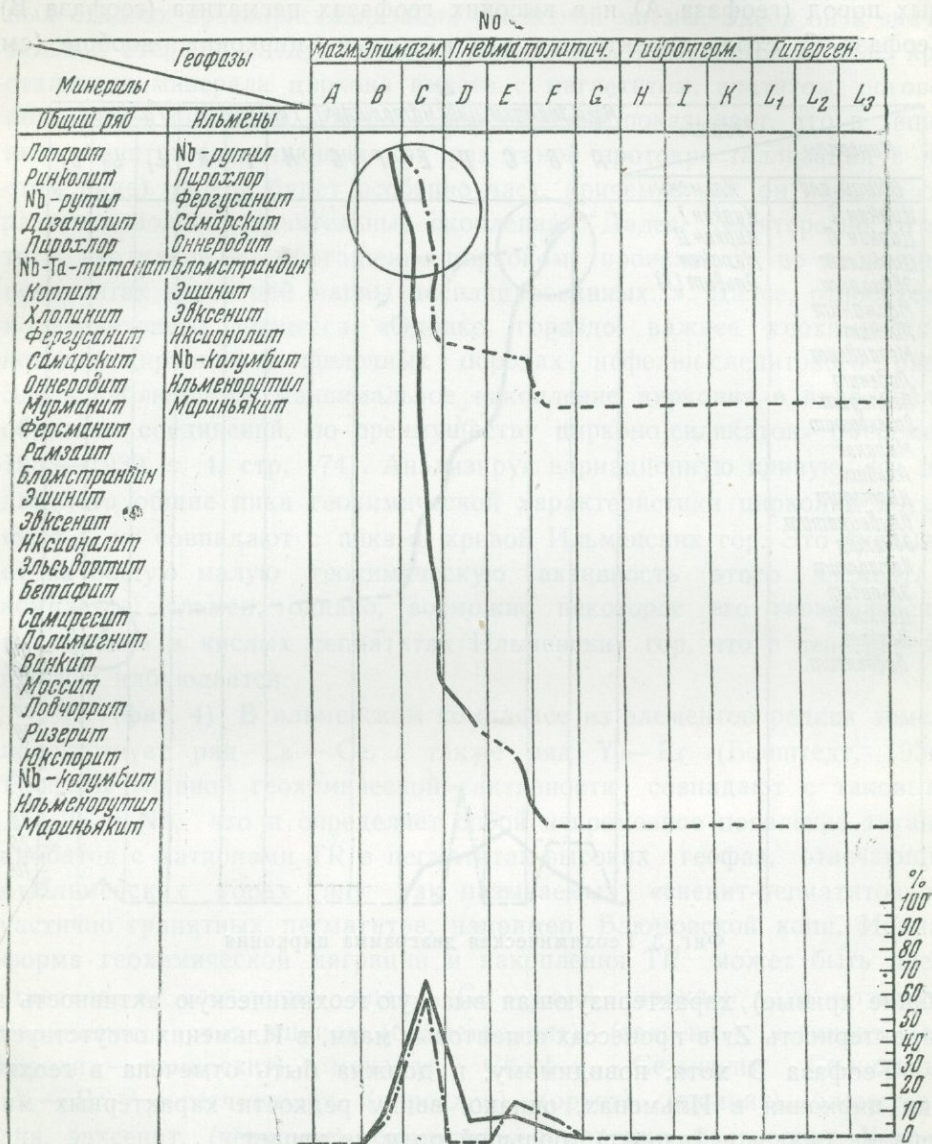
дин, эшинит, эвксенит, (чевкинит?) (7); $(\text{TiO}_4)^{-4} + (\text{SiO}_4)^{-4}$ — сфен, лепидомелан (2). Явная геохимическая тенденция Ti образовывать решетку комплексных ниобо-титанатов ранних геофаз, наряду с полным отсутствием развития комплексных цирконо-титано-силикатных ионов, столь характерных для агпаитовых процессов, очень сближает геохимию титана в Ильменских горах с таковой щелочных гранитных магм (Ферсман, 1933—1939). Полное отсутствие Ti в более низких геофазах также указывает на отсутствие агпаитового процесса, а также на очень определенный законченный тип его концентрации в пегматитах только с развитыми высокими геофазами (тип II по А. Е. Ферсману).

Вариационная кривая, показывающая геохимическую характерность и активность элемента по геофазам, обнаруживает полное совпадение пиков кривой, общей для геохимии титана, и таковых для Ильменских гор. Это указывает, что Ti является характерным в комплексе Ильменских гор и что возможны его промышленные накопления в минералах данных геофаз В — С.

Nb (фиг. 2). Главная масса Nb геохимически характеризует геофазу С, т. е. также ранние этапы пегматитового процесса. Связывание Nb в геофазах Е — F вообще знаменует собою выделение остаточных количеств элемента, что целиком наблюдается и на примере Ильменских гор (редкий минерал ильменорутил-стюверит и редкий Nb — содержащий колумбит). Кривая указывает на развитие в ильменском комплексе пегматитов ранних геофаз (тип II) и, с другой стороны, на возможные крупные накопления ниобия только в этом типе. Ионная форма геохимической фиксации Nb следующая: весь ниобий фиксируется в виде аниона $(\text{NbO}_3)^{-1}$ и комплексных анионов главным образом с титаном: $(\text{NbO}_3)^{-1} + (\text{TiO}_4)^{-4}$, ильменорутил (ниобрутил), пирохлор, блонстрандин, эшинит, эвксенит, ильменорутил (стюверит) — (7); $(\text{NbO}_3)^{-1} + (\text{SnO}_4)^{-4}$ — иксионалит (1); $(\text{NbO}_3)^{-1}$ — фергусонит, самарскит, онеродит Nb — колумбит (4). Таким образом, намечается явная геохимическая тенденция Nb образовывать комплексные анионы с Ti (очень редко с Sn) и чистые ниобаты (очень редко с танталом), Fe, Ca, TR, U и Th. Очень характерно полное отсутствие комплексных анионов С $(\text{SiO}_4)^{-4} + (\text{TiO}_4)^{-4}$, дающих весьма отчетливый для агпаитового процесса ряд ниобо-титано-силикатов. Анализ кривой Nb дает, таким образом, картину, очень напоминающую геохимию Nb в гранитных пегматитах, т. е. фиксацию в геофазах С совместно с Ti, Fe, Mn, Th, U и TR (Ферсман, 1933—1939; Н. Bjorlykke, 1937) и остаточную фиксацию в Е — F. Отличием является только обязательное, по А. Е. Ферсману, превалирование в гранитных пегматитах Ta над Nb. Последнее, быть может, справедливо только для гранитного процесса «чистой линии», а для щелочных гранитов не обязательно (например Южная Норвегия; Bjorlykke, 1937); кроме того, специальных работ в отношении Ta

в ильменском комплексе не проводилось, но все же наличие его установлено в самарските, колумбите, иксинолите и др.

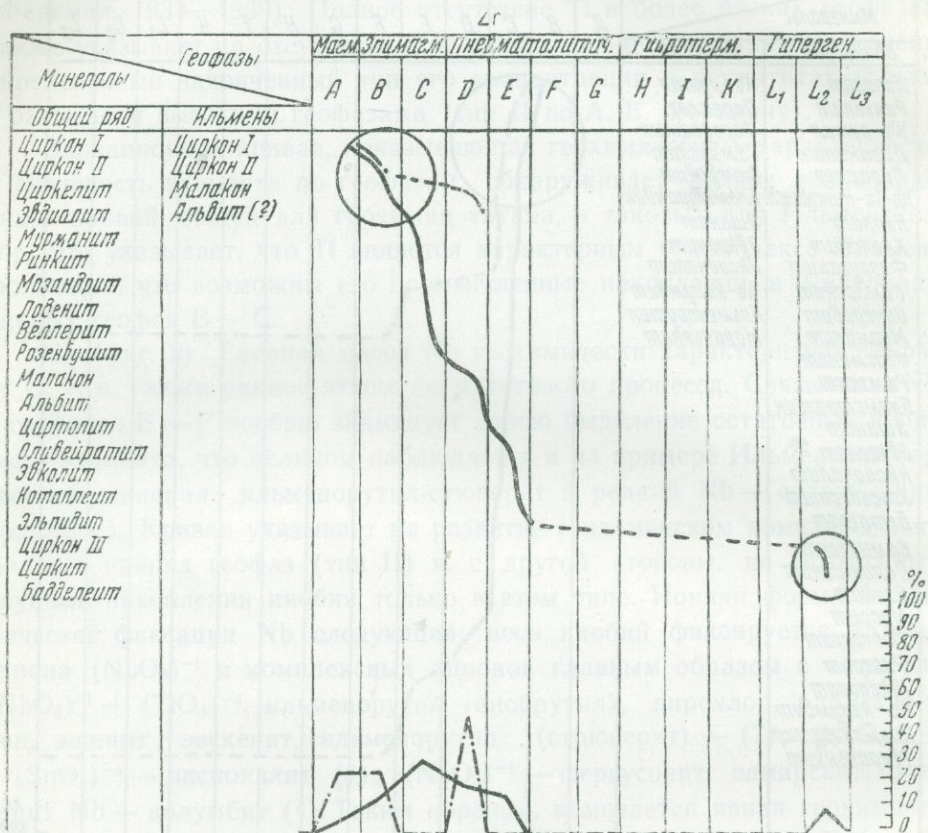
Анализ вариационной кривой по геофазам для Ильмен показывает полное совпадение ее пиков с таковыми же на общей кривой гео-



Фиг. 2. Геохимическая диаграмма ниобия

химии ниобия. Это подчеркивает исключительную геохимическую характерность ниобия для ильменского комплекса, его высокую геохимическую активность в геофазе В—С и полную возможность крупного геохимического накопления этого элемента в данных геофазах.

Zr (фиг. 3). Геохимия циркония в ильменском комплексе очень проста, но при согласовании с общегеологическими наблюдениями выявляется двойственное поведение циркония в жилах Ильменских гор. Главная масса циркония фиксируется в виде обычного циркона горных пород (геофаза А) и в высоких геофазах пегматита (геофаза В). Геофаза С, столь характерная для геохимии циркония вообще (см.



Фиг. 3. Геохимическая диаграмма циркония

общие кривые), характеризующая высокую геохимическую активность и характерность Zr в процессах агапитовых магм, в Ильменах отсутствует.

Геофаза D хотя, повидимому, и должна быть отмечена в геохимии циркония в Ильменах, однако, ввиду редкости характерных минералов (малакон, альвит), большой роли не играет.

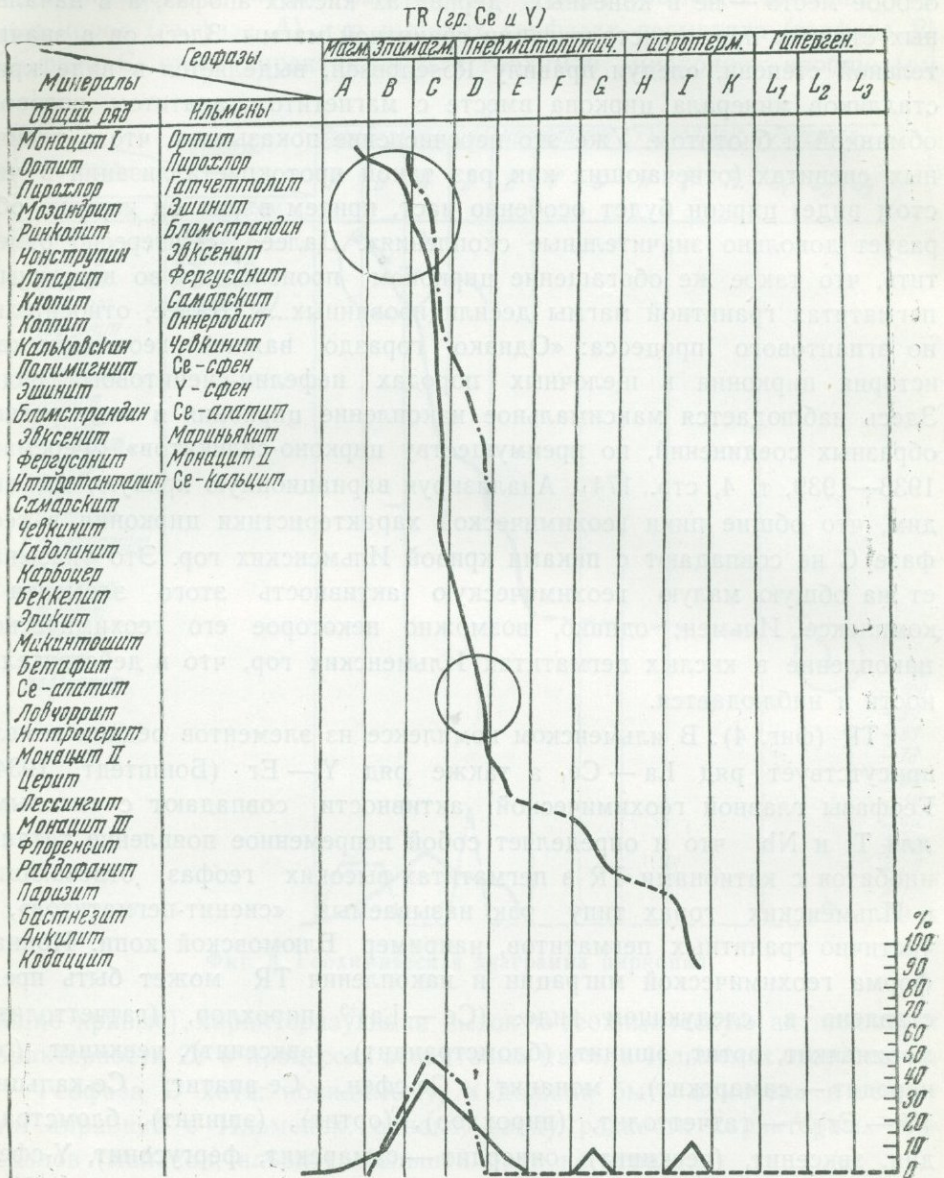
Цирконий в виде катиона Zr^{+4} образует минерал циркон, который накапливается в фазе протокристаллизации в сиенитовых пегматитах с развитием высоких геофаз. Остаточная кристаллизация в фазе D с образованием комплексов с Th, Ce, H_2O и др. (малакон и альвит), как указано выше, мало характерна. Геохимическая форма накопления Zr в Ильменских горах таким образом характерна для гранитных или

щелочных грано-сиенитовых магм. А. Е. Ферсман, в соответствии с Е. Е. Костылевой (Ферсман, 1933—1939; Костылева, 1939), прямо пишет: «Но в них (кислых дериватах,— Г. Б.) он занимает совершенно особое место — не в конечных дериватах кислых апофаз, а в начальных стадиях протокристаллизации гранитной магмы. Здесь он в значительной степени, следуя правилу Rosenbusch, выделяется в виде кристалликов минерала циркона вместе с магнетитом, апатитом, роговой обманкой и биотитом. Уже это перечисление показывает, что в типичных сиенитах (отвечающих как раз такой протокристаллизации в чистом виде) циркон будет особенно част, причем в них он нередко образует довольно значительные скопления». Далее: «Интересно отметить, что такое же обогащение цирконом происходит во вторичных пегматитах гранитной магмы десилицированных...». Далее, относительно агпаитового процесса: «Однако гораздо важнее геохимическая история циркония в щелочных породах нефелин-сиенитового ряда. Здесь наблюдается максимальное накопление циркония в виде разнообразных соединений, по преимуществу цирконо-силикатов» (Ферсман, 1933—1939, т. 4, стр. 174). Анализируя вариационную кривую, мы видим, что общие пики геохимической характеристики циркония в геофазе С не совпадают с пиками кривой Ильменских гор. Это указывает на общую малую геохимическую активность этого элемента в комплексе Ильмен; однако, возможно некоторое его геохимическое накопление в кислых пегматитах Ильменских гор, что в действительности и наблюдается.

TR (фиг. 4). В ильменском комплексе из элементов редких земель присутствует ряд La—Ce, а также ряд Y—Er (Бонштедт, 1934). Геофазы главной геохимической активности совпадают с таковыми для Ti и Nb, что и определяет собой неперенное появление титано-ниобатов с катионами TR в пегматитах высоких геофаз, отвечающих в Ильменских горах типу так называемых «сиенит-пегматитов», и частично гранитных пегматитов, например Блюмовской копи. Ионная форма геохимической миграции и накопления TR может быть представлена в следующем виде: (Ce—La)⁺³ пирохлор, (гачеттолит), мариньякит, ортит, эшинит (бломстрандит), (эвксенит), чевкинит (оннердит—самарскит), монацит, Се-сфен, Се-апатит, Се-кальцит. (Y—Er)⁺³ — гачеттолит, (пирохлор), (ортит), (эшинит), бломстрандин, эвксенит, (чевкинит), оннердит—самарскит, фергусонит, Y-сфен.

Таким образом, во всех известных минеральных комплексах Ильмен—TR образуют только положительный трехвалентный ион. Для Се в большинстве соединений очень характерна геохимическая связь с кальцием, например пирохлор, и особенно в виде установленных в последнее время эндокриптных примесей в решетках кальцита, апатита и сфена (Крыжановский и Гинзбург, 1940; Титов, 1940, Ферс-

ман, 1933—1939). Этот процесс, как указывает А. Е. Ферсман (1933—1939), связан с избыточным количеством ионов Ca^{+2} и идет с энергетическим выигрышем в структуре решетки.



Фиг. 4. Геохимическая диаграмма элементов группы церия-иттрия

Геохимически в этом процессе должна была бы наблюдаться соответствующая компенсация в анионной группе кальцита присоединением F^{-1} , т. е. образование минералов группы паризита и бастнези-

та, найденных в Кыштымском округе (Зильберминц, 1930). Однако таковые в Ильменских горах еще не обнаружены. Мне кажется, что нахождение их предопределяется всей геохимической обстановкой процесса (наличие F совершенно несомненно, так как широко образуется фтор-апатит), и эти минералы в указанных кальцитовых комплексах должны быть найдены. В этих же зонах, богатых титаном (ильменит-кальцитовые пегматиты), мне кажется, имеются все геохимические основания ожидать появления ряда кнопита, т. е. получения замещений $\text{Ca}^{+2} - \text{Ca}^{+2} + \text{Ti}^{+4}$ (перовскитовой молекулы) на $\text{Ca}^{+2} - \text{Ce}^{+3} [+ \text{Nb}^{+5}$ (кнопитовую).

Сопоставление главных геофаз геохимической активности Ti и Nb (см. диаграммы) и явное богатство процесса кальцием в смежной геофазе D (Ce-кальцит) заставляет считать этот процесс для ильменит-кальцитовых пегматитов вполне вероятным (контактный тип?).

Количество исключительно Ce-содержащих минералов по отношению к Ce — Y (5) и Y — Ce (5) весьма незначительно. Эта особенность, наряду с отсутствием иона Ce^{+4} , характерного для агпаитового процесса, сближает геохимическую миграцию TR в ильменском комплексе с характерной для пегматитовых геофаз гранитной магмы (Гольдшмидт, 1938; Ферсман, 1933—1939).

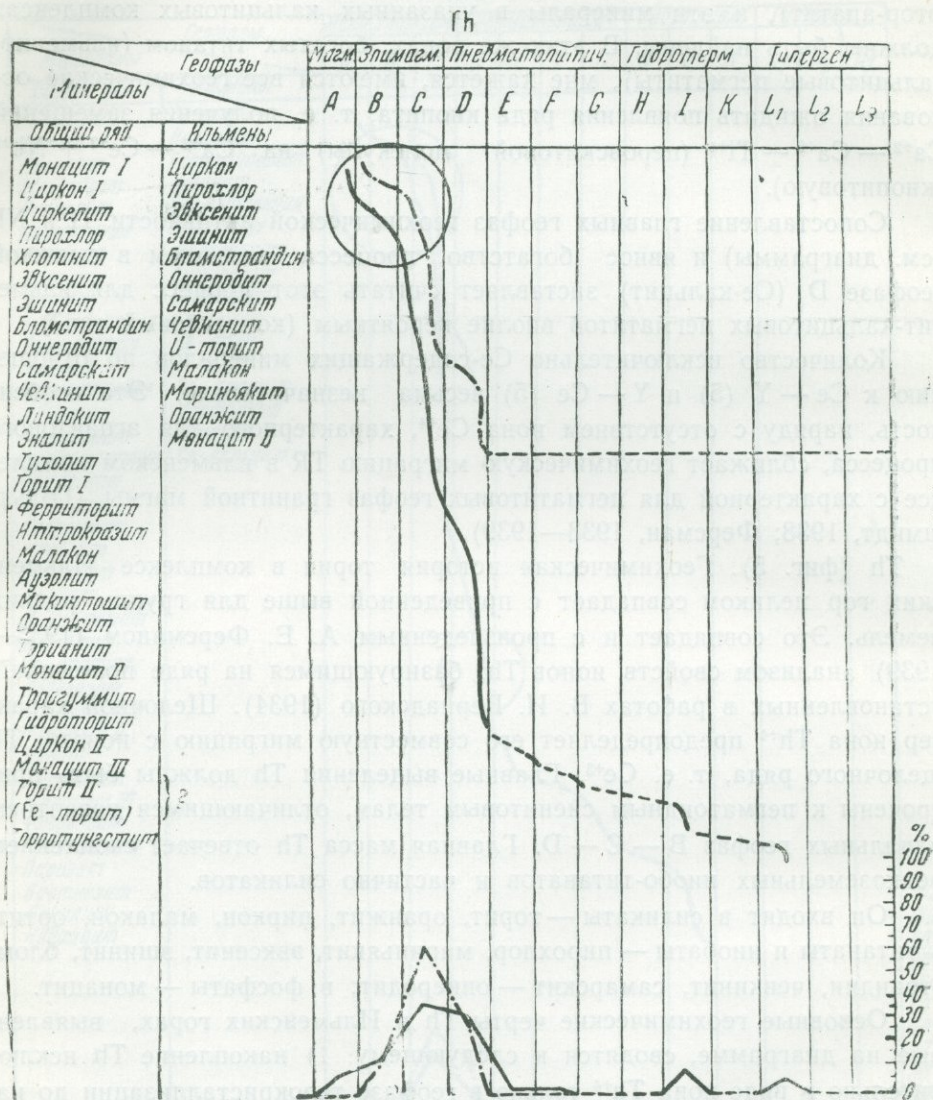
Th (фиг. 5). Геохимическая история тория в комплексе Ильменских гор целиком совпадает с приведенной выше для группы редких земель. Это совпадает и с произведенным А. Е. Ферсманом (1933—1939) анализом свойств ионов Th, базирующимся на ряде положений, установленных в работах В. И. Вернадского (1934). Щелочной характер иона Th^{+4} предопределяет его совместную миграцию с ионами TR щелочного ряда, т. е. Ce^{+3} . Главные выделения Th должны быть приурочены к пегматоидным сиенитовым телам, отличающимся развитием начальных геофаз B — C — D. Главная масса Th отвечает скоплением редкоземельных ниобо-титанатов и частично силикатов.

Он входит в силикаты — торит, оранжит, циркон, малакон, ортит; в титанаты и ниобаты — пирохлор, мариньякит, эвксенит, эшинит, блонстрандин, чевкинит, самарскит — оннеродит; в фосфаты — монацит.

Основные геохимические черты Th в Ильменских горах, выявленные на диаграмме, сводятся к следующему: 1) накопление Th исключительно в виде иона Th^{+4} только в геофазе телокристаллизации до начала пневматолита (B и главное C — D); никаких следов $(\text{ThO}_4)^{-4}$ в комплексах с $(\text{SiO}_4)^{-4} + (\text{ZrO}_4)^{-4}$, что так характерно для агпаитовых магм (стинструпин, тритомит и др.), в ильменском комплексе нет; 2) характерно накопление в титано-ниобатах и силикатах совместно с TR, но не исключительно с Ce и всегда с тем или иным количеством урана; 3) геологически наблюдается преимущественная приуроченность к сиенитовым пегматитам с развитой минерализацией высоких геофаз.

Эти основные черты геохимии Th в Ильменских горах заставляют считать его также связанным с процессами кислой магмы (Вернадский, 1934).

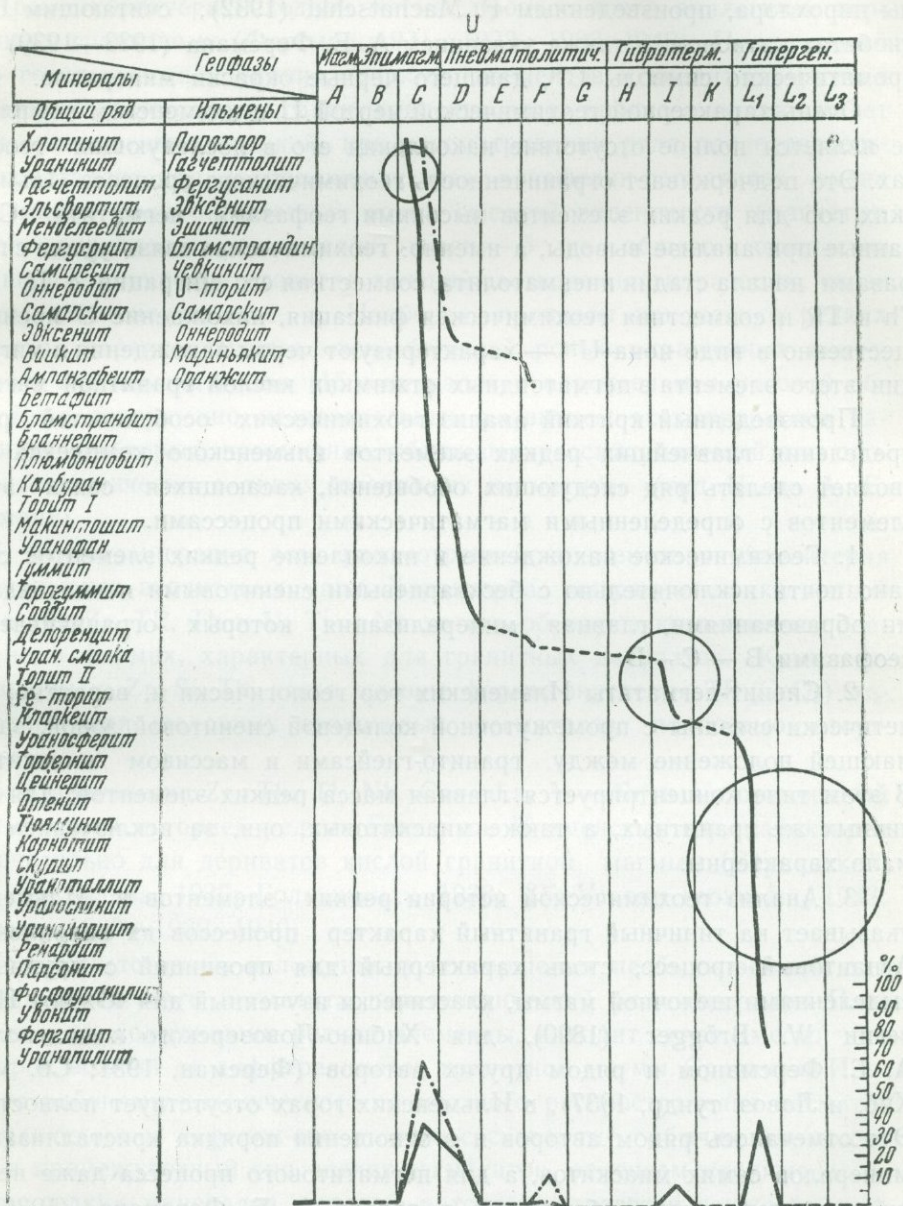
U (фиг. 6). До последнего времени уран как элемент геохимически



Фиг. 5. Геохимическая диаграмма тория

характерный для определенных геофаз ильменского процесса не привлекал к себе внимания, и в общем считалось, что эта провинция характеризуется почти полным отсутствием урана (так же как и иттрия) и явным преобладанием тория и церия. Однако просмотр анализов различных редкоземельных минералов у старых авторов (Хрущев,

1894; Черник, 1921, 1929; Doelter, 1918—1929) и произведенные мною качественные определения урана при работе над некоторыми неизученными минералами показывают постоянное и иногда существенное уча-



Фиг. 6. Геохимическая диаграмма урана

стие урана в геохимическом процессе Ильменских гор. Почти во всех случаях U присутствует в тех же минералах, что и Th, и таким образом обогащает собою тип сиенитовых пегматитов высоких геофаз. Ана-

лиз формы нахождения урана показывает, что он, повидимому, мигрирует вместе с торием, т. е. входит в катионную группу в виде U^{+4} . Это подтверждается также кристаллохимическим анализом минералов группы пирохлора, произведенным Ф. Machatschki (1932), считающим U в ниобатах катионом, а также указанием А. Е. Ферсмана (1933—1939) на хроматические символы U^{+4} , дающего черные окраски минералов.

Очень характерной геохимической чертой U в ильменском комплексе является полное отсутствие накопления его в последующих геофазах. Это подчеркивает ограниченность геохимического процесса Ильменских гор для редких элементов высокими геофазами пегматита. Сделанные при анализе выводы, а именно: геохимическая связь урана с геофазами начала стадии пневматолита, совместная его миграция с Ti, Nb, Th и TR и совместная геохимическая фиксация, нахождение U преимущественно в виде иона U^{+4} — характеризуют черты нахождения и миграции этого элемента в пегматоидных отжимках кислой гранитной магмы.

Произведенный краткий анализ геохимических особенностей распределения главнейших редких элементов ильменского комплекса позволяет сделать ряд следующих обобщений, касающихся связи этих элементов с определенными магматическими процессами.

1. Геохимическое нахождение и накопление редких элементов связано почти исключительно с бескварцевыми сиенитовыми пегматоидными образованиями, главная минерализация которых ограничивается геофазами В — С — D.

2. Сиенит-пегматиты Ильменских гор геологически и, вероятно, генетически связаны с промежуточной кольцевой сиенитовой зоной, занимающей положение между гранито-гнейсами и массивом миаскитов. В этом типе концентрируется главная масса редких элементов; для типичных же гранитных, а также миаскитовых, они, за исключением Ti, мало характерны.

3. Анализ геохимической истории редких элементов в Ильменах указывает на типичный гранитный характер процессов их накопления. Агпайтовый процесс, столь характерный для провинций с крупными выделениями щелочной магмы, классически изученный для Южной Норвегии W. Brögger (1890), для Хибино-Ловозерского комплекса — А. Е. Ферсманом и рядом других авторов (Ферсман, 1931; Сб. мин. Хиб. и Ловоз. тундр, 1937), в Ильменских горах отсутствует полностью. Это отмечалось рядом авторов и в отношении порядка кристаллизации минералов самих миаскитов, а для пегматитового процесса даже нефелиновых пегматитов, обосновано в работе А. Е. Ферсмана (1936) и А. А. Козаковой (1936). Геохимический анализ этого процесса, названного «миаскитовым», в отношении нефелин-полевошпатовых пегматитов приводит А. Е. Ферсмана к следующим выводам: магма богата щелочами, но коэффициент агпайтности около 1 и с этим связан нормальный гранитный порядок кристаллизации. Последовательность кристал-

лизации (и дифференциации) следует понижению энергии решеток, величине вэков главнейших ионов и соответственно уменьшению удельного веса, растворимости и т. д.

Кроме характера исходной магмы, процесс почти аналогичен нормальному гранитному (Ферсман, 1931, 1933—1939, 1940). Прделанный мною геохимический анализ редких элементов в сиенит-пегматитах также приближается к описанию «миаскитового» процесса, однако имеет и ряд существенных отличий: при рассматривании ряда последовательной кристаллизации и наложения фаз в нефелин-пегматитах видна очень малая роль окрашенных ионов высокой валентности (магнетит, циркон, пироксид, лепидомелан, сфен — 5 из общего количества 21 минерал) и широкое развитие явлений растворения, гидратации, связи летучих компонентов и т. д. Наоборот, процессы накопления редких элементов характеризуются очень большой ролью окрашенных ионов, главным образом катионов (15 минералов с пироксеном и роговой обманкой) и совершенно незначительным развитием всех процессов наложения. Эти черты, несомненно, сближают рассматриваемый тип процесса геохимически с типом гранитных пегматитов (тип II, по А. Е. Ферсману).

4. Форма миграции всех рассмотренных элементов не характерна для щелочных агпаитовых магм. Характерна миграция в катионной форме для Zr, TR, Th и U; Ti и Nb хотя и образуют комплексные анионы, но в формах, характерных для гранитных дериватов. Комплексные анионы с Zr, Si, Th, как и высшие формы окисления TR (CeO_2), характерные для щелочных агпаитовых пегматитов, полностью отсутствуют.

5. Парагенезис Zr, Th, Ti, Nb, Ce — La, Y — Er и U, отмеченный геохимической историей редких элементов Ильменских гор, характерен исключительно для дериватов кислой гранитной магмы (Вернадский, 1934; Костылева, 1939; Гольдшмидт, 1938; Сб. Успехи геохимии, 1933; Ферсман, 1933—1939, 1940).

6. Соответственно изложенному, совершенно необыкновенный для нефелин-сиенитового пегматита парагенетический ряд минералов Ильменских гор, содержащих редкие элементы, находит свое место, как ряд, производный от дифференциатов гранитной магмы. Сравнивая Ильмены с районами классического совместного распространения пегматитов гранитного и нефелин-сиенитового состава, где обычно мы встречаем и промежуточный тип сиенит-пегматитов, отмечаем сходные ассоциации редких минералов, которые авторами относятся также за счет дериватов гранитной магмы. Прежде всего это классически изученный W. Brögger'ом (Ферсман, 1940; Brogger, 1890) и позднее Н. Bjorlykke (1937) тип Южной Норвегии, где первый прямо противопоставляет две таблицы минералов — пегматитов гранитной магмы и пегматитов нефелин-сиенитовой. В первой таблице мы находим ортит, циркон (ма-

лаконе, альвита), торит, ураноторит, ильменит, иттротитанит, чевкинит, фергусонит, самарскит, колумбит, эвксенит, оннеродит, эшинит, монацит, пирохлор (?); во второй — только пирохлор, циркон и торит, но зато широкое развитие цирконо-титано-силикатов, совершенно отсутствующих в сиенит-пегматитах и в нефелиновых пегматитах Ильменских гор. В Haliburton-Bancroft и др. провинциях Онтарио, где взаимоотношения гранитных, сиенитовых и нефелин-сиенитовых пегматитов с фактической стороны описаны Е. Adams и А. Barlow (1910), авторы также тесно связывают сиенитовые зоны с дифференциацией гранитной магмы. Н. Spence (1930) в обзорной сводке минерализации пегматитов Онтарио, также тесно связывает гранитные и сиенитовые пегматиты, а среди типоморфных минералов присутствуют: циркон, лепидомелан, ортит, Се-апатит, эльсвортит, эвксенит, магнетит (мартит), молибденит, колумбит, фергусонит, гатчеттолит, монацит, самарскит, кальцио-самарскит и др., т. е. парагенетические аналоги Ильмен. Интересно, что этими же авторами отмечается постоянное присутствие кальцита в миаролах пегматитовых жил, причем Е. Adams и А. Barlow считают его переработанным магмой избыточным ассимилированным известняком. Они очень напоминают таковые же образования Лохматой и Фирсовой гор, которые геохимически в отношении миграции и распределения редких элементов очень напоминают своеобразные процессы контактового скрещения (Ферсман, 1933—1939, 1940).

Наоборот, если взять классическую агапитовую провинцию Хибин (Куплетский, 1937; Сб. Мин. Хиб. и Ловоз. тундр, 1937; Ферсман, 1931², 1933—1939), то геохимическая история тех же редких элементов и соответственно парагенетический ряд минералов не имеют ничего общего с ильменскими.

Очень интересным дополнительным генетическим обстоятельством является присутствие в ряде жил сиенит-пегматитов корунда (копь 28, 29 и район Малого Ильменя), типичного минерала процессов десиликации, отмечаемого, между прочим, для аналогичного процесса в жилах Онтарио (Adams и Barlow, 1910; Spence, 1930).

7. Не входя в дискуссионные вопросы о процессах образования щелочного комплекса Ильменских гор и его взаимоотношения с гранитами, отметим только, что существуют две противоположные точки зрения. Одна, высказанная неоднократно Д. С. Белянкиным (Белякин, 1915, 1926, 1929, 1940; Куплетский, 1937), Е. А. Кузнецовым и вновь в весьма категорической форме Н. Н. Смирновым (1940) сводится к признанию образования щелочного комплекса Ильмен за счет последовательной десиликации и в связи с этим обогащения щелочами гранитной интрузии, дающей в последовательности ряд: гранит — кварцевый сиенит — сиенит — миаскит. Вторая диаметрально противоположная, высказанная и обоснованная в работах А. Н. Заварицкого (1924, 1926,

1927, 1939) сводится к признанию процессов силификации щелочной магмы за счет инъекции и взаимодействия ее с кислыми гнейсогранитами; в последовательности устанавливается ряд: нефелиновые сиениты — сиениты — кварцевые сиениты.

Изложенные мною выше факты, вытекающие из геохимического анализа некоторых редких элементов ильменского комплекса, заставляют меня связывать группу сиенит — пегматитов с типичными процессами гранитной магмы. Здесь же отмечу, что указываемое А. Н. Заварицким (1939) полное сходство минерального выполнения жил с минеральным составом самих сиенитов, позволяет считать их за генетически единое образование.

Таким образом, геохимическое накопление группы редких элементов в ильменском комплексе, приуроченное к начальным геофазам, я считаю наиболее вероятным в сиенит-пегматитах, связанных с сиенитовой зоной, а также в синтетических производных своеобразных «пегматитах скрещения», обогащенных кальцием, типа кальцитово-ильменитовых пегматитов А. А. Козаковой (1936), распространенных в крайних частях сиенитовой зоны гор Лохматой и Фирсовой.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Сумин Н. Г. Путеводитель по музею, Изд. Акад. Наук СССР, 1939.
- Белянкин Д. С. Петрографическая карта Ильменских гор. Тр. Радиев. экспед. Акад. Наук, 1915, вып. 3.
- Белянкин Д. С. К интерпретации ильменского петрографического комплекса. Геол. вестн., 1926, 5, № 1—3.
- Белянкин Д. С. Еще об ильменском петрографическом комплексе. Геол. вестн., 1929, 7, № 1—3.
- Белянкин Д. С. К вопросу о петрографическом значении контактных явлений. Тр. XVII Международн. геол. конгр., 1940, т. 5.
- Бонштедт Э. М. Титанит. Минералогия Союза, сер. А, вып. 3. Изд. Акад. Наук, 1934.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. ОНТИ, 1934.
- Гольдшмидт В. М. Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1938.
- Заварицкий А. Н. Главные черты в развитии вулканического цикла на Урале. Изв. Геол. ком., 1924, 43, № 3.
- Заварицкий А. Н. О роли изверженных пород в строении ильменского петрографического комплекса. Геол. вестн., 1926/1927, 5, вып. 4—5.
- Заварицкий А. Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. Изд. Гл. упр. по заповед., М., 1939.
- Зильберминц В. А. О некоторых минералах с Ильменских гор. Тр. СПб. общ. ест., 1912, 35, вып. 5.
- Зильберминц В. А. Кузнецов Е. А. и др. Редкоземельные минералы Кыштынской дачи. Тр. Инст. прикл. мин., 1930, вып. 44.
- Козакова А. А. К минералогии эеолито-полевошпатовых пегматитов. Тр. Ильменского заповедника, 1936, вып. 5.
- Костылева Е. Е. Геохимия циркония в СССР. Изд. Акад. Наук, 1939.

- Костылева Е. Е., Владимиров М. Е. Циркон. Минералогия Союза, сер. А. Изд. Акад. Наук, 1934.
- Крыжановский В. И., Гинзбург А. И. Некоторые новые данные к минералогии г. Лохматой в Ильменских горах. Тр. Ильменск. гос. заповедн., 1940, вып. 2.
- Крыжановский В. И., Ревуцкая Е. Д. Список минеральных копей. Тр. Радиев. экспед. Акад. Наук, 1915, 3.
- Куплетский Б. М. Формация нефелиновых сиенитов СССР. Изд. Акад. Наук, 1937.
- Пантелеев П. Г. К проблеме ниобия и тантала. Разв. недр, 1936, № 11.
- Пантелеев П. Г. К вопросу о Ti-Nb-Ta в щелочном комплексе Ильменских гор на Урале. Изв. Акад. Наук, 1938.
- Сб. Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд. Акад. Наук, 1937.
- Сб. Успехи геохимии. ОНТИ, 1933, вып. 1.
- Смирнов Н. Н. Сиениты восточных предгорий южной части Ильменского хребта. Тр. Ильменск. гос. заповеди., 1940, вып. 2.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений, ОНТИ, 1936.
- Титов А. Г. Опыт минералогии Ильменских гор. Златоуст, 1928.
- Титов А. Г. Апатиты некоторых копей Ильменских гор на Южном Урале. Тр. Ильменск. гос. заповедн., 1940, вып. 2.
- Ферсман А. Е. 1. О новой закономерности состава гранитных пегматитов. Доклады Акад. Наук, сер. А, 1931.
- Ферсман А. Е. 2. Геохимическая диаграмма Хибинских тундр. Доклады Акад. Наук, сер. А, 1931.
- Ферсман А. Е. Геоэнергетический анализ миаскитовых пегматитов. Тр. Ильменск. гос. заповедн., 1936, вып. 5.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Изд. Акад. Наук, 1939.
- Ферсман А. Е. Геохимия, ОНТИ, Л., 1933—1939, тт. 1, 2, 3, 4.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Изд. Акад. Наук, 1940, т. 1.
- Хрущов К. Д. Об анализах самарскита, пирохлора и др. Зап. Мин. общ., 1894 сер. 2, вып. 1.
- Черник Г. П. Химический состав уральской разновидности фергузонита. Изв. Акад. Наук, 1921, сер. 6, 15.
- Черник Г. П. Результаты анализа минералов эцинитовой семьи и т. д. Журн. Рос. физ.-хим. общ., 1929, 61, № 5.
- Adams F. D. a. Barlow A. E. Geology of the Haliburton and Bancroft Areas. Mem. Dep. Mine Canada, 1910, N 6.
- Bjorlykke H. The granit pegmatites of southern Norway. Amer. Min., 1937, 22, N 4.
- Brögger W. C. Die mineral. der Syenitpegm. der Südnorweg. Zg., f. Kryst. Min., 1890, 14.
- Brögger W. C. Mineral Südnorweg. Granitpegm., 1906, 98, № 6.
- Doelter C. Handbuch d. Mineralchemie, Leipzig, 1918—1929, B. 3, Abt. 1, u. B. 4, Abt. 2.
- Emmons W. H. The enrichment of ore deposits Bull. U. S. Geol.: Surv., 1917, 625 (русс. перевод ОНТИ, 1935).
- Machatschki F. Die Pyrochlor-Romeit-Gruppe. Chem. d. Erde, 1932, 7.
- Spence H. S. Pegmatite minerals of Ontario and Quebec. Amer. Min., 1930, 15. N 9—10.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

С. А. Боровик

Спектральный анализ, или спектро-химический анализ, как его чаще называют в последнее время, оказывает очень большую помощь при изучении минерального сырья. Он выполняет ту же задачу, что и обычный химический анализ, но в целом ряде случаев, где химический анализ не может дать ответа, спектральный анализ решает легко и однозначно вопрос о присутствии искомого элемента. Качественный спектральный анализ имеет то очень большое преимущество перед химическим, что сразу дает определение на очень большое число элементов. Из 90 известных в настоящее время элементов 69 определяются обычно этим методом. Линии этих элементов могут одновременно наблюдаться в спектре дуги или искры, содержащей пары этих элементов. Остальные 21 тоже могут быть определены по линиям их спектра, но требуют специальных, большей частью довольно сложных приемов, поэтому к спектральному анализу на эти элементы прибегают сравнительно редко; в числе этих 21 входят следующие элементы (в порядке алфавита): А (18), Ас (89), Вг (35), Сl (17), F (9), Н (1), Не (2), I (53), Кг (36), N (7), Ne (10), О (8); Pa (91); Ra (88); Rn (86), S (16), Se (34), U (92), Хе (54).

Количественный спектральный анализ минералов и руд долгое время считался невозможным, но постепенное усовершенствование приборов и приемов помогли решить и эту задачу.

Однако разработку методов количественного и качественного спектрального анализа и в настоящее время нельзя считать законченной, поэтому целесообразно рассмотреть постепенное развитие спектро-химического анализа в хронологическом порядке, останавливаясь более подробно на тех работах, которые представляют интерес и в настоящее время.

Обычно принято считать началом спектрального анализа работы Кирхгофа и Бунзена (Kirchhoff u. Bunsen, 1860), но на самом деле еще значительно раньше делались наблюдения спектров некоторых элементов и решались задачи, входящие в сферу спектрального анализа. Так, в 1817 г., Фраунгоффер приспособил теодолит к наблюдениям спектра и обнаружил, что желтая линия натрия является двойной; он дал воспроизведение солнечного спектра и классификацию темных линий, которые впоследствии получили название фраунгофферовых (Fraunhofer, 1817).

Тальбот (Talbot, 1829) наблюдал линии натрия, калия и стронция,

вводя соответствующие соли в спиртовое пламя; позже (1834) он сделал сообщение о спектре лития. В этой же работе Тальбот указывает на возможность заметить присутствие того или другого элемента в исследуемом материале, наблюдая линии его спектра. Эти публикации Тальбота дают основание считать его изобретателем спектро-химического анализа.

Кварцевый спектрограф, который в настоящее время имеет такое большое значение при анализе минерального сырья, впервые был сконструирован Круксом (Crookes, 1856). Этот прибор отличался от современных спектрографов тем, что он был расположен в вертикальной плоскости.

В 1860 Кирхгофом и Бунзенем (Kirchhoff и. Bunsen) при содействии мастера-оптика Штейнгеля был сконструирован прибор для наблюдения спектра, снабженный шкалой; шкала была нанесена в произвольных делениях, но позволяла точно фиксировать положение линий. Этот прибор в течение полувека обслуживал исследователей, занимавшихся спектральным анализом, и с ним связаны замечательные открытия новых элементов.

В 1860 г. Кирхгофом и Бунзенем открыты в рапе Дюркгелмского озера цезий и рубидий. В 1862 г. Крукс открыл таллий в отходах сернокислотного производства.

В 1864 г. Рейх и Рихтер открыли индий в цинковых обманках. В 1862 г. Локиером были обнаружены в спектре солнечных протуберанцев линии нового элемента, который значительно позже был обнаружен Рамзеем в минерале клевете и назван гелием. Наконец, в 1875 г. Лекок-де-Буабодран открыл галлий. Таким образом, открытые при помощи спектрального анализа элементы составляют $\frac{1}{13}$ числа известных в то время элементов и $\frac{1}{15}$ числа элементов, известных в настоящее время.

Сами названия этих элементов являются вечными памятниками спектрального анализа. Названия этим элементам были даны: рубидию по красным линиям его спектра, цезию (небесный) по голубой, таллию (зеленый — цвет свежей травы), индию по его характерной индиго-синей линии.

После этих блестящих достижений спектрального анализа наступил промежуток затишья, и только в 1894 г. положено начало работам Грамона (Gramont), который значительно подвинул разработку приемов спектрального анализа минералов и руд. Он составил таблицу так называемых «последних линий»; это линии, которые при постепенном уменьшении концентраций элемента удерживаются дольше всего и исчезают последними; они являются наиболее чувствительными. Список последних линий неоднократно пополнялся различными авторами; очень хороший список имеется в таблицах Гаррисона (Harrison, 1939).

В этом списке, кроме длины волн, даны потенциалы возбуждения, а также интенсивности линий в дуге и искре.

Постепенное исчезновение линий при уменьшении концентрации определяемого элемента было использовано для количественного спектрального анализа. Грамон, Гартли, Леонард и Поллок составляли таблицы концентраций, по которым можно было оценивать концентрацию данного элемента в анализируемой пробе.

Метод последних линий давал возможность оценивать только порядок величины концентрации, который требует соблюдения целого ряда условий. Следующим шагом по пути усовершенствования количественного спектрального анализа является разработка метода спектров сравнения. Сущность этого метода состоит в том, что на одной и той же пластинке в возможно идентичных условиях снимаются спектры образцов и стандартных смесей; сравнивая яркость линий определяемого элемента в спектре пробы и стандартов можно оценить искомую концентрацию с точностью до $1/4$ порядка.

В первых работах Гольдшмидта (Goldschmidt, 1931) применялась эта методика для количественного определения скандия-галлия.

Лундегорд (Lundegardh, 1929) применил фотометрирование линий и получил этим методом более точные результаты; в качестве источника света он пользовался ацетилено-воздушным пламенем и вводил анализируемый материал в виде раствора при помощи распылителя. В случае дуги возможно было бы использовать измерение абсолютных интенсивностей для точного количественного спектрального анализа, если бы удалось стабилизировать процесс сжигания пробы в дуге. Но пока еще это не достигнуто.

Пройдя эти предварительные этапы, количественный эмиссионный спектральный анализ минерального сырья в настоящее время основывается на наличии связи между интенсивностью линий каждого элемента в пробе и концентрацией его атомов в пламени вольтовой дуги. Чтобы избежать ошибок, связанных с неустойчивостью режима вольтовой дуги, разницей в скорости испарения пробы, невозможно получить полную идентичность процессов обработки фотопластины, измерение абсолютной интенсивности заменяют измерением относительной интенсивности линий анализируемого элемента и линий элемента сравнения. Чтобы получить такие линии, в пробы и в стандарты вводится определенная навеска элемента, который не содержится в пробе. Тогда изменение скорости испарения пробы, колебания в экспозиции будут действовать одинаково на обе линии и не окажут влияния на их относительную интенсивность.

Чтобы избежать влияния колебаний в режиме источника, подбирают линию анализируемого элемента и линию элемента сравнения так, чтобы изменения в интенсивности этих двух линий были одина-

ковы, т. е. линии были бы гомологичными; обе линии должны принадлежать атомам одинаковой степени ионизации, верхние уровни обеих линий должны обладать одинаковой энергией возбуждения. Введение элемента сравнения в пробы и стандарты очень трудоемкий процесс; для равномерного распределения порошков рекомендуется растирание в ступке производить не меньше $\frac{1}{2}$ часа. Поэтому в тех случаях, когда допустима погрешность 15—20%, можно облегчить работу, заменяя интенсивность линии сравнения интенсивностью фона спектрограммы вблизи линии данного элемента (Боровик, 1942).

Использование элемента сравнения все же не гарантирует от ошибок: величина относительной интенсивности меняется в зависимости от валового состава пробы и стандартов. Автором было показано, что прибавление к пробе солей Na и K усиливает интенсивность линий нейтрального атома титана и ванадия (Боровик и др., 1937).

В дальнейшем было показано, что причиной этих изменений являются колебания температуры дуги (Мандельштам, 1938). Для выяснения гомологичности линий очень удобно пользоваться снимком спектра пробы на движущейся пластинке (Richardson, 1938). На таком снимке резко вырисовывается вся картина сгорания пробы в пламени вольтовой дуги. Сначала появляются линии спектра наиболее летучих составных частей пробы; они раньше всего и исчезают, причем это всегда линии нейтрального атома. Позже, когда уже испарятся легколетучие составные части пробы и температура дуги повысится, появляются линии трудно испаряемых частей пробы — титана, циркония, ниобия, тантала; кроме того, появляются линии ионизованного атома. На таком снимке очень легко выбрать линии определяемого элемента и элемента сравнения, удовлетворяющие условиям гомологичности. Кроме того, на таком снимке можно заметить разницу в температуре испарения таких элементов, о которых другими способами не удавалось получить данных, например элементы редкоземельной группы.

Кварцевый спектрограф последнего выпуска фирмы Цейсс (марка Q-24) снабжен усовершенствованной системой осветителя; при помощи сменной диафрагмы можно регулировать силу света, направляемого на щель спектрографа в широких пределах; это дало возможность время экспозиции менять от нескольких секунд до нескольких минут.

Нами при выполнении качественных анализов применяется следующая методика.

Пробы насыпаются в глубокое отверстие угольного электрода конической формы; делаются три снимка: первый при отрицательном полюсе на электроде, содержащем пробу; диафрагма берется большая и экспозиция 20 сек.; на этой спектрограмме появляются линии наиболее летучих элементов — Pb, Bi, Sn, Zn, Cd, As, P. Второй снимок делаем

с узкой диафрагмой и положительным полюсом, экспозиция 2 мин.; если проба летучая, в углубление подсыпается материал каждые 10—20 сек., при этом происходит накопление трудно летучих составных частей и таким образом повышается чувствительность анализа; 3-й снимок производится опять с большой диафрагмой и положительным полюсом на электроде, содержащем пробу; экспозиция 30 сек. На этой спектрограмме отсутствуют линии легко летучих компонент, и появляются линии трудно летучих составных частей пробы и линии ионизованного атома.

Для случая, когда проба по тем или другим причинам содержит очень малое количество вещества, нами применялся для введения пробы в пламя дуги следующий прием: проба втиралась в поверхность угольного электрода и съемка спектра производилась с большой диафрагмой; этим способом получалась полноценная спектрограмма образца при навеске в доли миллиграмма.

Еще один прием введения материала в дугу был разработан для случая, когда проба при горении дуги выбрасывалась из углубления угольного электрода вследствие бурного кипения. Для таких случаев насыпанная в углубление проба закрывалась крышечкой, приготовленной из спектрально чистого угля; крышка была снабжена отверстием в 0.8 мм. При таких условиях проба нагревалась постепенно; выбрасывания не происходило, кроме того, повышалась чувствительность определения летучих компонент пробы (Боровик).

Для спектрального анализа на Ti такую крышечку выгодно сделать из мела, тогда значительно ослабляются полосы в спектре, и более отчетливо выступает линия таллия 3519 Å. Очень большие преимущества в отношении точности и чувствительности спектрального анализа цветных металлов и сплавов дает активированная дуга переменного и постоянного тока, предложенная Фейльштикером. Для анализа минерального сырья оказалось применимой эта дуга при пользовании вышеуказанными крышечками.

Использование разряда конденсатора большой емкости I до 2 000 μ F при 220 вольтах совместно с активатором дало возможность определять металлоиды I, Br, Cl, S, Se (Pfeilsticker, 1940). Эти опыты были пока проведены на реактивах, но есть основание рассчитывать этим методом анализировать также и образцы минерального сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- Боровик С. А. Доклады Акад. Наук, 1942, 36, № 6, 186.
Боровик С. А. и Боровик-Романова Т. Ф. Доклады Акад. Наук, 1937, 15, № 9, 535.
Боровик С. А. Доклады Акад. Наук, 1943, 41, № 7.
Crookes W. Chem. News, 1861, 3, 2—3.
Crookes W. Journ. Phot. Soc. London, 1856, 2, 292.

СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УРАЛЬСКИХ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИНАХ И КАОЛИНАХ

В. П. Петров и Н. В. Лизунов

130 образцов уральских глин, принадлежащих к выделенным нами шести генетическим типам из характерных горизонтов и участков 32 месторождений, были подвергнуты качественному спектральному анализу в лаборатории Института геологических наук. При этом определялось содержание в глинах 40 химических элементов:

Be, As, Pb, Cu, Co, Ni, Zr, Nb, Bi, Ga, Cr, V, Na, K, Ba, Sr, Ca, Al, Mg, Mn, Fe, Ti, Si, Ag, Zn, Mo, W, Li, Te, P, Sb, Cd, Ta, In, Ge, Tl, Au, Pt, Sn, Sc.

Все глины разбиваются на две крупные генетические группы. К первой мы относим элювиальные глины или, вернее, каолины, представляющие собой продукт древнего (мезозойского) выветривания тех или иных коренных, преимущественно палеозойских, пород («кора выветривания»). Ко второй группе относятся осадочные переотложенные глины, широко развитые как на восточном, так и на западном склоне Урала.

Более детальная разбивка элювиальных глин — пород коры выветривания, сохранивших структуру, — нами производится по материнской породе, подвергавшейся выветриванию. Среди них мы различаем следующие четыре группы:

а) гранитные каолины, происшедшие в результате поверхностного выветривания (каолинизации) гранитов, гранито-гнейсов и т. п. пород;

б) «жилные» каолины — продукты выветривания аплитовых и пегматитовых жил, залегающие среди каолинизированных гранитных и других подобных пород;

в) сланцевые каолины — продукты выветривания слюдяных и других кристаллических сланцев палеозоя;

г) «порфириновые» каолины — образованные за счет выветривания метаморфизованных порфиритов Полевского района.

Осадочные глины по геологическому возрасту и технологическим особенностям разбиты на две группы:

а) Мезозойские каолиновые глины, для которых характерна высокая спекаемость и подчас высокое содержание глинозема при малой пластичности. Геологическое положение их крайне характерно: они залегают в основании всей мезо-кайнозойской толщи восточного склона Урала, непосредственно над беляковыми толщами или отчасти среди них и прикрываются иногда несогласно песком. Генетически глины эти являются осадком пресноводных, сильно заболоченных озер, так

как сопровождаются отложениями лигнитов, сами богаты углистым веществом и содержат некоторые, местами весьма значительные, количества пирита или стяжений сидерита.

Выходы этих глин протягиваются вдоль восточного склона Северного и Среднего Урала от ст. Сама до Алапаевска, Богдановичей, Каменска и т. д., являясь геологически и генетически близко родственными каменским бокситам.

б) Верхнетретичные монотермитовые с примесью каолинита глины, низкоспекающиеся, с умеренным (около 30%) содержанием глинозема и высокой пластичностью. Залегают они в большинстве случаев над морскими олигоценовыми опоками, непосредственно на белых мелкозернистых песках, в которые фациально переходят по простиранию. Перекрывают глины обычно подобные же пески или суглинки, отложившиеся после значительного перерыва. В отличие от мезозойских глин, которые в большинстве случаев образуют небольшие по площади, но весьма мощные тела (до 30 м), здесь пласты выдержаны на расстоянии целых километров, но относительно маломощны — 1—2 м. Отложились третичные глины в солоноватоводных озерах, о чем свидетельствуют частые выделения в них гипса, а иногда и растворимые соли. Наиболее типично выраженные глины этого типа находятся на восточном склоне Южного Урала — от Челябинска и южнее вплоть до Орска. Подобного же типа глины встречаются на западном склоне почти на всем его протяжении. Обычно они залегают в виде небольших тел в карстовых воронках, представляя собой, повидимому, останцы значительно более крупных размывших пластообразных тел.

Спектроскопические исследования были выполнены на кварцевом спектрографе «Qu 24» (фирмы Цейсса с кассетой 6 × 24). В качестве источника энергии применялась вольтова дуга постоянного тока; сила тока при съемке спектров была 15 ампер при напряжении около 100 вольт. Для работы применялись спектрально-чистые угли.

Исследуемые образцы помещались в углубление нижнего угля, причем для каждого образца всегда получались два спектра: первый спектр при нижнем угле, являющемся катодом, второй спектр при нижнем угле — аноде. При получении второго спектра образец сгорал полностью, чем обеспечивалось полное отражение состава пробы в спектре.

Количество анализируемой пробы было всегда одинаковым (это количество определялось одинаковой глубиной отверстия в нижних углях); все остальные условия работы (экспозиция, сила тока и т. д.) были также одинаковыми при исследованиях всех образцов. Поэтому можно считать, что результаты анализа всех проб являются сравнимыми между собой, что и дает возможность делать выводы относительно распределения элементов в глинах того или иного типа.

	70	112	116	121	122	78	81	86	88	89	92	94	96	101	103	152	175	176	179	181	185	193	194	202	202	204	206	208	209	253	270	272	277	278	280	281	282		
Be	•		•	•	•	•	+	+	•	•	•	•	•		•					•			+			•	+		+	•	•	•	+	+	•	•	+		
As							?			?					•																				•	•	•		
Pb	•											•	•					•													•	•	•		•	•	•	•	
Sn																															•	•	•	•	•			•	
Cu	+	•	+	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	•	•		•	•	•	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Zn																																							
Co				•						•					+			•														•	+	•			•		
Ni			+	•	•				•	+	•			○	○			•		•										+	•	•	+	+	•	•	+		
Zr	•	•	+	+	+	•	•		+	•		•	•			+			•	•	+			•	•	+	+	•	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Nb															•																								
Bi	•																																						
Ga	•	•	•		•	+	+	+	•	•	+	+	+		•	•		•		•			+	•		•	•	+		•	•	+	+	+	•	•	•	•	
Cr	•	•	+	+	+	•	•	•	○	+	+	+	+	+	○	•	+	+	•	•	•	○	•		•	•	○	•		+	○	○	○	+	+	+	+	+	
V	○	+	○	○	+	+	○	+	○	○	○	○	○	○	○		+	+	+	○	•	+	○	+	•	+	+	+	•	•	○	○	○	+	+	+	+	+	
Li																																							
Na	○		+	+	•	•	•	+		•	+	•	•	•	•	•				•			○	•		+	○	•	•	•	○	+	+	+	•	•	•	+	
K	+		•	+	•	•	+	+	+		+												○	○		+	○	○	+	+	+	+	+	•	+			•	
Ca	+	+	+	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○	+	+	+	+	+	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sr	•	•	•	•	•				•	•	+	+	+		•					•	•		•	•		•	•		•	•	•	•		•		•	•	•	
Ba	+		○	○	○		+	○	○	+	+	•	+				•	•	•	+			+	+		+	+	+	+	+	○	○	○	+	+	+	+	○	
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+		+	+	+	+	•	•	+	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	+
Sc		•	•													+															•	•	•	•	•			•	

• Следы линий • Очень слабые линии + Слабые линии ○ Средние линии • Сильные линии

Данные спектральных анализов элювиальных глин (каолинов), образованных за счет слюдяных сланцев

Таблица 1

Данные спектральных анализов элювиальных глин (каолинов), образованных за счет слюдяных сланцев

Чебаркульская группа: № 70 — Симоновское месторождение, типичный образец; № 112 — Барановское м-ние, крестоянский шурф; № 116 — Уговское м-ние, добытая глина; № 121 — Бишкильское м-ние, охра; № 122 — то же, мумия.

Невьянская группа: № 78 — Трошинское м-ние, типичная глина; № 81 — Цемзаводское м-ние, типичная глина; № 86 — то же; № 88 — м-ние «Близ станции», типичный образец; № 89 — там же, черная глина; № 92 — Ключевское м-ние, мумия; № 94 — там же, типичный каолин; № 96 — то же.

Кыштымское м-ние: № 101 — шурф № 75, глубина 3 м; № 103 — шурф № 26, глубина 2 м.

Губернское м-ние: № 152 — из крестоянских ям, типичный каолин.

Сысертская группа: № 175 — Панковское м-ние, рядовая глина; № 176 — то же, лучшая глина; № 179 — Кадниковское м-ние, добытая глина; № 181 — там же, красная глина; № 185 — Казаринское м-ние, типичная глина; № 193 — Сысертское м-ние, кварцево-слюдястые прослои; № 194 — там же, фукситовые прослои.

Косулинское м-ние: № 200 — слюдястая крупнокристаллическая глина; № 201 — слюдястая мелкокристаллическая глина; № 204 и 208 — каолинитовая глина; № 206 — желтая глина; № 209 — богатая кварцем.

Малосидельниковское м-ние: № 263 — из крестоянских карьеров.

Северское м-ние; близ ст. Карелино: № 270 — слабо-измененный сланец; № 272 — типичная глина.

Уткинское глинище: № 277 — канава № 6, глубина 4 м, графитизированный каолин; № 278 — канава № 24, глубина 1 м, белый каолин; № 280 — канава № 7, глубина 2 м, типичная глина; № 281 и 283 — канава № 7, перекрытые на поверхности глины.

	13	21	22	41	47	145	225	227	228	229	230	14	15	19	20	42 ^a	107	108	104	73	75	72 ^a	72 ^b	275	103	42 ^b	237	239	240	244	250	373	51	25	24	26	27	31	33	34	37	33										
Be	+	•	+	•	+	•		○	+	+	+	+	+	+	+	•	•		•	•	•		•	•	•	•					•	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•								
Mo																														•																						
Pb	•	•											•	•	•					•		•	•	•																												
Sn	•	•	•	•									•	•																																						
Cu	+	+	+	•	+	+	•	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	•	+	•	•	•	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Zn																																																				
Co						•																		•	•																											
Ni		•	•		•			•	+	+	+	•			+	+	•	•							•	○	•	•																								
Zr	+	+	+	+	•	•			•			+	+	+	+	•			+	•	+	+		+				+	•	•																						
Nb	•			•	•														•																																	
Bi	•	•	•									•	•	+	+																																					
Ga	+	+	+	•	+	•	+		•			+	+	•	•	•	•	•	•	+	•	•	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
Cr	•	•	+	+	+	•			•		•	+	+	○	○	+	+			+	•		+	•	○	+																										
V	•	+	+	○	•	○						•	+	+	+	○	○	○	+	+	+	•	+	•	○	○	•	+	+	+	+	+	+	+	○	○	○	○	○	+	○	+	○	+	○	○	○	○	○	○		
Li							•		•		•																																									
Na			•	•	•	•	+	•			•	•	•	•			+	○			+	•	•	+	+	•		+	○																							
K	+		○	+	○							+		+	+		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Ca	+	+	+	+	○	+	+	+	+	+	+	+	+	○	○	+	○	○	+	+	+	+	+	+	•	○	○	+	○	○	•	+	+	○	+	○																
Sr		•	•	•		•																																														
Ba	+		○	•	○	+						+	+			+	○	○	+	○	○	+	○	+	+	+	+	+	+	+	•	+																				
Mn	○	○	○	+	○	•	•	•	•	•	•	○	○	○	○	○	○	+	○	+	+	+	+	+	+	○	○	+	+	+	+	○	+	+	+	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	+		
Sc																										+																										

• Следы линий

• Очень слабые линии

+ Слабые линии

○ Средние линии

• Сильные линии

Данные спектрального анализа элювиальных глин и мезозойских каолинистых осадочных огнеупорных глин

Таблица 2

Данные спектрального анализа: а) элювиальных глин (каолинов), образованных за счет изверженных пород, и б) мезозойских каолинитовых осадочных огнеупорных глин

Каолины, образованные за счет жильных пород

1) *Полетаевское месторождение*: каолин, образованный за счет сиенит-аплитовой жилы; № 13 — карьер, южная жила. 2) *Челябинск*, сапролитовый карьер, каолин за счет сиенит-аплита: № 21 — восточная жила, № 22 — западная жила. 3) *Кыштым*, каолин за счет сиенит-аплита; № 41 — дудка № 49а; № 145 — новый карьер. 4) *Уктус*, каолин за счет кварц-порфира: обр. № 47 типичный каолин. 5) *Изумрудные копи*, каолин за счет полевошпатовых (альбитовых) гнезд в бериллоносных пегматитах: № 225 — копь им. Крупской, штольня № 7, гл. 40 м, слабо измененный альбит; № 227 — шурф № 8, рыхлый каолин; № 228 — шурф Брюханова, гл. 10—15 м каолин, плотные участки; № 229 — то же, рыхлые участки; № 230 — шурф Куткина, рыхлый каолин.

Каолины, образованные за счет гранитов

1) *Полетаевское м-ие*: карьер № 14 — типичный гранитный каолин; № 15 — шлифы в обр. № 14. 2) *Челябинск* — сапролитовый карьер: № 19 — типичный каолин; № 20 — слабо разрушенные участки. 3) *Кыштым*: № 42а — шурф № 77, участки гранито-гнейса среди амфиболитов; № 108 — шурф № 67, типичный гранито-гнейсовый каолин; № 107 — шурф № 24, слабее разрушенный гранито-гнейс; № 107 — каолин, лучшие разности. 4) *Еленинское м-ие*: № 73 — каолин 1-го сорта; № 75 — слабо разрушенный гранит; № 72а — каолин 4-го сорта; № 72в — калиевый полевой шпат из обр. № 72а. 5) *р. Ждановка у ст. Карелино*: № 275 — типичный каолин.

Глина, образованная за счет амфиболита

1) *Кыштымское м-ие*: № 105 — шурф № 28; № 42в — шурф № 77

Каолины, образованные за счет порфиритов

1) *Гумешевское м-ие*: № 237, 239 — типичные каолины, карьер № 240 — то же, шурф № 9; № 244 — шурф № 1, красная глина.
2) *Ивановское м-ие*: № 250 — типичный каолин, карьер.

Мезозойские каолинитовые осадочные огнеупорные глины

1) *Кызылсайское м-ие*: № 373 — каолиновые глины, прикрывающие боксит.
2) *Курьинское месторождение*: № 51 — красная глина «алики»; № 25 — шахта № 10, глина 1-го сорта; № 24 — шахта № 9, глина 1—2-го сортов; № 26 — шахта № 9, «отбойная» глина; № 27 — шахта № 9, углистая глина.
3) *Белкинское м-ие*: № 31 — «восточный борт карьера» «пешка»; № 33 — западный борт, слюдяная глина; № 34 — западный борт, углистая глина; № 37 — западный борт, глина 1-го сорта.
4) *Денежкинское м-ие*: № 39 — лучшая глина.

Таблица 3

	53	54	55	56	57	60	61	62	63	155	158	166	167	169	170	171	254	256	258	265	289	290	303	294	295	298	300	265	267	399	400	402	403	404	354	355	357	358	359	360	361	362	390								
Be	+	+	+	•	+	•	•	•	•		•				•	•			•	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•					
As	?				?	?	?																		•		•																								
Pb	•	•	•	•	•	•	•	•												•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			
Sn		•	•	•	•	•		•												•	•	•	•				•	•	•																						
Cu	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+			
Zn																																																			
Co	•	•	•	•	•	•	•				•	•	•							•	+	•	•	•	•	•	•	•	+	+	•	•									•	•	•	•	•	•	•				
Ni	+	+	+	+	+	+	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	+	+	+	+	+	+	•	+	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
Zr	•	+	+	+	+	•	•	•	•	•	+	+	•	•	•	•	•	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Ag					•																																														
Mo					•			•																																											
Ga	+	+	+	+	+	+	•	•	•	•			•		•	•	•	•	•	•	+	+	+	+	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Cr	○	○	○	○	○	○	+	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○	○	+	+	+	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
V	+	○	○	○	○	○	○	○	+	+	+	+	+	+	○	+	+	○	+	+	+	+	+	○	+	+	+	+	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○	+	+	+	+		
Li																																																			
Na	•	•	+	•	•	+	•	•	•			•			•	+				•	•	•		+	+		•	+	•	+	+	+	•	○	+	+	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
K	+	+	+	+		+									+	+	+			•	•			•	•																										
Ca	○	○	○	○	○	○	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○	+	+	+	+	+	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	+	+	+	+	+		
Sr	•	+	+	+	+	+	+				•	•			•	•	•			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Ba	+	○	+	+	+	○	+	+	•		+	+	+	•	+	+				+	+	•	○	○	+	+	+	+	•	•																					
Mn	○	+	+	+	+	+	+	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○	
Sc																				•	•																														

• Следы линий

• Очень слабые линии

+ Слабые линии

○ Средние линии

● Сильные линии

Данные спектрального анализа третичных каолинитов монотермитовых глин Урала

Таблица 3

Данные спектрального анализа третичных каолиново-монокристаллических огнеупорных глин Урала

Бускульское м-ние: № 53 — глина «желтовато-серая», 2–3-й сорт, верхняя часть продуктивного горизонта; № 54 — «темносерая» глина, 3-й сорт; № 55 — «темноватосерая» глина, залегает над «пояском» 1–2-й сорта; № 56 — «поясок» — 3-й сорт; № 57 — лучшая глина, 1-й сорт, залегает под «пояском»; № 60 — глина пестроцветная; № 61 — глина засоленная.

Нижне-Увельское м-ние: № 62 — железистые участки из средней части пласта; № 63 — лучшая глина, средняя часть пласта.

Вознесенское м-ние: № 155 — южная линза, шурф № 134, глубина 2 м, типичная глина; № 158 — шурф № 125 песчанистая глина; № 166 — карьер, 4-й сорт, нижняя часть пласта; № 167 — карьер, 3-й сорт, верхняя часть пласта; № 169 — карьер, средняя часть, глина, 2-го сорта; № 170, 171 — углистый прослоек, лучшая глина.

Макропольское м-ние: № 254 — белая глина 1-го сорта; № 256 — розовая глина 1-го сорта; № 258 — глина пестроцветная, песчанистая.

Кишертская группа: № 285 — Кленовское м-ние, серая глина; № 289 — Пеньковское м-ние, из рядовых добыч; № 290 — Пеньковское м-ние, лучшая глина; № 303 — Пеньковское м-ние, охра; № 294 — Сухоложское м-ние, лучшая глина; № 295 — то же, железистая; № 298 — Сухоложское, участок Ельники, типичная глина; № 300 — то же, лучшая.

Усть-Игумское м-ние: № 266 — восточный забой; № 267 — западный забой.

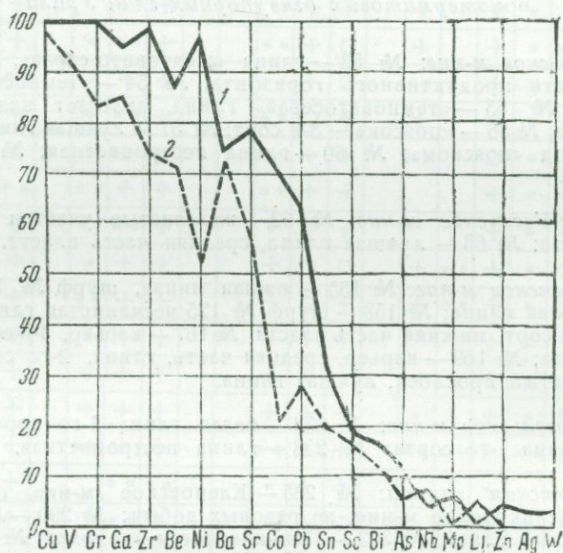
Мугоджарское м-ние: № 399 — шурф № 11, типичный каолин; № 400 — шурф № 2, типичный каолин; № 402 — шурф у станции, типичная глина.

Песчанское м-ние, Актюбинский р-н: № 403 — рядовая глина.

Алгинское м-ние, Актюбинский р-н: № 404 — глина, прикрывающая уголь, рядовые добычи.

Кумакское м-ние, Орский р-н: № 354 — участок г. Сенной, глина белая, средняя часть пласта; № 355 — там же, серая верхняя часть пласта; № 357 — глина запесоченная, низ слоя, Кумакский карьер; № 358 — там же, лучшая глина середины слоя; № 359 — там же, верхняя часть слоя, пестроцветная глина; № 360 — там же, верхняя часть слоя, желтые глины; № 361 — там же, старый карьер, верхняя часть слоя, запесоченная глина; № 362 — там же, красный прожилок в глине; № 390 — участок Никельзавода, верхняя часть пласта, пестроцветная глина.

Результаты анализа приведены в табл 1, 2 и 3. В них разными значками указана интенсивность спектральных линий, обнаруженных элементов, оцененная на-глаз. В таблицах не приводятся элементы, обнаруженные во всех образцах в большом количестве, а именно: магний, железо, алюминий, кремний. Не помещен также титан, в отношении которого ниже будут приведены данные химического анализа. Элементы, не обнаруженные ни в одном анализированном образце: теллур, фосфор, сурьма, кадмий, тантал, индий, германий, таллий, золото и платина, также в таблице не указаны¹.



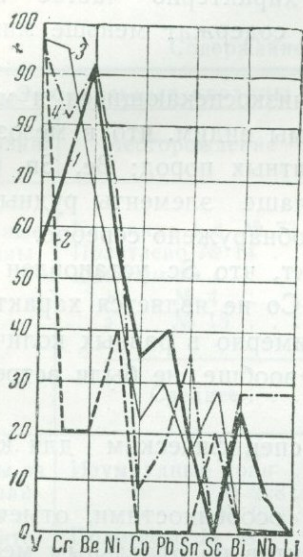
Фиг. 1. Встречаемость микроэлементов в уральских огнеупорных глинах и каолинах:

1 — переотложенные глины; 2 — элювиальные глины (каолины)

Сопоставление данных анализов сделано нами, кроме того, в виде кривых фиг. 1—3, построенных везде одинаковым образом. На диаграмме фиг. 1 изображена встречаемость различных элементов в переотложенных и элювиальных глинах, причем по оси абсцисс нанесены элементы, расположенные в порядке уменьшения частоты — их встречаемости, а по оси ординат — встречаемость данного элемента в процентах от общего количества образцов этого типа. Здесь резко бросается в глаза значительно большее богатство микроэлементами переотложенных глин. Почти все определенные в глинах микроэлементы, за исключением лишь ниобия и лития, содержатся в осадочных

¹ Здесь следует указать, что чувствительность открытия большинства элементов — 0.001—0.01%. Для фосфора она лежит около 0.5%, для золота около 25 г в 1 т и для платины около 75 г в 1 т.

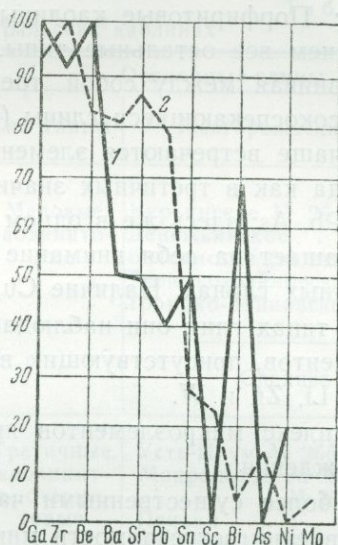
глинах значительно чаще. Чрезвычайно характерно и геологически понятно поведение хрома, никеля и кобальта: все эти три элемента, в первичных каолинах присутствующие лишь в относительно небольшом числе образцов, в осадочных глинах встречаются значительно чаще. Очевидно, здесь имеет место примешивание продуктов выветривания основных пород. Близкая картина наблюдается также в случае свинца и, может быть, цинка, мышьяка и серебра — характерных элементов



Фиг. 2. Встречаемость микроэлементов в элювиальных глинах (каолинах)

Каолины образованные за счет:

- 1—жилых пород; 2—порфиров;
3—кристаллических сланцев; 4—гранитов



Фиг. 3. Встречаемость микроэлементов в переотложенных глинах:

- 1—мезозойские глины; 2—третичные глины

металлоносных жил. Несколько неожиданным является более частое нахождение в осадочных глинах таких типичных гранитных элементов, как цирконий, олово и бериллий, из которых первые два обычно концентрируются в песках. Для объяснения этого факта наиболее вероятным будет предположение, что минералы этих элементов более равномерно распределяются по массе глины при ее переотложении.

На фиг. 2. приведена дальнейшая разбивка встречаемости микроэлементов в намеченных выше более мелких группах элювиальных глин. Здесь поведение таких элементов как Cu, Ga, Zr, Ba, Sr, присутствующих во всех группах примерно в одинаковых количествах, на наш взгляд не является характерным, почему они и не показаны на диаграмме. Не показаны на диаграмме также и As, Zp и W, установленные в единичных образцах (Nb и Ag ни в одной из элювиальных глин не встречены).

Из рассмотрения фиг. 2 видны следующие особенности: частота встречи Ве в гранитных и «жилых» каолинах примерно одинакова; она резко меньше в сланцевых и особенно в порфиритовых каолинах. Частоты встречи Pb, Co и V резко меньше в «жилых» каолинах, чем во всех других группах. Зато для Nb, Li, Sn и W частоты встречи в «жилых» каолинах резко больше. Геологически это вполне понятно. Встречаемость Вi одинакова как в «жилых», так и в гранитных каолинах. Для сланцевых каолинов характерно частое присутствие Sc. Порфириновые каолины вообще содержат меньше микроэлементов, чем все остальные типы.

Сравнивая между собой третичные низкоспекающиеся и мезозойские высокоспекающиеся глины (фиг. 3) мы видим, что в мезозойских глинах чаще встречаются элементы гранитных пород: Ве, Sn, Ga, Вi, Мо, тогда как в третичных значительно чаще элементы рудных жил: Ва, Sr, Pb, As; здесь же в одном случае обнаружено серебро.

Обращает на себя внимание тот факт, что Sc установлен только в третичных глинах. Наличие Cu, V, Ni, Co не является характерным; в обоих типах глин они наблюдаются примерно в равных количествах. Из элементов, присутствующих в глинах вообще, не были встречены в осадках Li, Zп и W.

Комплекс микроэлементов является специфическим для каждого месторождения.

Наиболее существенными частными особенностями, отмеченными при сравнении встречаемости микроэлементов по отдельным месторождениям, являются следующие:

1. «Жилые» каолины Изумрудных копей вообще беднее микроэлементами, чем каолины других мест; несколько выше в них только содержание Ве, Ni и Li, что геологически совершенно понятно: каолины эти представляют собой продукт выветривания пегматитовых жил, содержащих литиевые и бериллиевые минералы и пересекающие никельсодержащие основные породы.

2. Особенностью невьянского сланцевого каолина по сравнению со сланцевым каолином вообще является редкая встречаемость меди, никеля, кобальта, циркония и хрома; напротив, весьма часты бериллий и барий.

3. Из низкоспекающихся третичных глин бускульские наиболее богаты микроэлементами. Особенно обильны здесь барий, стронций, свинец, никель, бериллий, кобальт и т. д. Наиболее бедны микроэлементами мокропольские глины. Не отмечены здесь совершенно: кобальт, свинец, олово, висмут, мышьяк, ниобий, молибден и серебро, присутствовавшие в остальных третичных глинах.

В заключение интересно рассмотреть поведение окиси титана во всех намеченных выше группах. Мы располагаем 35 силикатными

анализами тех же образцов, которые были подвергнуты спектроскопическому анализу. Содержание TiO_2 по этим анализам дано в табл. 4, из которой видно, что в элювиальных каолинах содержание TiO_2 составляет в среднем около полпроцента, тогда как в осадочных оно не спускается ниже процента, равняясь в среднем полутора процентам.

Геологическая часть настоящей работы принадлежит В. П. Петрову, спектроскопическая — Н. В. Лизунову.

Таблица 4
Содержание TiO_2 в уральских каолинах

Элювиальные каолины			Осадочные глины			
Тип каолина	Месторождение	TiO_2 (%)	Тип глины	Месторождение	TiO_2 (%)	
Гранитные каолины	Еленинка 1 с. № 73	0.81	Меловые каолинитовые	Курьинское № 25 . . .	1.40	
	Полетаево № 14 . . .	0.33		Денежинское	2.00	
	Кыштым № 1	0.69		Белкинское (пешка) . . .	0.82	
	» № 4	0.76		Троицко-Байновское I с.	2.38	
	» № 15	0.62		Троицко-Байновское II с.	1.41	
	Среднее	0.64		Среднее	1.60	
Каолины за счет аплитовых и пегматитовых жил	Изумрудные копи	0.000	Третичные каолинит-монотермитовые	Усть-Игум № 266	1.57	
	» № 228	0.000		Мокрополье № 254	1.88	
	» № 229	0.000		» № 256	1.66	
	Полетаево № 13	0.24		Пеньки	2.00	
	Кыштым № 41	0.67		Бускуль № 56	1.40	
		Среднее		0.23	» № 57	1.14
Каолины сланцевые	Губернское № 152	0.22		» № 60	1.17	
	Сысертское № 192	0.92		Увельское № 63	1.08	
	Казаринское № 185	0.37		Вознесенское № 171	1.10	
	Панковское № 176	0.36		Тимофеевское I с.	1.86	
	Невьянское № 88	1.02		Смолино-Синеглазовское II с.	2.04	
	» № 2	0.66			Среднее	1.54
	Косулино № 200	0.44				
	Шабры № 263	0.04				
	Среднее	0.50				
Порфиритовые каолины	Ивановское № 250	0.50				
	Губернское № 239	0.46				
		Среднее	0.48			

О СТРОНЦИИ, БОРЕ И БРОМЕ В ПОРОДАХ НИЖНЕПЕРМСКОЙ ГАЛОГЕННОЙ ТОЛЩИ БАШКИРСКОГО ПРИУРАЛЬЯ

Н. М. Страхов и И. Д. Борнеман-Старынкевич

В составе нижнепермских отложений Башкирского Приуралья широким распространением, как известно, пользуются галогенные отложения, относимые обычно к кунгурскому ярусу.

Литологический состав этих отложений сложен. Главнейшей породой в них являются ангидриты, голубые, серые, то массивные, то тонкослоистые, часто пятнистые от значительной примеси карбонатов. По оси предуральского прогиба нижним частям галогенной толщи подчинены мощные прослои галититов, образующих нижнекунгурский соленосный горизонт. По западной окраине прогиба (от г. Уфы до Стерлитамака) в составе толщи часты прослои карбонатных пород — доломитов, известковистых доломитов, иногда известняков, то чистых, то более или менее сульфатизированных. По восточному борту предуральского прогиба нижняя часть галогенной толщи замещается терригенными породами: песчаниками, глинами, мергелями, иногда с примесью сульфатов. От этой восточной прибрежной терригенной полосы на запад, в глубь галогенной толщи, уходит серия длинных и относительно узких языков обломочных пород (песчаников, алевролитов, глин), всегда резко сульфатизированных, иногда с примесью галита, замещающих более или менее значительные пачки галогенных осадков. Эта так называемая аллакаевская фация кунгура генетически представляет подводные конусы выноса речных водотоков, сбегавших в кунгурскую лагуну с прилегающей восточноуральской суши.

Анализ состава и распространения перечисленных пород показывает, что они отложились в огромной сильно соленой и резко щелочной ($\text{pH} \sim 8.8$) предуральской кунгурской лагуне, которая имела двустороннее питание: со стороны моря Русской платформы, откуда вливались воды с нормально-морской или даже несколько повышенной соленостью, и со стороны Урала, откуда поступали пресные речные воды, приносившие с собой обломочный материал и серию минеральных соединений, выщелоченных из уральской коры выветривания. В лагуне все поступающие в нее воды и химически растворенные в них вещества перемешивались, и затем, при испарении воды, минеральные ингредиенты оседали, поступая в те или иные фации лагуны.

Выяснение всей картины химической дифференциации вещества в лагуне представляет достаточно сложную задачу, подойти к разрешению которой можно лишь путем серии частных исследований. В пре-

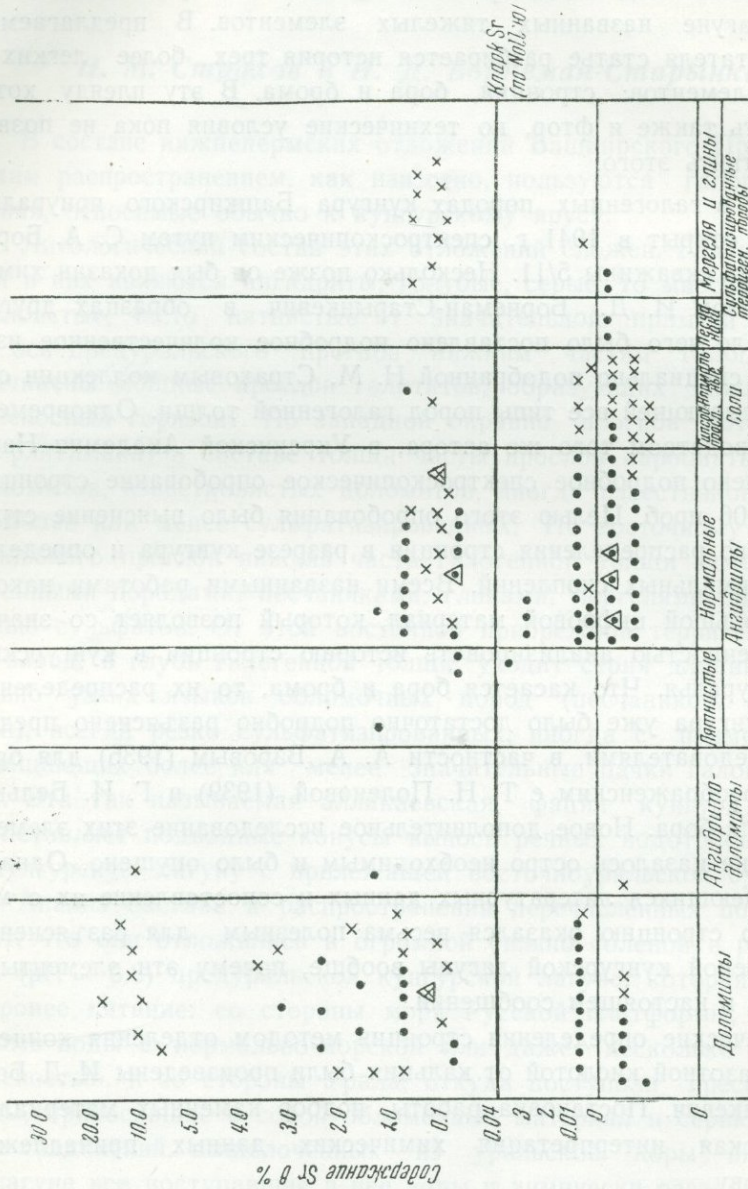
дыдущем сообщении была разобрана история в лагунном водоеме железа, марганца, фосфора, хрома, никеля, ванадия, меди (Страхов и др.). Она оказалась связанной в основном со втоком в лагуну с Урала речных вод и быстрым оседанием по пути следования этих вод в лагуне названных тяжелых элементов. В предлагаемой вниманию читателя статье разбирается история трех более легких и устойчивых элементов: стронция, бора и брома. В эту плеяду хотелось включить также и фтор, но технические условия пока не позволили осуществить этого.

Стронций в галогенных породах кунгура Башкирского приуралья был впервые открыт в 1941 г. спектроскопическим путем С. А. Боровик в образцах скважины 5/11. Несколько позже он был доказан химическим анализом И. Д. Борнеман-Старынкевич в образцах других скважин, после чего было поставлено подробное количественное изучение его на специально подобранной Н. М. Страховым коллекции образцов, охватывающей все типы пород галогенной толщи. Одновременно, под руководством того же автора, в Украинской Академии Наук было поставлено подробное спектроскопическое опробование стронция в серии из 106 проб. Целью этого опробования было выяснение стратиграфического распределения стронция в разрезе кунгура и определение его максимальных скоплений. Всеми названными работами накоплен очень большой цифровой материал, который позволяет со значительной уверенностью анализировать историю стронция в кунгурских породах Приуралья. Что касается бора и брома, то их распределение в породах кунгура уже было достаточно подробно разъяснено предыдущими исследователями, в частности А. А. Варовым (1936) для брома, П. И. Преображенским с Т. Н. Поленовой (1939) и Г. И. Бельковым (1940) для бора. Новое дополнительное исследование этих элементов поэтому не казалось остро необходимым и было опущено. Однако пересмотр имеющихся литературных данных и сопоставление их с материалами по стронцию оказался весьма полезным для разъяснения геохимии соленой кунгурской лагуны вообще, почему эти элементы и обсуждаются в настоящем сообщении.

Все химические определения стронция методом отделения концентрированной азотной кислотой от кальция были произведены И. Д. Борнеман-Старынкевич. Постановка работы, подбор каменных материалов и геологическая интерпретация химических данных принадлежит Н. М. Страхову.

В табл. 1—4 собраны определения стронция в породах галогенной толщи, выполненные мокрым путем. Фиг. 1 и 2 изображают распределение стронция по фациям соленой лагуны и по разрезу ее осадков на основании всей суммы имеющихся аналитических данных. Табл. 5 дает для сравнения и контраста цифры содержания стронция в нор-

мально морских карбонатных артинских породах и в уфимских породах, отложившихся в соленатоводных (опресненных) водоемах.



Фиг. 1. Распределение стронция в породах Ишимбаевской соленой лагуны. X — определения спектроскопические; • — различные ости, обогащенные терригенным материалом

Из рассмотрения этих данных вытекает с полной отчетливостью прежде всего, что все скопления Sr, сколько-нибудь возвышающиеся над его кларком, локализируются исключительно в породах галогенной толщи. В этом отношении стронций близко напоминает бор и бром, которые также концентрируются только в галогенном кунгуре,

Содержание Sr в ангидритных породах
(мокрый метод)

Таблица 1

№ п/п.	Место взятия образца	Глубина (м)	Нерастворимый остаток (%)	Σ карбонатов (%)	Sr (%)
1	Скв. 5/II	346.5—349.5	1.10	1.33	0.1
2	То же (ангидритный доломит)	464.5—472.9	0.98	29.33	Нет
3	Скв. 3/25	1420	12.89	15.98	»
4	» 48/20	590	2.68	6.82	12.64 (в среднее- сод. не включено)
5	» 10/20	738.5—748.4	0.93	1.72	0.74
6	То же	То же	Следы	Нет	0.21
7	Скв. 10/20	756.9—778.2	2.09	9.30	0.25
8	То же	906—912	0.10	1.54	0.46
9	» »	932—942	0.25	4.74	0.1
10	Скв. 42/2	245.9—255	—	8.24	0.29
11	То же (ангидрит глинистый)	410.2—416.5	—	9.34	0.20
12	Скв. 1/23	429.5—431.8	4.15	11.83	Нет
13	Разрез по р. Семун	—	—	—	0.2
14	То же	—	—	—	Нет

Среднее из 13 анализов 0.20

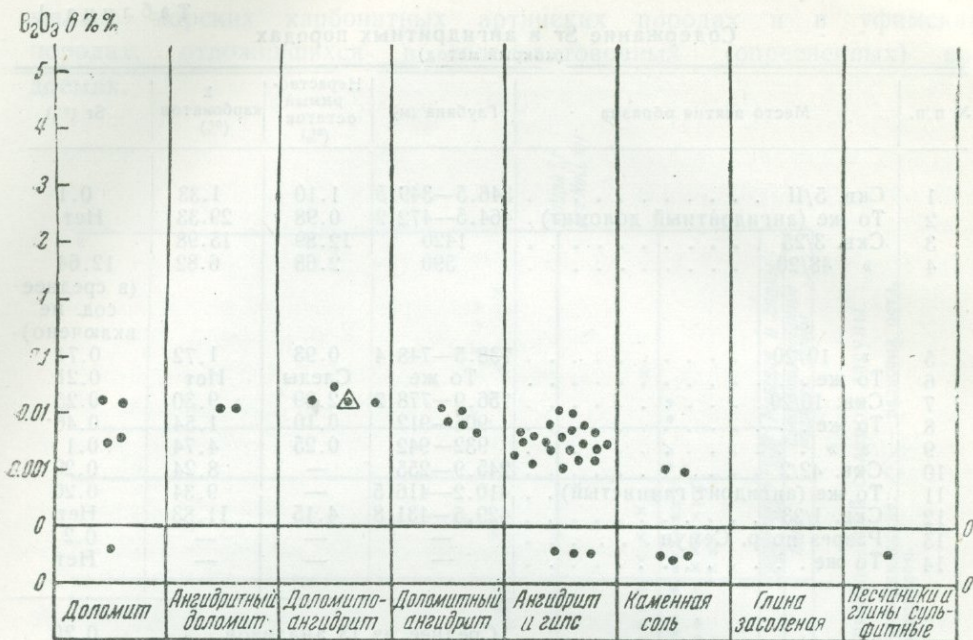
Содержание Sr в карбонатных породах
(мокрый метод)

Таблица 2

№ п/п.	Место взятия образца	Глубина (м)	Нерастворимый остаток (%)	Σ сульфатов (%)	Sr (%)
1	Скв. 5/11	375.4—383.1	6.46	10.15	0.2
2	То же	390.5—398.2	2.96	6.29	0.94
3	» »	409.6—411.9	0.74	0.66	Следы
4	» »	519.9—528.5	0.30	1.53	Нет
5	» »				
6	» »				
7	» »	То же	0.20	0.95	3.78 ¹
8	» »	» »	1.18	2.21	2.22 ¹
9	» »	» »	0.34	4.64	0.84
10	» »	528.5—536.7	0.46	—	1.91 ¹
11	» »	567.5—578.1	0.28	0.83	0.99
12	» »	578.1—581.1	0.30	1.84	0.1
13	Скв. 42/2	658.4—663.4	—	17.86	3.42 ¹
14	» 10/20	971—978	5.36	26.30	11.72 ¹
15	То же	То же	—	—	12.46 ¹
16	» »	978.9—982	—	—	15.58 ¹
17	» »	1001—1008.5	—	—	12.51 ¹
18	» »	То же	—	—	19.95 ¹
19	» »	1033—1043	0.10	1.12	Нет
20	» »	То же	2.53	13.78	0.20
21	Скв. 1, Рязановка	540—546.2	—	—	1.5
22	То же	То же	—	—	0.9
23	» »	546.2—553	—	—	7.8 ¹
24	с. Тимашевка, верхи кунгура	—	—	—	Сл. 0.05
25	То же	—	—	—	0.40
26	р. Зиган, низы кунгура	—	—	0.46	0.60

Среднее из 14 образцов 0.37

¹ Образцы, не вошедшие в подсчет среднего значения.



Фиг. 2. Распределение B_2O_3 по различным фациям соленой Ишимбаевской лагуны
(По данным Г. И. Белькова, П. И. Преображенского и Т. П. Поленовой)

Таблица 3
Содержание Sr в галититовых породах
(мокрый метод)

№ п/п.	Место взятия образца	Глубина (м)	NaCl (%)	Полигалит (%)	Ангидрит + гипс (%)	Sr (%)
1	Скв. 7/5	870—884	94.42	5.67	—	Следы
2	То же	870—884	60.34	28.48	6.38	Нет
3	» »	814—839	80.35	—	19.85	»
4	» »	Не известна	87.57	—	11.20	»
5	» »	883	81.56	16.31	1.21	»
6	» »	870—880	96.47	62.98	—	»
7	» »	884—900	1.77	94.03	—	0.42
8	» »	900—912	80.95	—	18.20	Нет
9	» »	900—912	78.58	—	21.35	»
10	» »	972—998	87.57	—	11.20	»
11	» »	1031—1040	83.03	—	17.41	Ок. 0.01
12	» »	1049—1072	84.05	12.46	1.61	Нет
13	» »	1072—1118	85.17	11.40	2.50	0.01
14	» »	1232—1280	73.95	—	25.32	0.01
15	Скв. 2/24	Не известна	93.19	—	6.32	Нет
16	То же	1565—1580	99.28	—	0.68	»
17	Скв. 48/20	603	78.30	8.14	11.28	»
18	То же	603	56.45	11.87	11.87	»

Таблица 4

Содержание стронция в терригенных породах кунгура
(мокрый метод)

№ п/п	Место взятия образца	Нераств. остаток (%)	Сульфатов (%)	Карбонатов (%)	Sr (%)
I. Песчаники					
1	Скв. 3/25 глуб. 729 м, песчано-серый, мелкозернистый песчаник	51.49	0.91	16.18	0.10
2	с. Тимашевка, верхи разреза, серый песчаник известковистый	—	1.63	89.66	Нет
3	То же	—	—	—	0.16
4	р. Зиган, низы кунгура, серый песчаник	—	1.22	29.30	0.12
5	То же	—	1.22	68.1	0.12
6	» »	—	Следы	98.8	0.02
7	» »	—	0.49	34.86	0.03
	Среднее				0.08
II. Глины и мергели					
8	р. Зиган, низы кунгура, серый мергель	—	1.27	73.52	0.37
9	Скв. 3/25, глуб. 1252 м	42.14	0.39	39.95	0.76
10	То же » 1318 »	45.29	24.33	17.58	0.39
11	» » » 1323 »	55.04	8.23	19.86	0.25
12	» » » 1326 »	54.87	11.26	20.74	0.41
13	» » » 1329 »	60.02	5.97	18.51	0.64
14	» » » 1336 »	47.05	20.00	20.67	0.59
15	» » » 1403 »	55.87	0.57	32.53	Нет
16	» » » 1408 »	52.50	0.59	22.94	0.22
17	» » » 1420 »	12.89	66.24	15.99	Нет
18	» » » 1420 »	12.89	66.24	15.99	Нет
	Среднее				0.36

отсутствуя в уфе и артинских породах. Стронций представляет таким образом типично лагунный, галофильный элемент, что уже и отмечалось Нош (1934), а также рядом советских исследователей (Батурин, Миропольский, Флоренский), изучавших карбонатные и галогенные породы Европейской части СССР.

Явно тяготея к соленым лагунам, стронций вместе с тем образует накопления отнюдь не в любых фациях, а приурочивается лишь к некоторым определенным. Из 14 определений стронция в ангидридах мокрым путем подавляющее большинство (10) дало положительные результаты и только 4 — отрицательные.

Содержание Sr варьирует в ангидридах от нуля (в 3 случаях) до 12.46%, чаще же всего составляет ~ 0.2%, что пятикратно превосходит кларк этого элемента в земной коре.

Несколько иную картину дают спектроскопические определения, выполненные в Украинской Академии Наук. Анализировались главным образом образцы скважины 48/20, а также скважины 3/4 № 1 Рязановки и гипсы по разрезу р. Селеук — всего 74 образца. Из них

Таблица 5

Содержание Sr в артинских и уфимских породах

№ п/п	Место взятия образца	Глубина (м)	Порода	Sr (‰)	Возраст образца
I. Артинские породы					
1	Скв. 2/32	785.4—786.2	Аргиллит	Нет	Верхнеартинский
2	То же	775.4—797	Серый афанитовый известняк		»
3	» »	808.3—809.4	Темный аргиллит		»
4	» ..	837.5—838.7	Серый глинистый известняк	Следы	»
5	» »	850—851	Серый известняк	0.05	»
6	» »	854—855	Серый афанитовый известняк	Нет	»
7	» »	858—863	Черный аргиллит		»
8	» »	865—867	Коричнево-серый кристаллич. доломит		Швагериновый гор.
9	» »	873—875	Черный аргиллит		»
10	Скв. 40/20	889—890	Известняк с фауной	Следы	»
11	То же	890—895	Пятнистый рифогенный известняк	»	»
12	» »	1054—1062	То же	0.02	»
13	Скв. 5/20	1269—1278	Органогенный известняк	Нет	»
14	То же	1278—1286	Известняк крупнокристаллический		»
15	Скв. 63/20	877—885	Пятнистый рифогенный известняк	0.01	Зона Ps mollerii
16	То же	894—903	То же	Нет	
17	Скв. 8/20	727—738	Органогенный рифовый известняк	0.10	То же
			Среднее . . .	0.01	
II. Уфимские породы					
1	Известняки			0.06	
2	»			0.03	
3	»			Нет	
4	»			»	
5	Песчаники			»	
6	Мергели			»	
7	Глина			»	
8	Песчаник			»	

в 27 образцах стронций обнаружен не был, в 26 образцах его содержание колебалось около 0.01‰, в 8 образцах около 0.1‰, в 10 образцах около 1‰ и в 3 образцах свыше 1‰. В спектроскопических анализах, как видим, концентрации выше кларка были установлены всего в 21 случае из 74; в 27 они держались вблизи кларка. Это значительно меньше, чем в анализах мокрым путем. Как будет показано ниже, спектроскопические определения в наших образцах вообще дают пониженные цифры сравнительно с цифрами, полученными мокрым путем, что коренится, видимо, в особенностях самой методики спектрального анализа. Что касается минералогической формы Sr, то он

во всех случаях присутствовал в виде целестина, устанавливаемого микроскопически.

Еще более отчетливая концентрация стронция имеет место в карбонатных фациях, особенно по западной окраине лагунного водоема (скважина 5/II № 1 Рязановки) и в центре его (скважины 42/21, 10/20, 48/20). Из 25 образцов только 3 дали отрицательный результат, остальные же не только положительный, но далеко превосходящий кларк этого элемента. В отдельных пробах содержание его достигает промышленного предела, соответствуя 41.89% SrSO_4 . Это выдвигает класс карбонатных пород в качестве главного аккумулятора стронция среди прочих фаций соленой Ишимбаевской лагуны. Резкая обогащенность карбонатных пород стронцием обнаруживается не только при определении его мокрым путем, но и спектроскопически. Из 31 определения только 7 дали отрицательный результат, 12 — показали содержание Sr около 0.01%, 2 — около 0.1%, 5 — около 1% и 6 — свыше 1%. Несмотря на отмеченную ранее явную тенденцию спектроскопических определений к снижению цифр Sr, и по этому методу карбонатные породы выделяются как резко выраженный аккумулятор стронция. Это наблюдение над распределением Sr, помимо теоретического, имеет еще и существенный практический интерес, давая, в сущности, поисковый признак для работ по обнаружению промышленных скоплений стронция в галогенной толще Приуралья.

Интересно отметить также, что накопления стронция приурочиваются главным образом к группе ангидритизированных карбонатов, содержащих в своем составе главным образом доломит с небольшим количеством кальцита (т. е. сильно доломитизированных). К сожалению, ограниченность материала не дает возможности выяснить с полной достоверностью условия залегания целестина в стронциеносных породах. Судя по осматриваемым штуфам, целестин образует неравномерно распределенную в породе вкрапленность, причем участки, обогащенные стронцием, чередуются с участками практически пустыми в отношении этого элемента. Подтверждением такого именно распределения стронция служат анализы 4—7 из скважины 5/11.

Стратиграфически наиболее крупные скопления стронция приурочиваются к самым низам кунгурского разреза, т. е. к началу галогенной седиментации, что резко суживает практические возможности использования этих скоплений.

Совершенно иную картину дают галититы. Из 18 проб лишь в одной полигалитовой соли содержание стронция оказалось очень высоким — 0.42%, в трех галититовых пробах оно около 0.01%, в остальных 13 пробах стронций не содержится совсем. Таким образом, в третьем классе галогенных пород стронций не только не концентрируется, но находится в состоянии явного рассеяния.

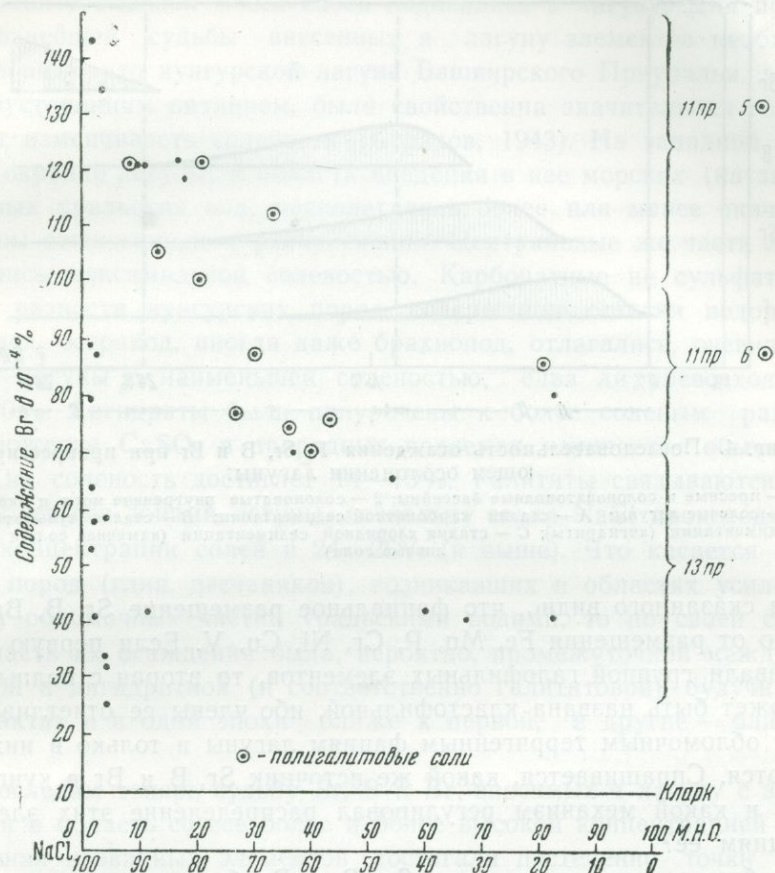
В терригенных породах, замещающих галогенные осадки по восточной окраине формации (р. Зиган, Тимашевка), и в языках аллакаевской фации (скважина 3/25) стронций вновь констатируется неизменно: из 18 проб он оказался в 15, причем в песчаниках его масса составляет в среднем 0.08%, в глинах же и мергелях 0.34%. Во всех случаях мы имеем многократную концентрацию изучаемого элемента, однако такие крупные значения Sr, какие были констатированы в карбонатных породах галогенной толщи, в терригенных фациях не встречаются.

Итак, из разнообразных фаций кунгура Башкирского Приуралья стронций весьма резко концентрируется в сульфатизированных доломитах и известняках, меньше — в ангидритах и терригенных породах, их замещающих, и совсем не концентрируется в галититах.

Картину, аналогичную распределению стронция, показывает, повидимому, бор. На фиг. 2 изображены графически все известные к настоящему времени определения бора, принадлежащие Г. И. Белькову (1940) и П. И. Преображенскому с Т. Н. Поленовой (1939). Из диаграммы видно, что галититы, как правило, практически не содержат бора, когда же он содержится в них, то положительную реакцию на бор дает нерастворимый (пелитовый) остаток, с которым, очевидно, этот элемент и ассоциируется. В ангидритах бор явственно накапливается, причем в тем большей степени, чем более карбонатными оказываются эти породы; максимум содержания бора падает на группу ангидрито-доломитовых и ангидритных доломитов. Будут ли цифры бора расти и дальше в чистых доломитах, остается вопросом открытым за отсутствием фактических данных. Представляется вероятным, однако, что этого не будет и что индивидуальную особенность бора сравнительно со стронцием будет составлять его еще более резко выраженное тяготение к переходной карбонатно-ангидритной (и ангидритной?) фации. На диаграмме фиг. 2 видно, что в глинах галогенной толщи содержание B_2O_3 гораздо выше его концентраций в гомогенных породах. Нужно иметь в виду, что количественные анализы на бор в глинах были проведены Поленовой и Преображенским лишь для тех проб, которые по предварительному качественному определению оказались заведомо сильно бороносными. Если же учесть результаты массового качественного опробования, то окажется, что глины в целом не отличаются резко от ангидритов и накопление в них бора стоит в общем на одном уровне.

Весьма любопытно распределен бром. Галититы оказываются единственной фацией, в которой бром констатируется всегда и в количествах, превосходящих кларк. В ангидритах, как правило, опробование на Br дает отрицательные результаты; в карбонатах и терригенных фациях также отмечаются лишь следы этого элемента и то лишь в отдельных образцах. Что касается различных типов галититов (в Ишим-

баевском Приуралье различаются три ветви их: чистые галититы, галитито-ангидриты и галитито-полигалититы), то, как видно из диаграммы (фиг. 3), количество брома увеличивается при возрастании количества NaCl; разности соли, богатые ангидритом, содержат меньшие количества Br. Полигалитовые соли и по индивидуальным опреде-



Фиг. 3. Содержание Br в солях галогенной толщи Ишимбаевско-го Приуралья

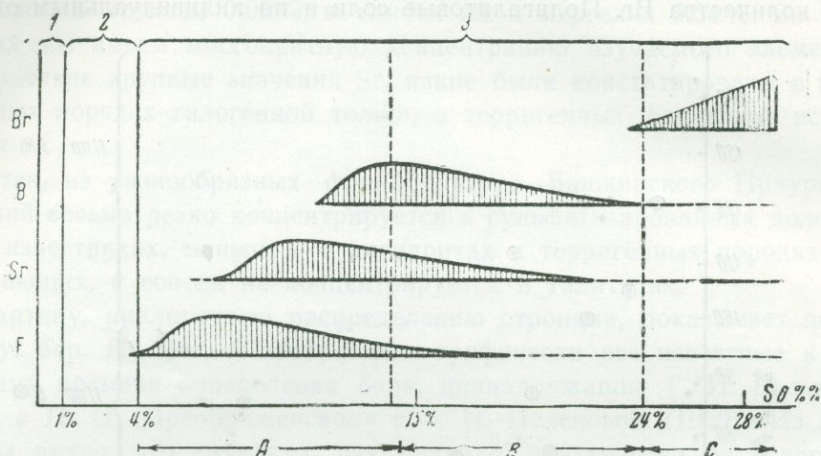
По данным А. В. Варова и Лаборатории организации Наркомнефти);

\odot — полигалитовые соли

лениям Br и по средним его значениям отличаются от чистых галититов только весьма незначительно, но все же в среднем обнаруживают некоторую обогащенность этим элементом; в чистых галититах его содержание в среднем 0.0070‰, в полигалитовых солях — 0.0090‰.

Обозревая фациальное распределение внутри лагуны Sr, B и Br в целом, видим, что эта группа галофильных элементов внутри себя выстраивается в некоторый ряд, причем стронций в этом ряду тяготеет к более карбонатным, бор — к переходным карбонатно-сульфатным, Br — к галититовым фациям. В этом ряду мы не помещаем пока F, но,

судя по всем имеющимся материалам, он должен быть включен в него, причем займет место, предшествующее бору. На фиг. 4 сделана попытка дать сравнительную диаграмму размещения названных четырех галофильных элементов по фациям лагуны.



Фиг. 4. Последовательность осаждения F, Sr, B и Br при прогрессирующем осолонении лагуны:

1 — пресные и солоноватоводные бассейны; 2 — солоноватые внутренние моря и океан; 3 — соленые лагуны; А — стадия карбонатной седиментации; В — стадия сульфатной седиментации (авгидриды); С — стадия хлоридной седиментации (каменная соль и калиевые соли)

Из сказанного видно, что фациальное размещение Sr, B, Br резко отличается от размещения Fe, Mn, P, Cr, Ni, Cu, V. Если первую группу мы назвали группой галофильных элементов, то вторая с полным правом может быть названа кластофильной, ибо члены ее отчетливо тяготеют к обломочным терригенным фациям лагуны и только в них и накапливаются. Спрашивается, какой же источник Sr, B и Br в кунгурской лагуне и какой механизм регулировал распределение этих элементов по фациям ее?

Вообще говоря, источником Sr, B и Br были как морские воды, втекавшие в лагуну с запада, так и речные уральские воды, но количественное значение обоих этих факторов было резко неодинаковым (Вернадский, 1934). Напомним, что в современных морских и речных водах содержание Sr, B и Br измеряется следующими показателями:

	Морские воды (‰)	Речные воды (‰)
Sr	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
B	$4.5 \cdot 10^{-4}$	
Br	$6.5 \cdot 10^{-3}$	
F	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5} - 2.0 \cdot 10^{-6}$

Как видим, концентрация этих элементов в морских водах во много раз превосходит концентрацию их в водах речных. Нужно иметь в

виду также, что роль морских вод в общем ежегодном балансе кунгурской лагуны была, вероятно, значительно большей, чем вод речных, подобно тому, как это наблюдается теперь для лагун засушливого климата (например Карабогаз-гола). Отсюда ясно, что основным источником питания лагуны Sr, В и Вг являлось море Русской платформы, откуда они в главной массе своей подавались в лагуну. Для понимания дальнейшей судьбы внесенных в лагуну элементов необходимо иметь в виду, что кунгурской лагуне Башкирского Приуралья, в связи с ее двусторонним питанием, была свойственна значительная горизонтальная изменчивость солености (Страхов, 1943). На западной и восточной окраине лагуны, в области впадения в нее морских (на западе) и пресных уральских вод, располагались более или менее значительные зоны относительного распреснения. Центральные же части лагуны отличались максимальной соленостью. Карбонатные не сульфатизированные разности кунгурских пород, содержащие остатки водорослей, пелеципод, остракод, иногда даже брахиопод, отлагались, очевидно, на участке лагуны с наименьшей соленостью, едва ли превосходившей 7—8—10‰. Ангидриты были приурочены к более соленым районам, ибо отложение CaSO_4 в природных водоемах начинается обычно как только их соленость достигнет 14—15‰. Галититы связываются с еще более солеными зонами лагуны, поскольку садка NaCl происходит при общей концентрации солей в 24—26‰ (и выше). Что касается терригенных пород (глин, песчаников), возникавших в областях усиленного приноса обломочных частиц уральскими водами, то по своей солености область их осаждения была, вероятно, промежуточной между карбонатной и ангидритной (и соответственно галититовой), будучи в одних пунктах и в одни эпохи ближе к первой, в другие — ближе ко второй.

Проследим теперь судьбу Sr, В и Вг, вносимых в лагуну с запада. Попадая в область со все более и более высокой концентрацией солей, соединения названных элементов достигали постепенно точки своего насыщения и выпадали в осадок. Раньше всего, при соленостях, еще не достигавших 15‰, это происходило с F и Sr, которые садились в виде флюорита и целестина, несколько позже, когда соленость уже была >15‰, садился бор и еще позже, при солености порядка 24—25‰, садился Вг. Такое последовательное выпадение соединений Sr, В и Вг в разных интервалах солености и вызвало локализацию Sr преимущественно в карбонатных фациях, В — в карбонатно-сульфатных, Вг — в галититовых. При отсутствии в лагуне зоны галититовой седиментации Вг длительно удерживался в растворе, не оседая.

В областях терригенной седиментации дело обстояло сложнее. Эти зоны, как указывалось, были несколько распреснены относительно центральной, наиболее соленой части лагуны, потому, казалось бы, должны были быть беднее Sr и В сравнительно с ангидритами. На самом деле

терригенные осадки, глины и мергели концентрируют в себе В и Sr больше, чем ангидриты. Причина этой аномалии, на наш взгляд, кроется во взаимодействии Sr и В с глинистым материалом. Глинистые (особенно коллоидальные) частицы сорбционно извлекали и уводили в осадок дополнительно избыточные массы атомов Sr и В из лагунной воды и тем самым способствовали обогащению ими терригенных пород. Таким образом, распределение галофильных элементов F (?), Sr, В и Вг в соленой кунгурской лагуне регулировалось, с одной стороны, обычными процессами химической дифференциации при возрастающем осолонении лагуны, с другой, — явлениями взаимодействия их с пелитовым материалом, поступавшим в лагуну с Уральской суши. Первый из названных процессов был, повидимому, основным и решающим, второй — второстепенным и подчиненным.

ЛИТЕРАТУРА

- Бельков Г. И. Геохимические исследования химической толщи Западного Урала. Фонды Центр. научно-иссл. лабор. Башк. нефт. экспед., 1940.
- Варов А. А. Химический состав каменной соли Ишимбаевского нефтяного месторождения. Центр. научно-иссл. лабор. Башк. нефт. экспед., 1936.
- Вернадский В. И. История минералов в земной коре. История природы вод, 1934.
- Преображенский П. И. и Поленова Т. Н. К химической характеристике каменных солей Ишимбаевского района. Фонды Центр. научно-иссл. лабор. Башк. нефт. экспед., 1939.
- Страхов Н. М. Кунгурские отложения Ишимбаевского Приуралья. Монография. Фонды Башк. нефт. экспед., 1943.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Арест-Якубович Р. Е., Сендерова В. М. Железо, марганец, фосфор и некоторые малые элементы в породах галогенной толщи Ишимбаевского Приуралья. Доклады Акад. Наук, 1944 (в печати).
- No11 E. Geochemie des Strontiums. Chem. Erde, 1934, 8.

ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

М. А. Карасик

Рассматривая геохимические и технические свойства кобальта и его миграцию в различных условиях, акад. А. Е. Ферсман в своей «Геохимии кобальта» (1939) дает блестящий анализ поведения кобальта в природных процессах, приводящих к образованию его месторождений самых разнообразных генетических типов. Исследования акад. А. Е. Ферсмана, установившие причины и закономерности сложных процессов разобщения кобальта от его ближайших спутников железа и никеля, сыграли исключительную роль при изучении кобальтоносности многих районов и месторождений Союза в последние годы.

Огромное значение вопросов, связанных с поведением кобальта в зоне окисления сульфидных месторождений для исследования и оценки последних, побудил нас кратко изложить в настоящей статье, наряду с результатами небольших экспериментальных работ по растворению кобальтовых минералов, также материалы наших наблюдений над поведением кобальта в зоне окисления Дашкесанского месторождения. Это тем более кажется необходимым, что известны случаи неправильной промышленной оценки залежей кобальтовых руд, основанной на опробовании продуктов зоны окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРЕНИЮ КОБАЛЬТОВЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Из 40 примерно известных минералов кобальта наиболее распространенными в месторождениях СССР пневматогидатогенного типа и практически важными являются только кобальтин — CoAsS , смальтин — $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$, глаукодот — $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ и кобальт-пирит — $(\text{Co}, \text{Fe})\text{S}_2$.

Опытные работы по растворимости кобальтовых минералов весьма малочисленны и в значительной своей части производились с искусственными соединениями. Совершенно отсутствуют данные о влиянии кобальта на устойчивость тех многочисленных минералов различных классов, в которых кобальт замещает атомы отдельных элементов. По данным акад. А. Е. Ферсмана, в настоящее время известно около 60 таких минеральных видов.

В известных работах Готшелька и Бюхлера (Gottschelk u. Buechler, 1912) по окислению сульфидов отсутствуют данные по окислению кобальтовых минералов.

В таблице растворимости искусственных свежееосажденных сульфидов, приводимой Вейгелем (Weigel, 1907), кобальт занимает четвер-

тое место (растворимость 41.620 молей на литр $\times 10^{-6}$ чистой воды) после MnS (71.600 молей), ZnS (70.600) и FeS (70.100). CoS и тесно примыкающие к нему NiS (растворимость 39.370 молей) и природный FeS_2 (40.890) резко отличаются в этом отношении от остальных сульфидов, растворимость которых колеблется в пределах от 0.054 до 9.000 молей на литр $\times 10^{-6}$ чистой воды.

В ряду Фурнэ сродства металлов к сере кобальт занимает 3-е место после меди и никеля, располагаясь рядом с железом (слева). В аналогичном ряду А. Ф. Капустинского, отнесенном к системе при 1000° , кобальт занимает также 3-е место после цинка и марганца, находясь слева в ряду от меди, никеля и железа.

Опыты по окислению кобальт-никелевых руд месторождения Кобальт (Канада) проводились в 1924 г. Уокером и Парсонсом (Walker а. Parsons, 1925; Walker, 1926). Авторами было подвергнуто испытанию 7 образцов руд, в числе которых только два содержали кобальтовые минералы в заметных количествах. Минералогический состав указанных двух образцов следующий (в %).

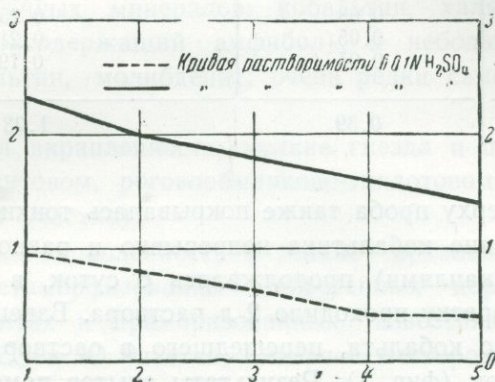
Минералы	I образец	II образец
Раммельсбергит ($NiAs_2$) и сафлорит ($CoAs_2$)	70	70
Кобальтин $CoAsS$	12	12
Скуттерудит $CoAs_3$	8	8
Лёллингит $FeAs_2$	6	10
Нерудные	4	—
	100	100

Опыты производились в следующих условиях:

Три равные навески измельченной породы помещались в отдельные закрытые сосуды емкостью 2500 см^3 , наполненные водой до 500 см^3 . В один из сосудов вводился, кроме того, кислород, во второй к кислороду добавлялось 200 см^3 двуокиси углерода, в третьем в качестве газа был только воздух. По истечении 10 суток содержимое сосудов фильтровалось, твердый остаток обрабатывался разбавленной соляной кислотой, а химическому анализу подвергались фильтрат каждой пробы и растворимые арсенаты твердого состава.

Сравнение результатов этих анализов с химическим составом исходных руд показало, что около $1/3$ всего количества никеля и кобальта, выделившихся из арсенатов и перешедших в раствор, находится в чистом фильтрате, а $2/3$ в виде арсенатов. При этом авторы пришли к выводу, что кобальтин, по сравнению с другими минералами, входившими в состав испытанных руд, является относительно инертным минералом. Количественная характеристика этого явления не приводится.

В 1938 г. А. А. Смуровым были опубликованы опыты по растворению бикарбонатов никеля, кобальта и марганца, причем растворимость бикарбонатов никеля и кобальта оказалась намного выше растворимости бикарбонатов других тяжелых металлов (Fe, Zn, Ag, Mn, Cu и Pb). Автор полагает, что в природных условиях возможна миграция никеля



Фиг. 1. Диаграмма растворимости кобальтина Дашкесанского месторождения

— — — кривая растворимости в 0.1N H₂SO₄;
 — кривая растворимости в 0.1N H₂SO₄ с примесью 0.3 г Fe⁺⁺ на 1 л раствора. Цифры по ординате указывают количество кобальта в мг, перешедшего в раствор в течение 6 суток. Цифры по абсциссе — порядковые номера шестидневок, в течение которых продолжался опыт

и кобальта в виде бикарбонатов этих металлов, причем такая способность их к миграции должна быть во много раз выше в обычных грунтовых водах, чем в углекислых гидротермах.

Опыты по растворению чистого кобальтина из Дашкесанского месторождения были проведены в 1941 г. в Институте геологических наук Академии Наук СССР (аналитик Федермеер).

Испытания стойкости кобальтина проводились одновременно и в одинаковых прочих условиях в двух растворах: 1) в растворе 0.1N H₂SO₄ и 2) в таком же растворе с примесью ионов трехвалентного железа (0.3 г на 1 л раствора). При этом применялся метод, аналогичный описанному Е. М. Янишевским для растворения висмутита (1937).

Макроскопически чистые кристаллы кобальтина с северо-восточного участка Дашкесанского месторождения дробились на мелкие кусочки и просматривались под биноклем. После дальнейшего измельчения отобранных кусочков минерала, по возможности свободных от посторонних примесей, материал просеивался через сита 175 и 250 меш. Для испытания отбирался материал крупностью от —175 до +250 меш. 0.6 г порошка кобальтина, смешанного с порошком кварца такой же крупности, помещалось в бюретки поверх кварцевого порошка, лежа-

Таблица 1

Количество кобальта из кобальтина, перешедшего в раствор (%)

Шестидневки	Р а с т в о р ы	
	0.1N H ₂ SO ₄	0.1N H ₂ SO ₄ 0.3 г Fe ... в литре
1	0.11	0.33
2	0.10	0.30
3	0.08	0.25
4	0.05	0.21
5	0.05	0.19
Итого . . .	0.39	1.28

щего на вате; сверху проба также покрывалась тонким слоем порошка кварца. Промывание кобальтина непрерывно и равномерно поступающим раствором (каплями) продолжалось 6 суток, в течение которых через каждую бюретку проходило 2 л раствора. Взвешиванием определялось количество кобальта, перешедшего в раствор. Весь опыт продолжался 30 суток (фиг. 1). Результаты опытов помещены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что кобальта перешло в раствор, примерно в 3 раза больше при наличии ионов Fe⁺⁺⁺. В обоих случаях скорость растворения с течением времени падает, что особенно резко заметно для случая чистого раствора 0.1N H₂SO₄.

Насколько нам известно, вышеприведенными данными исчерпываются экспериментальные исследования растворимости кобальтовых минералов. Естественно, что без сравнительных данных растворимости последних и минералов других тяжелых металлов, полученных в аналогичных условиях, трудно судить о степени интенсивности растворения сульфоарсенидов кобальта, которая кажется нам значительной.

Более показательными в этом отношении являются процессы окисления гипогенных кобальтовых минералов, наблюдаемые в природных условиях и при добыче кобальтовых руд. К рассмотрению этих материалов мы и перейдем.

ДААННЫЕ О ВТОРИЧНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ КОБАЛЬТОВЫХ РУД В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ДАШКЕСАНСКОГО И ДРУГИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Детальные геологические и минералогические исследования на Дашкесанском месторождении кобальтовых и железных руд проводились в течение 1933—1934 гг. Г. А. Крутовым (1937), а в период 1937—1941 гг.— автором настоящей статьи (Карасик, 1939 и 1941).

Кобальтовое оруденение на Дашкесанском месторождении генетически связано с интрузией гранодиоритовой магмы и приурочено к пневматолитово-гидротермальным образованиям, обычно располагающимся вдоль разломов и даек основных пород габбро-порфиритового состава, простирающихся преимущественно в северо-западном направлении.

По своим морфологическим особенностям и пространственному положению по отношению к интрузивному массиву известны следующие проявления кобальтового оруденения.

1. Мелкие почти горизонтально залегающие линзы кобальтина, приуроченные главным образом к контакту верхней метаморфической толщи (I_3) с кровлей магнетитовой залежи (СВ участок). Обычная ассоциация гипогенных минералов: кобальтин, халькопирит, борнит, дашкесанит (хлорсодержащий амфибол); в небольших количествах встречаются смальтин, молибденит; очень редки самородное золото и блеклая руда.

2. Рассеянная вкрапленность, мелкие гнезда и прожилки кобальтина в дашкесанитовом, роговообманково-эпидотовом и магнетитовом скарне (СВ и СЗ участки).

3. Рассеянная вкрапленность и тонкие прожилки кобальтина с глаукодом в метаморфизованных туфогенных породах (роговики), жильных порфиритах и мраморизованных известняках в контакте с гранитами (СВ, СЗ и Ю участки, Северное месторождение).

4. Тонкорассеянная вкрапленность кобальтина, глаукодота и данайта в ассоциации с арсенопиритом, халькопиритом и пиритом в глинисто-хлоритовой переотложенной породе, приуроченной к крутопадающим зонам разлома и сбросам, связанным с дайками диабазовых порфиритов. К этим зонам приурочены и жильные скопления сульфидов и арсенидов (Северное месторождение, участки в ущельях Тутунц-Ару и Чалунц-Ару).

Главными минералами окисленной зоны, в той или иной мере встречающимися на отдельных участках месторождения, являются: лимонит, мартит, халькозин, ковеллин, малахит, азурит, эритрин. Редко встречаются: куприт, медь самородная, тенорит, пироморфит, винклерит (?) и гетерогенит (?); последние два изучены недостаточно.

Наиболее интенсивно процессы окисления кобальтовых руд проявлены в последнем из перечисленных морфологических типов оруденения, притом особенно хорошо на разрабатываемом Северном месторождении. Здесь зона окисления достигает глубины 60 м и более. Единственный из обнаруженных здесь вторичных минералов кобальта — эритрин — встречается в виде тонких корочек и налетов, а также образует решетчатую структуру замещения в кобальтине и глаукодоте. Иногда последние в верхних горизонтах полностью переходят в эритрин. Замечательно при этом, что при наличии заметных количеств эритрина на сравнительно большой глубине (до 60 м) лимонит встречается исключительно редко, и находящийся здесь пирит обычно не претерпел вторичных изменений. В очень ограниченном количестве встречаются здесь и вторичные медные минералы (малахит, азурит), хотя халькопирита много.

В верхней части окисленной зоны на глубине до 8—10 м гипогенные минералы кобальта почти не встречаются; в очень незначительных количествах обнаруживается здесь и эритрин. В самых верхних частях зоны окисления (до 3—4 м) эритрин встречается исключительно редко.

Контрольным опробованием поисковых выработок на Северном месторождении установлено, что процессы миграции, приводящие к выносу кобальта из зоны окисления, протекают с исключительной интенсивностью. Так, по данным Е. Г. Багратуни, в 16 пробах руд, представленных глинисто-хлоритовой массой и отобранных бороздами из 5 канав 1933 г., содержание кобальта колеблется от 0.05 до 0.11%. При контрольном же опробовании тех же канав в 1937 г. максимальное содержание кобальта оказалось равным всего 0.03%, причем в большинстве проб кобальт совершенно не обнаружен. Характерно, что медь в этих пробах присутствует, хотя и в небольших количествах.

Что касается обособленных залежей кобальтина среди магнетитового скарна на СВ участке, то здесь кобальтин почти не подвержен вторичным изменениям. При вскрытии этих залежей эксплуатационными и разведочными выработками вторичные кобальтовые минералы не наблюдаются. При этом обычный для кобальтина розовый оттенок в образцах рудных забоев обычно отсутствует, что обусловлено отсутствием доступа свежего воздуха и подземных вод благодаря наличию покрывки плотных роговиковых пород над рудными залежами, и отнюдь не свидетельствует об устойчивости кобальтина. Напротив, нами наблюдалось появление заметного розового оттенка у кобальтина уже через несколько дней после его извлечения из забоев. Весьма часты случаи появления тончайших розовых пленок эритрина на магнетитах и скарновых породах, находящихся в отвалах и на шлаках медных плавок, даже на значительном расстоянии от залежей кобальтовых руд. Особенно интенсивное окрашивание эритрином проявляется на мраморизованных известняках. В отдельных случаях нами наблюдались розовые налеты на корнях деревьев вблизи отвала магнетитов из штолен. Такие тончайшие пленки и налеты эритрина появляются, буквально, на наших глазах, особенно в летний период, после теплых дождливых дней. Нами наблюдались также случаи периодического исчезновения розовых налетов на магнетитах, что свидетельствует о растворении и уносе образовавшихся арсенидов кобальта поверхностными водами.

Особенно поразил нас факт обнаружения крупных землистых масс с эритрином у стены древнего каменного здания на левом берегу р. Кушкар-чай, вблизи находившихся здесь медеплавильных печей. Землистые массы, весом в несколько десятков тонн, местами почти сплошь состоящие из эритрина, образовались за счет кобальтина, который, повидимому, отбирался из медных руд перед их плавкой и выбрасывался в отвал. Среди землистой массы с эритрином реликты ко-

бальтина встречаются довольно редко. Срок в 300—400 лет, прошедших со времени плавки медных руд, оказался достаточным для почти полного превращения значительных масс кобальтина в эритрин.

Со свойством кобальтовых минералов быстро окисляться на воздухе приходится иметь дело не только геологам, но и технологам. На Дашкесане установлено, что руды, пролежавшие в течение нескольких недель (в летний период) на поверхности, плохо флотировались на обогащательной фабрике, что безусловно связано с появлением пленок вторичных кобальтовых соединений на арсенидах кобальта (кобальтин, глаукоdot и данаит), препятствующих взаимодействию последних с реагентами (ксантаты).

Из рассмотрения условий миграции кобальта в зоне окисления Дашкесанского месторождения следует, что наиболее интенсивно эта миграция протекает в рудных залежах, приуроченных к тектоническим зонам, и в рудах, находящихся в условиях поверхности (отвалы).

Почти единственным кобальтовым минералом зоны окисления является эритрин. Обнаруженные в очень небольшом количестве черные землистые минералы, определенные как гетерогенит и винклерит (Крутов, 1937), представляют только минералогический интерес. Совершенно отсутствуют на месторождении кобальтсодержащие марганцовые соединения.

По данным спектральных и химических анализов, содержание кобальта в лимоните, мартите и водных карбонатах меди незначительно. В более глубоких горизонтах зоны окисления эритрин встречается в заметно больших количествах, чем в верхних ее горизонтах.

Данные о поведении кобальта в зоне окисления других месторождений очень неполны, и мы можем привести здесь только отдельные факты, имеющие отношение к рассматриваемому вопросу.

На Ишкининском месторождении медно-кобальтовых руд (Халиловский район), приуроченном к тектонически нарушенным зонам в серпентинитах, эритрин наблюдается на глубине до 20 м и более. Кобальтин, встречающийся здесь в обычной ассоциации с халькопиритом, пиритом и пирротинном, иногда целиком замещен эритрином. Редко наблюдаются псевдоморфозы эритрина по кобальтину. В сильно разрушенных и лимонитизированных серпентинитах иногда появляются интенсивные налеты эритрина без гипогенных минералов кобальта. Помимо эритрина, на месторождении преимущественно в периферических частях рудных тел, встречаются кобальтсодержащие водные марганцовые соединения типа асболанов.

По данным А. Г. Дуброва, в кобальт-золото-мышьяковом месторождении Ак-Джилга (Киргизская ССР) руды с поверхности выщелочены и содержат значительно меньше кобальта, чем не затронутые процессами окисления руды.

В последнее время получены данные о заслуживающих внимания количествах кобальта, обнаруженных в зоне окисления Меднорудянского и Блявинского месторождений. Данными о характере кобальтового оруденения на этих месторождениях мы не располагаем. На Пышминском медно-кобальтовом месторождении содержание кобальта в зоне окисления незначительно.

Различными авторами при описании отдельных месторождений приводятся данные о находках эритрина вне связи с гипогенными минералами кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

- Амирасланов А. А. Минералогическая характеристика колчеданных месторождений Урала и вторичные процессы в них. Тр. Всесоюз. инст. мин. сырья, 1937, вып. 121.
- Бринкман Р. О распределении полезных ископаемых по главным группам рудных месторождений. Перев. В. А. Обручева. Сб. Рудные месторождения, 1933, 7—24.
- Гинзбург И. И. и Пономарев А. И. Адсорбция никеля и других металлов водными силикатами железа. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1939, № 1, 85—93.
- Карасик М. А. О кобальтовых месторождениях Союза в связи с некоторыми особенностями генезиса кобальтовых руд. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1939, № 5, 42—70.
- Карасик М. А. Комплексная парагенетическая диаграмма Дашкесанского месторождения. Доклады Акад. Наук, 1941, 32, № 6, 401—405.
- Крутов Г. А. Минералогия и генезис кобальтового оруденения в Дашкесанском контактово-метасоматическом месторождении (Закавказье). Тр. Моск. геол. разв. инст. 1937, 10.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, 1936.
- Смуров А. А. Растворимость бикарбонатов никеля, кобальта и марганца в условиях существования грунтовых вод и углекислых гидротерм. Зал. Мин. общ., 1938, 67, № 3, 465—479.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1937, т. 3.
- Ферсман А. Е. 1. Геохимия кобальта. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1939, № 3, 7—24.
- Ферсман А. Е. 2. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Изд. Акад. Наук, 1939.
- Янишевский Е. М. Поведение висмута в условиях окисленной зоны Адрасманского месторождения. Сов. геол., 1937, № 1, 25—45.
- Gottschelk V. H. a. Buechler H. A. Oxidation of Sulphides (Second paper). Econ. Geol., 1912, 7, No. 1, 15—34.
- Walker T. L. Oxidation of Arsenides of Cobalt, Nickel and Iron. Amer. Min., 1926, 11, 66.
- Walker T. L. a. Parsons A. L. The rate of oxidation of Arsenides of Iron, Cobalt and Nickel. Contr. Canad. Min., Geol. Ser., 1925, No. 20, 41—48.
- Weigel Oskar. Die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser. Zs. Phys. Chem., 1907, 58, 293—300.

ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОМ СОСТАВЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТАТАРСКОЙ АССР

Л. М. Миропольский

«Минералы... пермского моря и суши не очень разнообразны, но зато весьма характерны и частью совершенно самобытны, характеризуют ряд геохимических особенностей района... Геохимическая ассоциация элементов весьма своеобразна».

Академик А. Е. Ферсман. Геохимия России, 1922, стр. 137—168.

Пермские отложения на территории Татарской АССР представляют сравнительно небольшую часть громадного поля их распространения на востоке Европейской части Союза. Чтобы излишне не повторяться в характеристике их, я отмечу только два факта: 1) невыдержанность характера осадков и фациальных условий их формирования во времени и пространстве и 2) тесную взаимосвязь первичной минерализации с фациальными особенностями осадконакопления. Особенности вещественного состава первичной минерализации и составных компонентов вмещающих пород не могли не сказаться на катагенных и гипергенных изменениях, на характере и появлении вторичной минерализации.

Проявления первичной и вторичной минерализации, известные ныне в пермских отложениях Татарии, связаны в большинстве случаев взаимными переходами и в совокупности составляют последовательно развивавшееся единое целое. Большинство вторичных минеральных выделений весьма приближенно можно рассматривать как производные единого многостадийного процесса, проявлявшегося более или менее одинаково по всей территории Татарии. С этой точки зрения местные различия в составе минерализации следует приписывать тому, что в одних местах являются четко выраженными более ранние стадии, а в других — более поздние. Отклонения в характере вторичной минерализации среди отдельных стратиграфических отделов и зон вызывались в ряде случаев влиянием проявления чисто локальных факторов. Такой сугубо минерало-литолого-геологический подход к решению задач геохимии пермских отложений объясняется тем, что этим вопросам взаимосвязи большинством исследователей уделялось в прошлом незаслуженно мало внимания. На это впервые сделал особый акцент акад. А. Е. Ферсман.

Таблица 1

Геохимическая диаграмма пермского моря и суши, по А. Е. Ферсману

Ряды	I	II	III	IV	V	VI	V.II	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ряды	
1	H			Si	(P)	S	Cl		K	Ca		C	N	O	(F)		2	
3	Na	Mg	Al	Sn	(As)	Se	Br			Sr		Ti	V*	Cr*	Mn	Fe, Ni	4	
5	Cu*									Ba								6
7																		8
9																		10

Современный минерало-литолого-геологический облик пермских отложений на территории Татарской АССР сложился в течение длительного геологического времени. В них установилось теперь как бы своего рода «равновесие», которое обладает в ходе протекающих изменений такой инерцией, что нужны новые геологические эпохи или проявления новых каких-нибудь экстраординарных факторов для того, чтобы заметно изменить как химический их состав, так и существующие минеральные ассоциации и характер геопроцессов.

Пермские отложения со стороны распространенности элементов в недавнем прошлом были мало исследованным объектом. К двадцатым годам текущего столетия в этой проблеме было почти все ново. Имевшиеся отрывочные сведения были тесно связаны с историей изучения минералов, полезных ископаемых, геологии и эти сведения находились в совершенно неоформившемся состоянии. Первые систематические данные по этому вопросу мы находим в монографии акад. А. Е. Ферсмана «Геохимия России». В этой выдающейся фундаментальной работе автором дается первый вариант установленной распространенности элементов для пермских отложений всего востока Европейской части Союза. Они были сведены акад. А. Е. Ферсманом в общеизвестную «геохимическую диаграмму пермского моря и суши», приведенную в неизменном виде в табл. 1.

Из таблицы видно, что акад. А. Е. Ферсманом впервые устанавливается для пермских отложений всей их области распространения 27 элементов. Элементы, поставленные в скобках (F, P, As и Br), им считаются «не вполне доказанными или случайными, по преимуществу связанными здесь с отложениями юры и мела», а элементы со звездочкой (V, Sr и Cu) — широко распространенными «лишь в восточной части области». Одновременно с этим акад. А. Е. Ферсманом отмечается, в согласии с акад. В. И. Вернадским, вероятность нахождения в медных рудах этого района дополнительно еще четырех элементов: Sb, Ag, Pb и Co.

Характеризуя и анализируя распространенность указанных в таблице элементов, акад. А. Е. Ферсман прежде всего увязывает присут-

Таблица 2
Элементарный состав пермских отложений Татарии

Ряды	I	II	III	IV	V*	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ряды
1			B	C	N	O	H		Li	Be							2a
2в			Al	Si	P	S	F		Na	Mg							3a
3в			Ga				Cl		K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	4
5	Cu	Zn	In				Br			Sr	Y	Zr		Mo			6
7	Ag			Pb	Bi		I			Ba				U			8
9										Ra							10

ствие их с минеральной ассоциацией и другими образованиями, здесь известными и развитыми. При этом он особо подчеркивает своеобразность «геохимической ассоциации элементов». По его мнению, «она состоит почти исключительно из элементов обычного поля, в котором, однако, появляется вся группа основных элементов — Ti, V, Cr, Mn, Ni, Fe и далее следующий по Менделеевской таблице Cu». Последние, «приурочиваясь к восточным частям района», по мнению акад. А. Е. Ферсмана, отражают собой «влияние Урала и основных выделений его магм». Элементы Sr и Ba как элементы правого телофильного поля в районе связаны «с известковой свитой осадков сернокислого и углекислого типа». Он приписывает появление их скоплений «к определенным биохимическим условиям», отмечая при этом обычную «связь» для «стронциевых соединений с регрессирующими морскими бассейнами».

Последующие двадцать лет после выхода в свет «Геохимии России» были затрачены на дальнейшее уточнение и расширение выявленных акад. А. Е. Ферсманом особенностей. Эта работа протекала в ряде случаев в связи с уточнением химического состава полезных ископаемых, а частью и целеустремленно при изучении распространенности элементов в разного рода имеющихся здесь минеральных выделениях. Полученный материал в результате проведенных работ пока еще оказывается недостаточным. Вследствие этого сейчас очень трудно строить вполне уверенные выводы об элементарном «скелетном» составе пермских отложений Татарии, сравнивать его с составом других районов, родственных по характеру, и достаточно убедительно формулировать основные геохимические черты этого участка их распространения. Базируясь в качестве основного критерия всецело на достоверно доказанных сведениях, элементарный состав минеральных образований в пермских отложениях Татарии представляется в том виде, как он дан в табл. 2.

Из обзора таблицы можно сделать прежде всего выводы чисто конституционного порядка. Их можно свести пока к следующим положениям:

1. Число доказанных элементов в «скелетном» составе минераль-

ных образований в пермских отложениях Татарии следует считать равным 40.

2. К категории вновь установленных здесь элементов следует отнести следующие: Li, Be, B, F, P, Co, Zn, Ga, Br, Y, Zr, Mo, Ag, In, J, Pb, Bi, Ra, U.

3. Присутствие элементов As, Se и Sn, указанных акад. А. Е. Ферсманом для всего поля распространения пермских отложений, следует для Татарии считать пока еще точно не доказанным.

4. Абсолютное большинство из вновь зафиксированных элементов следует считать в минеральных образованиях очень слабо распространенными; они обычно встречаются лишь в виде примесей и самостоятельного значения в качестве минералообразователей не имеют, исключение представляют только Pb и F в составе галенита и флюорита.

5. Ведущую роль в качестве минералообразователей здесь играют элементы: H, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr и Pb.

6. Вновь выявленные элементы установлены:

Li — в гипсе,

Be — в гипсах и кальците,

B — в гипсах, красной кирпичной руде, кварцах, халцедонах, опале, кремнях и палыгорските,

F — в флюорите и целестине,

P — в водах и доломитах,

Co — в палыгорските,

Zn — в халькозине,

Ga — в палыгорските,

Br — в водах,

Y — в целестинах и гипсах,

Zr — в гипсах, кальците, ангидрите и палыгорските,

Mo — в халькозинах, красной кирпичной руде и малахите, азурите, кремне,

Jp — в азурите,

J — в водах,

Pb — в галените, кальцитах, халькозине, малахите, азурите, красной кирпичной руде и кварцах,

Bi — в гипсе,

Ra — в водах,

U — в халькозине, красной кирпичной руде, малахите, кальците и палыгорскитах.

Переходя к более пристальному анализу ассоциации элементов, можно сделать и ряд других, более общих выводов.

Прежде всего бросается в глаза сравнительная простота элементарного вещественного состава. Особенность эта обуславливается, несомненно, своеобразием минерало-литолого-геологического строения пермских отложений края. В дальнейшем здесь, наверно, будет обнаружено дополнительно присутствие других элементов, но эта черта, вы-

явленная на современной стадии изученности, намеченная еще ранее акад. А. Е. Ферсманом, вероятно, и дальше сохранится.

Весьма характерным является развитие здесь почти всех элементов обычного поля, исключая только Sc. Эта особенность, намеченная академиком А. Е. Ферсманом, обусловлена, в первую очередь, спецификой минерало-литолого-геологического строения пермских отложений края, в частности — седиментационными процессами формирования осадков, совершенно лишенных прямых влияний магматогенных и других процессов.

Своеобразным нужно считать слабое развитие элементов сульфидного и телеофильного полей. Здесь соотношение в распространенности элементов резко смещено в пользу элементов обычного поля. Присутствие элементов других полей связано здесь в основном с влиянием Урала — с эрозионными продуктами его магматических и других образований.

Типичной особенностью пермских отложений края оказывается заметное развитие из халькофилов — Cu и отчасти Pb, из телеофилов — Sr. Главной причиной широкой распространенности первого из них это влияние Урала, а последнего — особенности состава вод самого пермского моря.

Специфичной особенностью являются парагенетические соотношения элементов. Здесь преобладающей формой нахождения оказываются карбонаты, сульфаты, окислы и гидроокислы. Гораздо более слабым распространением пользуется минерализация в виде сульфидов, галоидов, силикатов и реже — других соединений. При этом отмечается, как правило, особая неустойчивость сульфидов с явной тенденцией изменения их в первые формы как более устойчивые. Старый возраст зоны окисления, сравнительно большая глубина дренирования и пронизывающее влияние жидкой водной фазы способствуют, с одной стороны, сильному их изменению, перегруппировке и преобразованию в более устойчивые формы и, с другой стороны, появлению новых конструктивных кристаллических сооружений, преимущественно мало симметричных, но энергетически более стойких. Эту черту принимает большинство элементов как основных минералообразователей. При этом заметна явная тенденция у некоторых элементов, как, например, Mg, Ca, отчасти Fe, связываться с Si и Al в алюмосиликаты с выделением их концентраций преимущественно в верхних горизонтах, а у элементов энергетически слабых, например Na, — тенденция перехода в миграцию с почти полным удалением их из пермских отложений.

Наконец в пределах края отмечается неодинаково выраженная у элементов тенденция к интенсивности концентраций, способность давать сгущения. По степени количественного развития все элементы можно в грубой скале разбить на три категории:

1) элементы ведущие, с кларками высоких порядков: H, C, O, Mg, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu и Sr;

2) элементы подчиненные, с кларками значительно пониженных порядков: F, Na, Cl, Mn, Ni, Pb;

3) элементы акцессорные, с совершенно незначительными кларками, это все остальные элементы.

Первые элементы — типичные доминанты пермских отложений в крае. Они при общем широком распространении оказываются основными минералообразователями и концентраторами.

Вторые элементы имеют подчиненное значение. Это спорадические минералообразователи. Местами роль их несколько повышается.

Последние элементы — акцессоры, как правило, обладают совершенно ничтожным распространением. Они обычно констатируются только в виде примесей. Группа их изучена пока еще очень слабо и не может быть здесь сколько-нибудь определенно охарактеризована.

Как видно из изложенного, основной чертой «скелетного» вещественного состава пермских отложений Татарии является «гибридизация». Она обусловлена, с одной стороны, особенностями пермского моря и, с другой стороны, явлениями ассимиляции из терригенного, кластического материала. Можно думать, что здесь наиболее характерными, наиболее широко распространенными являются элементы моря, а подчиненными — элементы «суши». Пространственная распространенность их сильно меняется и находится в тесной связи прежде всего с различным характером осадков, процессов их формирования, а затем с влиянием ряда других, чисто локальных причин. Местами они проявляются в пределах одной и той же зоны. Но как общая закономерность эта особенность остается в силе, и это позволяет связывать все их проявление в одну общую цепь.

Одновременно с этим изучение элементарного состава минеральных образований в пермских отложениях Татарии, а равным образом сопоставление изменения его и проявления во времени позволяют в грубой схеме выявить и другую черту «доминирования». Из анализа минеральных образований получается впечатление, что более ранние стадии формирования осадков характеризуются преимущественно элементами моря, а более поздние — элементами «суши» при усложнении состава выделений. В пределах развития первичного минералообразования на одном и том же участке, связанного с близким процессом седиментирования, нередко отмечается более или менее ясно выраженной третья закономерность — «цикличность». В своем существовании она обусловлена неоднократно повторяющейся однотипностью процессов в общем этапе осадконакопления.

Заслуживающей внимания является постоянно наблюдаемая особенность — «перестраивания и подновления» состава разного рода выделений. В одних случаях и при одних процессах это проявляется в сторону усложнения состава, в других же, наоборот, к упрощению и

даже «самоочистке». Последнее, в частности, отчетливо прослеживается у вторичных выделений гипса (марьино стекло и селенит) как продуктов кристаллизации их мигрирующих водных растворов.

Некоторые из отмеченных особенностей, как видно, вносят разнообразие и усложнение в сравнительно монотонную и по существу простую картину элементарного «скелетного» состава минеральных образований в пермских отложениях Татарии. Само собой разумеется, в отдельных случаях и применительно к конкретно взятому объекту будут наблюдаться те или иные отклонения от намеченных выше закономерностей. Это в большинстве случаев будет, повидимому, обуславливаться местными причинами и различиями. Можно также предполагать, что по совокупности основных черт пермские отложения Татарской АССР вряд ли будут представлять какие-нибудь существенные отличия принципиального характера от состава их в других районах распространения, если в них не будут отмечаться влияния и воздействия других геопроцессов иного типа, чем мы имеем на территории Татарии.

ЛИТЕРАТУРА

- Блюмштейн З. М. Исследования Ижевских минеральных источников. Уч. зап. Казан. гос. унив., 1938, 98, кн. 2, 5—201.
- Миропольский Л. М. О распространении ванадия в каустобиолитах Татарии. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1939, № 3, 103—110.
- Миропольский Л. М. Галенит в пермских отложениях Татарии. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1940, № 3, 157—164.
- Миропольский Л. М. О флюорите и флюоритсодержащих породах в пермских и верхнекаменноугольных отложениях Татарии и Чувашии. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1941, № 2, 56—61.
- Миропольский Л. М. О распространенности никеля и меди в каустобиолитах Татарской АССР. Доклады Акад. Наук, 1942, 35, № 2, 170—172.
- Миропольский Л. М. и Боровик С. А. Результаты спектрального анализа целестина из верхнепермских отложений Татарии. Доклады Акад. Наук, 1942, 34, № 4—5, 127—129.
- Миропольский Л. М. и Боровик С. А. 1. Результаты спектрального анализа гипса из пермских отложений Татарии. Доклады Акад. Наук, 1943, 38, № 1, 37—41.
- Миропольский Л. М. и Боровик С. А. 2. Результаты спектрального анализа кальций-железо-медьсодержащих минералов и самородной серы в Татарии. Доклады Акад. Наук, 1943, 39, № 9.
- Миропольский Л. М. и Боровик С. А. 1. Результаты спектрального анализа ангидрита из пермских отложений Татарии. Доклады Акад. Наук (в печати).
- Миропольский Л. М. и Боровик С. А. 2. Результаты спектрального анализа кремнийсодержащих минералов из пермских отложений Татарии. Доклады Акад. Наук (в печати).
- Тагеева Н. В. К геохимии подземных вод Татарской республики. Доклады Акад. Наук, 1943, 39, № 6, 244—247.
- Чердынцев В. В. Содержание радона в водах Татарской АССР. Доклады Акад. Наук, 1942, 36, № 7, 223—224.
- Ферсман А. Е. Геохимия России. Научн. хим. техн. изд., 1922, 162—197.

К ГЕОХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ МАРГАНЦА

А. Г. Бетехтин

1. В своих «Очерках геохимии» (1934) акад. В. И. Вернадский дал исключительно интересный анализ истории миграции марганца в земной коре. В другой статье (Вернадский, 1937) он подошел к этому вопросу с точки зрения учения о полезных ископаемых.

Многократно подчеркивая огромную роль этого элемента в биохимических процессах, совершающихся в биосфере, В. И. Вернадский считает, что биогенным путем, т. е. с помощью марганцовых организмов, могли образоваться крупные скопления руд. «Между тем,— пишет он в одной из своих работ,— для наших главнейших марганцовых руд — типа Чиатури — все указывает, что они отличны от биогенного генезиса, обычного для марганцово-железных современных морских руд, для руд Керчи, к ним близких, и, вероятно, связаны с особыми организмами» (1937). В связи с этим он настаивает на постановке экспериментальных работ путем выделения и изучения деятельности соответствующих организмов — бактерий и грибов — как железо-марганцовых, так и чисто марганцовых. К сожалению, до сих пор эти работы не осуществлены в надлежащем виде.

С другой стороны, В. И. Вернадский ставит перед работниками, занимающимися изучением и разведкой марганцовых месторождений, задачу геохимического подхода при исследовании месторождений марганцовых руд в нашей стране. В своем докладе он высказывает ряд интересных положений по вопросам концентрации марганца в земной коре, требующих проверки при углубленном изучении обширного материала, который получается в процессе разведок и разработки месторождений.

Автор настоящей статьи в течение ряда лет принимал участие в изучении самых различных генетических типов марганцовых месторождений СССР. Новые фактические данные, которые были при этом получены, естественно, побуждают обсудить ряд вопросов, имеющих отношение к геохимии марганца.

2. Наиболее замечательной особенностью геохимии марганца является способность этого элемента образовывать разновалентные ионы. Как известно, в природные соединения марганец входит в виде двух-, трех- и четырехвалентных ионов.

Таким образом, минеральные образования, возникшие из водных растворов и содержащие минералы различных степеней валентности марганца, могут служить прекрасным индикатором изменений окисли-

тельно-восстановительного потенциала системы, следовательно, изменения концентрации водородных ионов в ходе тех или иных геохимических процессов.

Изучение последовательности выделения марганценосных минералов в рудах контактово-метасоматических и гидротермальных месторождений показывает, что наиболее ранними образованиями, как правило, являются браунит и вслед за ним гаусманит. К концу процессов они сменяются родохрозитом, манганокальцитом, нередко в сопровождении сульфидов (в том числе и алабандина); иногда вместо них образуются различные силикаты двухвалентного марганца. Стало быть процесс минералообразования характеризуется постепенным понижением окислительно-восстановительного потенциала растворов. Точно такая же картина наблюдается и при воздействии магмы на осадочное месторождение марганца (например, базальтовой магмы в Чиатурском месторождении). Как и в других гидротермальных месторождениях, в последующие моменты эндогенной минерализации, особенно при наложениях позднейших фаз минерализации, иногда создаются условия местного нарушения в режиме кислорода, тогда в виде исключений наблюдается обратный процесс, выражающийся в окислении ранее образовавшихся минералов.

Совершенно закономерное явление изменения валентности марганца устанавливается также в отложениях неметаморфизованных осадочных месторождений (Чиатурское, Полуночное и др.). Весьма характерно, что вблизи береговой линии морских бассейнов, в условиях достаточного доступа кислорода, образуются высшие окислы четырехвалентного марганца (пиролюзито-псиломелановые руды). По мере удаления от береговой линии, т. е. по мере понижения дна бассейна, в составе руд все большее и большее участие принимают соединения трехвалентного марганца (манганитовые руды). Наконец, фации окисных руд постепенно сменяются фацией карбонатных руд (родохрозитовые и мангано-кальцитовые руды), т. е. соединениями двухвалентного марганца, образующимися в условиях явного недостатка кислорода, в условиях разложения органического вещества, сопровождающегося сероводородным брожением.

При процессах регионального метаморфизма в зависимости от окислительно-восстановительных условий, которые, в свою очередь, зависят от глубины, на которой происходит метаморфизм, мы по марганцевым минералам точно так же можем проследить зависимость состава руд от окислительно-восстановительного потенциала. В условиях небольших глубин, при достаточном доступе кислорода, в процессе метаморфизма возникают крупнокристаллические пиролюзитовые руды в виде обильных прожилков (Аккермановское марганцевое месторождение на Южном Урале). В более глубинных условиях за счет первично-

осадочных гидроокисных руд образуются браунито-гаусманитовые руды, т. е. соединения преимущественно трехвалентного марганца (месторождения Центрального Казахстана). Наконец, в восстановительных условиях на больших глубинах имеет место преобразование первичных окисных руд в силикатовые или карбонатно-силикатовые руды, состоящие главным образом из родонита, бустамита, спессартина, родохрозита и др. (месторождения в девонских яшмах Примагнитогорского района на Южном Урале). Причем не может быть сомнения в том, что этот процесс метаморфизма прошел через предварительные стадии восстановления, указанные выше.

Таким образом, во всех трех приведенных примерах геохимических процессов мы имеем закономерный ход реакций, свидетельствующий о понижении окислительно-восстановительного потенциала.

3. Давно уже было установлено, что крупнейшие скопления богатых марганцовых руд генетически связаны с экзогенными геологическими процессами, совершающимися за счет солнечной энергии. Что касается эндогенных образований в земной коре, то для них чрезвычайно характерно рассеяние марганца, главным образом в виде изоморфной примеси в двухвалентной форме в многочисленных силикатах и других соединениях.

Те сравнительно редкие скопления соединений марганца, которые иногда встречаются в контактово-метасоматических и гидротермальных месторождениях, по крайней мере, в ряде случаев, обязаны своим происхождением, как это совершенно справедливо предполагает В. И. Вернадский, тому, что гидротермальные растворы, сами по себе первоначально не обогащенные марганцем, усваивают его соединения по пути их циркуляции из марганценосных окружающих осадочных или метаморфических пород. Непосредственно связанные с магматическими массивами месторождения полезных ископаемых обычно не обнаруживают больших кларков концентрации марганца.

Прекрасным примером в этом отношении является район Лебяжинско-Высокогорского сиенитового массива у г. Нижний Тагил, с которым генетически связаны контактовые месторождения железных руд и Сапальское марганцовое месторождение. Весьма любопытно, что магнетитовые руды Лебяжинского месторождения и горы Высокой, располагающиеся непосредственно у контакта с сиенитом, практически лишены содержания марганца, так же как и сопровождающие их скарны, тогда как Сапальское месторождение, расположенное среди мраморизованных известняков на некотором удалении от контакта с сиенитами и обладающее всеми признаками типичного гидротермального месторождения, сложено браунито-гаусманитовыми и гематито-магнетитовыми рудами. Если бы эманации сиенитовой магмы содержали в значительных количествах соединения марганца, то трудно было бы

объяснить отсутствие скоплений этого элемента в многочисленных выходах магнетитовых залежей и скарных пород.

Весьма вероятно, что эти соединения были заимствованы циркулировавшими растворами из нижележащих осадочных толщ, возможно девонского возраста. Иначе трудно объяснить столь резко выраженный кларк концентрации марганца на фоне бедных марганцем эндогенных образований, генетически связанных с сиенитовой магмой.

4. Несмотря на то, что экзогенные толщи (включая сюда метаморфизованные осадочные породы) часто содержат богатейшие залежи марганцевых руд, все же общий весовой кларк марганца в них едва ли превышает кларк этого элемента в эндогенных массах. Мало того, как показывают ориентировочные подсчеты, общие количества марганца в осадочных месторождениях промышленного значения составляет лишь ничтожную долю от того количества марганца, которое содержится в рассеянном состоянии среди пород всех осадочных толщ (известняков, песчаников, глинистых сланцев и т. д.), несмотря на то, что для некоторых из них мы имеем даже отрицательный кларк концентрации этого элемента.

Хотя весовой кларк марганца в богатых рудах нередко достигает 400—500 (а для железа в богатых железных рудах всего 10—12), все же он несравненно ниже встречающихся в природе кларков концентрации цветных металлов. Тем не менее, если сравнивать скопления осадочных марганцевых руд с аналогичными по условиям образования осадками кремния, железа, алюминия, то легко видеть, что кларки концентрации марганца бывают все же во много раз выше кларков концентрации этих элементов.

В связи с этим встает вопрос о способе концентрации марганца в осадочных накоплениях. В. И. Вернадский в этом вопросе придерживается взгляда биогенного происхождения марганцевых руд.

Не подлежит, конечно, никакому сомнению, что марганец, так же как железо, кальций, магний и другие элементы, играет большую роль в развитии живой материи. Весьма вероятно, что при непосредственном участии микроорганизмов на дне водных бассейнов образуются марганцевые конкреции. Трудно, например, иначе представить себе образование отдельных железо-марганцевых желваков на дне некоторых морей, вода которых имеет резко отрицательный кларк концентрации марганца — 10^{-5} . Весьма возможно, что активную роль марганцевые микроорганизмы играют также в формировании конкреций в некоторых почвах, озерах и других местах биосферы. Однако вряд ли было бы правильным допускать мысль о том, что все осадочные месторождения марганца обязаны своим происхождением непосредственно жизнедеятельности микроорганизмов, отвергая возможность осаждения соединений марганца химическим путем подобно осадкам соединений других

элементов, сопутствующих накоплениям окислов и гидроокислов марганца, в частности, огромных масс опала, иногда гидроокислов железа, минералов глинозема и др.

5. При решении вопроса о способе образования марганценосных осадков нельзя не учитывать химических свойств различных соединений марганца. Как известно, растворимые в воде соли двухвалентного марганца в окислительной обстановке легко окисляются, образуя осадки, т. е. нерастворимые соединения четырехвалентного марганца. Это свойство марганца играет огромную роль в образовании скоплений марганцовых руд в экзогенных условиях.

В зонах окисления марганцовых месторождений под влиянием воды и кислорода воздуха все минералы, представляющие соединения низких окислов марганца (родохрозит, родонит, манганит, браунит, гаусманит и др.), подвергаются окислению и разложению. При этом образующиеся труднорастворимые соединения четырехвалентного марганца (вернадит, минералы группы псиломелана и пиролюзит) скопляются в самой верхней части зоны окисления, образуя богатые марганцовые шляпы. Характерно, что в процессе окисления силикатов и карбонатов марганца происходит почти полный вынос кремнезема (в виде золь) и углекислоты, однако взамен этого наблюдается обогащение окислов марганца водой.

Перенос соединений марганца речными водами вероятнее всего совершается в виде золь гидрата двуокиси марганца, которые легко получают искусственным путем и также легко коагулируются под влиянием электролитов.

Меньшее значение в природных условиях имеет перенос в виде малоустойчивого бикарбоната двухвалентного марганца — $Mn(HCO_3)_2$. Это соединение в присутствии кислорода и в условиях недостатка углекислоты распадается с образованием нерастворимой двуокиси марганца. Подобные условия в природе встречаются довольно часто: аэрация вод имеет место в быстротекущих порожистых (изобилующих водопорогами) горных речках, а также в озерах под действием прибоя волн и т. д.; обеднение вод углекислотой, как установлено, происходит под влиянием повышения температуры растворов, что имеет место в летнее время, а также под влиянием фотосинтеза растений, поглощающих углекислоту с выделением кислорода. Неудивительно поэтому, что налеты и корки черных гидроокислов марганца нередко наблюдаются на галечниках и песках горных долин. Становится также понятным, почему в некоторых озерах с пресной мягкой водой, как это блестяще показал Киндл (Kindle, 1932), для богатых диатомовыми водорослями озер Канады наблюдаются налеты, корки, конгломераты с окислами марганца в цементе, наконец, самостоятельные «монетные» и плоские щитовидные конкреции с концентрически-зональным строением, рас-

пространенные только в прибрежных галечных отмелях, т. е. в зонах активного действия прибоя волн.

Исключительный интерес представляют исследования Цапфе (Zarffe, 1931) о каталитической роли двуокиси марганца. Он показал, что окислы марганца, в частности пиролюзит, как каталитические агенты производят осаждение окислов марганца из раствора гораздо быстрее, чем бактерии. Достаточно выделиться хотя бы биогенным путем незначительному количеству окислов марганца, как дальнейший процесс осаждения может пойти преимущественно химическим путем. Киндл указывает, что поверхности некоторых обломков пород обильно покрыты диатомовыми водорослями, жизнедеятельность которых в летнее время могла дать начало осаждению окислов марганца за счет растворенного в водах бикарбоната. Действительно, в ряде плоских конкреций на их нижней стороне сохранились в виде корки диатомитовые массы. Крайне интересны также наблюдения, которые произвел Киндл над явлениями роста обломанных дископодобных конкреций. Оказывается, что в этих случаях гораздо более быстрое нарастание концентрических зон окислов марганца происходит вдоль обломанных краев конкреций, где каталитическое действие, очевидно, проявляется более резко.

6. Детальное изучение в полированных шлифах сферических стяжений Никопольского, Чиатурского, Полуночного и других месторождений показывает другую картину их строения. Эти стяжения обнаруживают поразительное сходство их структуры с концентрически зональным строением типичных коллоидных сгустков, характерных для минеральных тел или сферических образований, полученных искусственно при коагуляции коллоидных растворов. Весьма характерно, что эти сферические стяжения в тесном соприкосновении друг с другом взаимно деформированы без разрыва отдельных слагающих их концентров, что убеждает в том, что они в момент возникновения представляли эластичные тела, т. е. гели. По своему строению они совершенно не похожи на те структуры желваков, которые Б. В. Перфильев считает характерными для тел биогенного происхождения.

Если мы допускаем гелевую природу марганцовых руд, то мы, естественно, должны допустить и существование марганцовистых зелей, при коагуляции которых могли образоваться гели. Однако важно подчеркнуть, что изучение количественного значения коагулятов в отдельных прослоях руд заставляет притти к выводу о том, что золи должны были быть значительно более концентрированными, чем это мы имеем в обычных речных водах. Увязать образование концентрированных зелей с разрушением каких-либо обогащенных марганцем пород суши никак не удастся.

В поисках разрешения этого вопроса мы можем остановиться лишь на следующем, как одном из наиболее вероятных предположений. В момент образования месторождений должно было происходить мас-

совое химическое разложение выветривавшихся горных пород суши. При этом, весьма возможно, большую роль в ускорении этого процесса могли играть биохимические факторы. Подобно другим представителям органического мира, марганцовые микроорганизмы в определенные моменты истории развития осадочных толщ могли достигать мощного расцвета. Едва ли случайно, что наибольшие скопления осадочных марганцовых руд приурочены к определенным эпохам: кембрийской, нижнекаменноугольной, особенно нижнетретичной.

Было бы нелепо также отрицать возможность существования специфических марганцовых микроорганизмов в местах накопления химических осадков. В органической природе хорошо известна зависимость размножения тех или иных организмов от состава среды, в которой они находят себе пищу. Поэтому не случайна, например, ассоциация скелетов радиолярий и диатомей с кремнистыми химическими осадками, фораминифер — с известковистыми осадками, и т. д. Однако следует сказать, что каких-либо продуктов жизнедеятельности марганцовых организмов, по крайней мере в Чиатурском месторождении, пока с достоверностью установить не удалось.

7. В тесной связи с вопросами геохимии находится и минералогия марганца. В последнее время в этой области получен ряд новых данных.

Наибольший интерес представляет установление природной метамарганцовистой кислоты, вернее, гидрата двуокиси марганца, которой дано название вернадита — $MnO_2 \cdot nH_2O$. Это соединение представляет собой богатый водой коллоид, в котором содержание воды колеблется в зависимости от степени дегидратации ($n = 0.4—1.0$). В плотных массах минерал обладает черным цветом и смоляновидным блеском, а в порошковатых разностях — цветом черты, т. е. коричневой или шоколадно-бурой окраской. Этот минерал легко образуется в процессе окисления карбонатов и силикатов двухвалентного марганца и потому широко распространен в марганцовых шляхах. Раньше его ошибочно принимали за минерал манганит (по цвету черты и обилию воды). Однако по химическому составу и другим свойствам эти минералы резко отличны друг от друга. В настоящее время совершенно точно установлено, что манганит в зонах окисления марганцовых месторождений является неустойчивым минералом, потому не может встречаться в неизменном состоянии. Он образуется и может существовать лишь в условиях некоторого недостатка кислорода.

В лабораторных условиях гидрат двуокиси марганца легко получается в виде осадка различными путями. По внешним свойствам он совершенно идентичен порошковатым разностям вернадита. Это соединение обладает слабым кислотным характером. Со щелочами и щелочными землями (в частности с CaO) оно образует кислые соли непостоянного состава (манганиты в широком смысле слова).

Подобные соли марганцовистой кислоты чрезвычайно широко раз-

пространены в природе. Это — ничто иное, как разнообразные по составу и различные по названиям минералы группы псиломелана (или вада), как это совершенно справедливо раньше допускал В. И. Вернадский. Общая химическая формула их может быть выражена следующим образом: $m\text{RO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, причем сумма оснований обычно резко уступает молекулярному количеству двуокиси марганца.

В качестве оснований или добавочных окислов в них могут присутствовать: MnO , CaO , MgO , BaO , иногда CuO , NiO , CoO , ZnO , PbO , K_2O , Na_2O и др. Из них наибольшим распространением пользуется «собственно псиломелан», т. е. соль закиси марганца. Как устанавливается в последнее время, кроме считавшихся распространенными других минеральных видов этой группы, нередки также кальций- и магний-содержащие псиломеланы. Закись марганца в том или ином количестве входит в большинство анализированных образцов псиломелана.

Минераграфические и рентгенометрические исследования показывают, что минералы группы псиломелана представляют, несомненно, кристаллические вещества с различными кристаллическими решетками. К сожалению, последние известны еще далеко не для всех видов и разновидностей, входящих в эту обширную группу минералов.

Очень часто минералы этой группы характеризуются колломорфным строением, иногда плотным, иногда рыхлым или землистым, свидетельствующим о первоначально коллоидной их природе. В силу этого в них нередки также примеси таких посторонних веществ, как кремнезем в виде опала, окись железа в виде самостоятельных выделений лимонита, затем глинозем в виде глинистого вещества, иногда соединения с пятиокисью фосфора и др. Что касается предположения о присутствии в псиломеланах окисла Mn_2O_3 , то нужно сказать, что оно мало вероятно. Окончательно этот вопрос может быть решен лишь после того, как будет разработана методика непосредственного определения трехвалентного марганца при химических анализах. Первые попытки в этом направлении были сделаны А. Занько и В. Стефановским, а затем Д. И. Эристави и Д. Н. Барнабишвили (1942).

Как вернадит, так и большинство минералов группы псиломелана, особенно более богатых закисью марганца, не вполне устойчивы в поверхностных условиях. В качестве новообразования в них возникает пиролюзит. В процессе окисления и дегидратации бурый цвет черты, свойственный псиломеланам, постепенно сменяется темнобурым и затем черным (цвет порошка пиролюзита).

8. Крайне загадочным считается также вопрос о химической конституции браунита. Одни авторы приписывают этому минералу формулу Mn_2O_3 , другие — формулу $3\text{Mn}''\text{MnO}_3 \cdot \text{Mn}'\text{SiO}_3$, т. е. рассматривают его как изоморфную смесь марганцовой соли метамарганцеватистой кислоты и метасиликата марганца. Такая формула выводится довольно приближенно на основании данных химических анализов браунитовых

руд и даже отдельных кристаллов браунита (из индийских месторождений). Содержание кремнезема, вообще говоря, колеблется, достигая 8, иногда 15%, а содержание MnO является часто избыточным по отношению к MnO_2 (для формулы Mn_2O_3). Нужно заметить, что микроскопически анализированные образцы не изучались.

Нами были изучены брауниты Сапальского месторождения марганцевых руд гидротермального происхождения. В полированных шлифах под микроскопом в кристаллах браунита были обнаружены явления частичного, а местами полного замещения его мелкозернистыми агрегатами гаусманита. Вообще нужно сказать, что парагенезис этих двух минералов, часто в сопровождении кварца и барита, широко распространен в метаморфизованных месторождениях Центрального Казахстана. Любопытно, что химический анализ браунита, лишенного кварца и не тронутого замещением гаусманитом, показал полное соответствие его данных формуле Mn_2O_3 . Избыточное содержание закиси марганца по сравнению с двуокисью, естественно, будет иметь место в тех случаях, когда браунит частично замещен гаусманитом. Что касается содержания кремнезема, то оно по всем данным обусловлено наличием тонкодисперсного кремнезема в браунитовых массах.

Таким образом, нет серьезных оснований допускать возможной изоморфной смеси силиката марганца с кислородным его соединением.

Нельзя быть уверенным и в том, что браунит представляет собой марганцевую соль метамарганцевистой кислоты. Поведение браунита в природных условиях крайне напоминает поведение гематита, точно так же, как гаусманит образуется примерно в тех же окислительно-восстановительных условиях, что имеет место и для магнетита. По всей вероятности, браунит представляет собой окисел трехвалентного марганца. Это можно будет проверить после того, как будет разработана методика определения трехвалентного иона марганца.

ЛИТЕРАТУРА

- Аносков Ф. Я. и Гинзбург И. И. Очерки по геохимии марганца. Тр. Ломоносов. инст. Акад. Наук, 1938, 9, 95—123.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Л., ОНТИ, 1934.
- Вернадский В. И. Геохимия марганца в связи с учением о полезных ископаемых, Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия, 1937, 229—246.
- Ферсман А. Е. Геохимия. Геохимиздат, 1939, т. 4.
- Эристави Д. И. и Барнабишвили Д. Н. Определение трехвалентного марганца в марганцевой руде. Сб. Химический анализ марганцевых руд. Изд. Акад. Наук Груз. ССР, Тбилиси, 1942, 9—15.
- Kindle E. M. Lacustrine concretions of manganese. Amer. Journ. Sci., ser. 5, 1932, 24, 495—504.
- Zapffe C. Deposition of manganese. Econ. Geol., 1931, 26, 799—832.

ПЕТРОГРАФИЯ

П. И. Лебедев

1. Проблема «гранитной магмы» в современной ее постановке является не только петрологической проблемой, имеющей своей задачей изучить и разрешить условия генезиса гранитных интрузивов и происхождение при их формировании колоссальных дифференциатов и контаминантов, но и проблемой взаимосвязи петрогенезиса и металлогенических явлений в земной коре.

2. Современное представление о гранитной магме, обогащенное основными за прошедшее столетие громадного фактического материала в области мировой региональной петрографии, опирающееся в своем теоретическом фундаменте на вновь возникшие смежные отрасли знания (физическая химия, геохимия и др.) и трактуемое в то же время вне отрыва от геологической базы, приближается к тому комплексному пониманию ее в отношении взаимосвязей продуктов неорганической природы (изверженные породы, руды, минеральные источники и газы), которое — при уровне научного знания — господствовало в естествознании в первой половине XIX века (Эли-де-Бомон, Дароме и др.).

3. Некоторый кризис, переживаемый геологией при развитии основных представлений о гранитной магме, выражается как бы появлением ряда новых гипотез для объяснения генезиса гранитов (гипоте-

1. Настоящая статья представляет собой некоторые выкладки и обобщения, сделанные при обработке большого фактического материала по петрографическим формациям Кавказа. Основной задачей, приходится в работе «Петрографические формации Главного Кавказского хребта» (рукопись).

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ СИЛИКАТОВЫХ И РУДНЫХ МАГМ

(В связи с петро-металлогеническими формациями Кавказа¹)

П. И. Лебедев

I

1. Проблема «гранитной магмы» в современной ее постановке является не только петрологической проблемой, имеющей своей задачей изучить и разрешить условия генезиса гранитных интрузивов и происходящие при их формировании явления дифференциации и контаминации, но и проблемой взаимосвязи петрогенетических и металлогенических явлений в земной коре.

2. Современное представление о гранитной магме, обогащенное освоением за прошедшее столетие громадного фактического материала в области мировой региональной петрографии, опирающееся в своем теоретическом синтезе на вновь возникшие сопредельные отрасли знания (физическая химия, геохимия и др.) и трактуемое в то же время вне отрыва от геологической базы, приближается к тому комплексному пониманию ее в отношении взаимосвязи продуктов неорганической природы (изверженные породы, руды, минеральные источники и газы), которое — при ином уровне научного знания — господствовало в естествознании в первой половине XIX века (Эли-де-Бомон, Дюроше и др.).

3. Некоторый кризис, переживаемый геологией при развитии основных представлений о гранитной магме, выражается как в появлении ряда новых гипотез для объяснения генезиса гранитов (гипоте-

¹ Настоящая статья представляет собой некоторые выводы и обобщения, возникшие при проработке большого фактического материала по петрографическим формациям Кавказа. Основной материал приводится в работе «Петрографические формации Главного Кавказского хребта» (рукопись).

за гранитизации флюидами и эманациями осадочных и метаморфических пород, гипотеза «зарождения гранитов» в геосинклиналях при орогенических процессах и др.), так и в происходящей в некоторых странах острой дискуссии о физико-химической природе породообразующих и рудообразующих растворов (дискуссия в США в связи с книгой Graton, «Nature of the Ore-forming Fluid»).

4. Основными методами научного исследования в указанной области должны быть методы интерпретации природных явлений при помощи физико-химических представлений о природе магмы (соотношение между основными и гранитными «стадиями» состояния магматических образований, вопросы переноса отдельных составных частей магмы в газообразном состоянии и т. д.). Кроме того, должен производиться детальный геологический анализ взаимоотношений между гранитными и рудными образованиями.

5. Научное понимание явлений, происходящих в гранитной магме, не может быть достигнуто без учета явлений, протекающих в основной магме, так как все больше и больше накапливается материалов для заключения о том, что основная и кислая магма связаны общими эволюционными взаимоотношениями.

6. Задачами изучения гранитных интрузивов Северного Кавказа и Закавказья, а также генетически с ними связанных рудных месторождений, является как изучение закономерностей парагенезиса петрографических и рудных образований, так и исследование в области прогноза рудных месторождений.

II

7. В процессах, формирующих комплексы изверженных пород и связанные с ними зоны и комплексы рудных месторождений, принимают участие три физико-химические «единицы», которым условно можно придать название магм:

а) основная магма, больше всего приближающаяся к обычному представлению петрологии о базальтовой магме;

б) гранитная магма, представляющая комплекс химических соединений, в некоторых случаях диссоциированных на ионы или атомы, находящихся в состоянии раствора или в газообразном состоянии;

в) рудная магма, также в растворенном состоянии (жидкая и газообразная фаза), концентрирующая в себе те химические элементы и их соединения с серой, галоидами, кислородом и пр., которые обычно приписываются гранитной магме и обуславливают ее металлоносность.

8. Сравнение химизма базальтовой магмы с химизмом гранитной магмы (в современном о ней представлении), наряду с учетом геологических соотношений между породами обеих групп (обычная после-

довательность при петрогенезисе: породы основные → породы кислые), дают основания для вывода, что физическое состояние и физико-химическая природа основных пород — «основной магмы», действительно отвечают общепринятому в петрографии представлению о стадиях и фазах консолидации изверженных пород.

9. По своему химизму основная магма и связанные с нею основные породы тоже формально могут быть рассматриваемы как состоя-

Таблица № 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0?	
	<i>Элементы силикатовых магм</i>								Благородные газы 2He
3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F		10Ne	
11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl		18Ar	
19K	20Ca	21Sc	<i>Рудные элементы базальтовой магмы</i>						
			22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe 27Co 28Ni		
	<i>Рудные элементы гранитной магмы</i>								
29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br		36Kr	
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Ma	44Ru 45Rh 46Pd	54X	
55Cs	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Fe	53I		
	56Ba	57-77TR	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os 77Ir 78Pt		
87(Vi?)	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85(Nb?)	86Em	
	<i>Радиоактивные элементы</i>								
	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U				

щие из двух групп элементов: а) силикатообразующих элементов, присутствующих и в гранитной магме, но с иными количественными соотношениями (см. ниже); б) рудных элементов базальтовой магмы (табл. 1).

В противоположность отношениям, существующим в гранитном комплексе между соответствующими группами, т. е. между щелочными кремнекислыми растворами, являющимися собственно «гранитизирующими», и растворами рудными, здесь, в основной магме, можно на основании всего громадного материала, касающегося рудных месторождений (группа железа и группа тяжелых металлов — платины), предполагать иные (химико-генетические отношения (см. табл. 1).

В основной магме группа соединений силикатообразующих элементов и группа свойственных ей рудных элементов образуют гомогенный магматический раствор, отвечающий нашим представлениям о габбровой или базальтовой огненно-жидкой магме (с «вдвинутыми» в нее потенциальными рудными месторождениями).

10. В связи с этим к базальтовой магме вполне приложимы физико-химические принципы, регулирующие, по представлению петрогра-

фов, процессы магматической и кристаллизационной дифференциации, в то время как все изверженные породы, являющиеся дериватами гранитной магмы, представляют результат не дифференциационных, а скорее контаминационных процессов (см. ниже о гранитной магме).

11. Химические элементы, входящие в состав соединений, которые образуют «гранитную магму» в современном ее понимании, можно разделить на две группы (табл. 1): а) группу элементов, строящих «сухую» алюмосиликатовую магму, и б) чисто «рудную» группу элементов, входящих в состав сернистых, галоидных, окисных и прочих соединений большей или меньшей сложности.

12. «Рудные элементы» гранитной магмы связаны в большинстве случаев с гранитами только морфологически, а не химико-генетически. Эта группа элементов, при определяющем их генезис факторе летучести в форме галоидных, сернистых или окисных соединений, является самостоятельной природной группой, своеобразной рудной магмой, налагающейся на чисто петрогенетические процессы под влиянием преимущественно тектонических явлений (особенно характерны при этом взаимоотношения между оловом, вольфрамом и молибденом, с одной стороны, и гранитами — с другой).

13. Сравнение двух групп элементов по признаку образования ими летучих и нелетучих химических соединений показывает, что: а) одна группа элементов, образующих нелетучие галоидные соединения, является группой «породообразующих элементов» (основной и кислой магм); б) вторая часть элементов, способных давать летучие галоидные соединения, является группой «рудообразующих элементов», характерной по ассоциации их с породами гранитной магмы.

14. Является ли правильным название «рудные элементы гранитной магмы»?

Если комплекс «рудных элементов», дифференцирующихся и попадающих в различные подзоны одной вертикальной или горизонтальной металлогенической зоны, т. е. рудные магмы, с одной стороны, а с другой, — комплекс элементов, образующих «гранитную магму», являются генетически самостоятельными, то можно ли говорить о «рудных элементах гранитной магмы»?

С таким же правом можно говорить о гранитных элементах рудной магмы, если пренебречь вопросами количественного соотношения обеих групп элементов в земной коре.

15. Гранитная магма, таким образом, представляет в основном и существенном термально-пневматолитовый комплекс указанных элементов (табл. 1) и их соединений, а также, в редких случаях, действительно силикатовый раствор (в обычном понимании «магму»).

Возможно, что историческое развитие взглядов на природу гранитной магмы приводит к потере петрографией понятия этой «гранитной»

магмы, которая в виде переплавленных участков в геосинклинальных областях станет уделом и принадлежностью, главным образом, геологии (см. гипотезу Lugeon-Кропоткина).

16. В отношении химической природы так понимаемой гранитной магмы, а также рудной, можно высказать предварительно предположение о приуроченности «Alcaline solutions» и «acid solutions» (по Феррег — стадии единого процесса) к различным генетическим типам «магм», а именно:

1) «Alcaline solutions» — гранитные магмы с мало изученной в конце концов физико-химической природой создают, согласно Н. Backlund, Mac-Gregor и др., «фронт гранитизации».

2) «Acid solutions» — рудные галоидно-сульфидные магмы существенно пневматолито-гидротермальной природы создают «рудные месторождения».

Какова последовательность этих двух типов растворов и связь этой последовательности (включая явления интрузии и основной «настоящей» магмы) с магмотектоническими факторами — все это составляет содержание крайне важной ветви геологического знания, синтезирующей данные тектоники, петрологии и учения о рудных месторождениях.

III

17. Граниты являются полигенными породами,¹ т. е. образуются в природе различными геологическими и физико-химическими процессами в различной природной обстановке.

Только часть гранитов, притом, возможно, небольшая часть по занимаемой ими площади и объему, в том или ином районе образуется так называемым «магматическим путем», хотя, как и в понятие магмы, как указывается выше, в настоящее время приходится вкладывать существенно иное содержание, чем двадцать лет назад.

Металлогеническое значение могут иметь преимущественно граниты ортомагматического происхождения; указания же на площади развития гранитов других генетических типов могут иметь то значение, что позволяют сразу же поставить и осветить вопрос о неприуроченности к ним металлоносных компонентов.

18. Кроме указанного выше ортомагматического типа гранитов, имеются все основания считать (на базе фактов региональной петрографии) существующими в природе еще следующие группы их:

1) граниты метасоматического происхождения, т. е. переработанные флюидами и растворами в гранитные породы осадочные и метаморфические образования (тип цейских гранитов, а также гранитов Кассарского ущелья);

¹ См. обзор представлений о генезисе гранитов в работе Б. М. Куплетского (1942).

2) граниты палингенетические, т. е. переплавленные из гранитного материала нормального происхождения;

3) граниты, возникшие согласно гипотезе Lugeon, развитой и обоснованной в последнее время П. Н. Кропоткиным.

Существенное значение имеет то обстоятельство, что граниты последних трех типов, как указано выше, являются, как правило, стерильными в отношении металлоносных компонентов.

19. Каково же происхождение нормальных ортомагматических гранитов?

Граниты магматического происхождения, в свою очередь, могут быть подразделены на два вида:

а) Граниты, являющиеся непосредственно продуктами перехода из жидкого состояния в твердое, т. е. продуктами формирования гранитной магмы в вышеприведенном толковании. К этому типу гранитов могут быть отнесены лейкократовые разности типа аляскитов, гранофиров (экструзивная фация — кварцевые кератофиры), аплитобразных гранитов и т. д. В химическом отношении это высококремнекислые щелочные граниты.

В тех случаях, когда дериваты такой гранитной магмы «заражаются» при своем формировании дериватами рудной магмы (т. е. когда тектонические пути тех и других пересекаются), мы получаем нормальную, в обычном понимании, металлоносную гранитную магму.

В тех же случаях, когда такого скрещивания с рудными флюидами не происходит, получаются стерильные от всяких металлоносных примесей лейкократовые гранитоидные кислые образования.

б) Ко второму типу гранитов магматического происхождения может быть отнесена мало изученная, наиболее важная и характерная для геосинклинальных областей, а также для платформенных участков группа гранитов, доведенных до «гранитного состояния» из пород основных — медленными контаминационными процессами. Активными агентами такой «проработки» основных пород, дающей нормальные, в нашем понимании, граниты, является тот комплекс щелочных кремнекислых растворов, который условно выше назван «гранитной магмой».

20. Этот процесс получения «настоящих гранитов» путем контаминационных явлений, т. е. путем медленных метасоматических изменений породообразующих минералов в основной породе, с одной стороны, а с другой, — путем кристаллизации в интерстициях возникающих пород гранитного типа новой группы породообразующих минералов — щелочных полевых шпатов и кварца (главным образом), является процессом чрезвычайно медленным и для своего полного завершения (т. е. для полного исчезновения в происшедшем таким образом граните реликтов основных пород) требует длительного геологического времени.

21. Нормальные граниты возникают в качестве окончательного продукта этого геологического медленного процесса лишь при условии его непрерывности. Если же в связи с тектоническими условиями формирования интрузивов в ходе контаминационных явлений имеет место перерыв (скачок большей или меньшей амплитуды), то в зависимости от этой амплитуды могли происходить те или иные петрогенетические серии пород, которые могут быть названы контаминационными рядами.

«Узловыми точками» в этих непрерывных рядах можно считать монцониты-чарнокиты, затем диориты, кварцевые диориты и, наконец, гранодиориты; все они, повидимому, отвечают каким-то устойчивым, часто повторяющимся в природе перерывам при этих длительных гранититообразующих процессах.

22. То, что выше было сказано о полной применимости к основной магме принципов кристаллизационной (гравитационной), а может быть, и магматической дифференциации не может быть распространено на группу только что названных пород.

Как на основании геологического материала, так и по физико-химическим представлениям, трудно допустить, чтобы монцонитовая ветвь, с одной стороны, а с другой — диориты, гранодиориты и промежуточные между этими главными петрографическими типами породы, являлись продуктами кристаллизационной дифференциации из гранитной магмы; мало помогают в этом случае даже представления о предварительной ассимиляции боковых пород или пород обрушивающейся кровли.

Поэтому наиболее пригодными для теоретического осознания пород выше охарактеризованной гранитоидной серии, несомненно, являются широко развитые в природе контаминационные процессы.

23. Воздействие дериватов гранитной и рудной «магм» на ранее сформировавшиеся основные породы происходит или последовательно, или (возможно, что чаще) одновременно. Поэтому «узловым точкам» петрогенетического процесса должны отвечать и «узловые точки» металлогенических явлений, накладывающиеся на первые.

В этом, можно сказать, и заключается сущность связи металлогении с отдельными фазами непрерывного (в идеальном случае) петрогенезиса.

В самом конце процесса, когда «израсходован» весь материал данной основной интрузии на образование того или иного гранитоида, остающиеся еще флюиды или растворы как гранитного, так и рудного состава, соединяясь или непрерывно идя вместе, формируют аплитовые фации с хорошо известными чертами петрогенетического и металлогенического характера (например молибденоносные аплиты Тырныауза и др.).

24. При быстром, геологически грубом, перерыве явлений гранито-

образования указанным путем в самом их начале, как это имеет место в некоторых петрографических формациях Кавказа (комплексы ятыргвартинского типа на северном склоне; верхнеюрские интрузии бакского типа на южном склоне Главного хребта), получают своеобразные по своим петрографическим чертам «гибридные» формации, для которых характерным является не медленное химическое воздействие метасоматических процессов, а сравнительно быстрые воздействия со стороны «более молодой кислой интрузии».

IV

25. Развитее в предыдущих параграфах представления о природе силикатных и рудных магм и их взаимоотношениях, будучи приложены к тому конкретному геологическому материалу, который представляют результаты исследований о последовательности магматических циклов Кавказа, дают возможность поставить на более твердую почву учение о петрографических формациях, развитых в пределах как Главного Кавказского хребта, так и Малого Кавказа.

26. Ввиду того что процессы, строящие изверженный фундамент земной коры, «черпают» свой материал одновременно из переплетающихся явлений дифференциации основной магмы и из сложных контаминационных явлений, обусловленных воздействием щелочных гранитизирующих и рудных растворов на первично-изверженные, осадочные и метаморфические образования, совершенно ясно, что петрографические формации являются не только комплексом изверженных пород, но включают в свой состав и закономерно сформировавшиеся «внутри» формаций рудные месторождения и даже целые ассоциации рудных месторождений.

Таким образом, петрографические формации было бы правильнее понимать, согласно Sprigg, как магмо-металлогенические провинции, или точнее — петро-металлогенические формации.

27. При такой концепции для обозначения формаций могут быть применены, кроме названий, отражающих географическое их положение, также и их возрастное геологическое состояние или петрографические термины. Последние до некоторой степени могут характеризовать ту амплитуду времени, в течение которого шел контаминационный процесс образования данной породы. Так, естественно, что для формирования диоритов необходимо было более длительное контаминационное действие, чем для образования габбро-диоритов, а для гранодиоритов больший промежуток, чем для диоритов.

При изменении тектонического режима, при нарушении непрерывности, «скачок» прерывает контаминационное воздействие гранитизирующих щелочных растворов, происходит остановка, и продуктами при данной тектонической и физико-химической обстановке получают: монзониты — при одном типе процессов, диориты и сопутствующие им

на той или иной стадии эволюции металлогенические (рудные) компоненты — при другом. В результате перерыва образование кислых изверженных пород (возможно самих гранитов «чистой линии») продолжается вне контаминированной интрузии, но в морфологической связи с ней, внутри того же изверженного комплекса, внутри той же петрографической формации.

28. Основной проблемой теоретического характера, весьма важной и в деле изучения рудных месторождений, является вопрос о влиянии упомянутых выше «скачков» — нарушений непрерывности гранитообразовательного процесса на характер металлогении. Конкретно влияние это выражается в генетической связи того или иного типа рудных месторождений с той или иной изверженной породой (например связи молибдено-вольфрамового оруденения типа Тырнаузского месторождения с аплитовой фазой; молибденово-медно-мышьякового оруденения, свойственного альпийским неинтрузиям, с гранитоидами и т. д.).

29. Что представляют собой в своей самой общей характеристике «петрографические» структуры рудопроизводящих районов?

В сравнительно недавнее время представлялось совершенно достаточным в заключении исследования о генезисе того или иного рудного месторождения установить соотношения последнего с соответствующим интрузивом или типом магмы, причем все разнообразие слагающих данную петрографическую формацию изверженных пород сводилось к явлениям магматической (в широком смысле слова) дифференциации. За исходную родоначальную магму принимался тип господствующей в районе изверженной породы и говорилось о дифференциации «гранодиоритовой», «диоритовой» и других магм.

Между тем, представляется несомненным, что играющие столь важную роль в металлогении Кавказа гранодиориты уже сами по себе являются продуктами какой-то стадии петрогенетического процесса и не могут быть первоначальным сложным раствором (магмой), в результате дифференциации которой произошло формирование данной петрографической и металлогенической формации.

При обобщении материалов о петрографической структуре отдельных рудоносных районов, в частности Кавказа, можно отметить, что они характеризуются тем или иным типом «ведущей» изверженной породы кислого или среднего состава, характеризующей лишь направление петрогенетического процесса.

Так, можно считать, что для кавказских металлогенических провинций проявлялись в основном следующие типы петрогенетических процессов (с соответствующими металлогеническими компонентами):

1) гранодиорито-диоритовый или чисто гранодиоритовый, 2) монцонитовый, 3) чисто гранитовый.

ЛИТЕРАТУРА

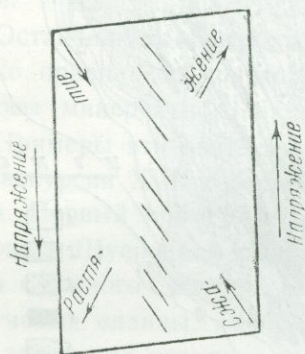
- Баклунд О. О. Петрографические формации Ильменских гор. Геол. вестн., 1917, 88—96.
- Белянкин Д. С. К интерпретации Ильменского петрографического комплекса. Геол. вестн., 1926, 5, № 13, 54—58.
- Варданянц Л. А. К геолого-петрографической характеристике Горной Осетии (Садонский рудоносный район). Тр. Сев.-Кавк. асс. научно-иссл. инст., 1926, вып. 6.
- Куплетский Б. М. Обзор современных взглядов на происхождение гранитов. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1942, № 3, 3—28.
- Backlund H. Zur Granitisationstheorie. Geol. Fören, Förh., 1938, 9.
- Elie de Beaumont. Note sur les émanations volcaniques et métallifères. Bull. Soc. Géol. Fr., 1847, 4, 1249—1333.
- Fenner C. N. Nature of the ore-forming Fluid: a discussion. Econ. Geol., 1940, 35, No. 7, 883—904.
- Graton L. C. Nature of the ore-forming Fluid, Econ. Geol., 1940, 35, Suppl. to No. 2, 197—358.
- Ingerson E. a. Morey G. W. Nature of the ore-forming Fluid. Econ. Geol. 1940, 35, No. 6, 772—786.
- Lugeon Maurice. Sur l'origine du granite. C. R. Séances Acad. Sci., 1930, 190, 1096.
- Mac-Gregor M. Evolution of the Criffel-Dalbeattie Quartz-Diorite, Geol. Mag., 1938, 75, No. 893, 481—497.
- Mac-Gregor M. a. Wilson G. On Granitization and associated processes. Geol. Mag., 1935 76, 193—215.
- Spurr I. E. A theory of ore-deposition. Econ. Geol., 1907, 2, No. 8, 781—795.
- White Ch. H. A theory for the concentration and Distribution of Copper in the Earths Crust. Econ. Geol., 1914, 36, No. 1—19.
- White D. E. The molybdenite Deposits of teh Rencontre East Area Newfoundland. Econ. Geol., 1940, 35, No. 8, 967—996.

ПЕРИСТЫЕ ТРЕЩИНЫ И ВОПРОСЫ МИНЕРАЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА И ПЕТРОЛОГИИ

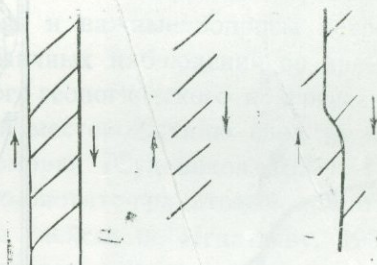
(Из наблюдений во время Северной экскурсии XVII Международного геологического конгресса)

А. А. Полканов

1. В своей «Структурной геологии» Невин (Ch. Nevin) указывает, что Чемберлен (R. Chamberlin) в 1919 г. описал и назвал эшелон сбросов (an echelon faults) серию субпараллельных тектонических трещин, напоминающих своим взаимным расположением опахало махового пера крыла птицы. Но уже Гильберт (G. Gilbert) в 1906 г. предложил объяснение генезиса этих образований, возникших, по его мнению,



Фиг. 1. Эшелон сбросов и схема его происхождения



Фиг. 2. Эшелон сбросов и схема его образования

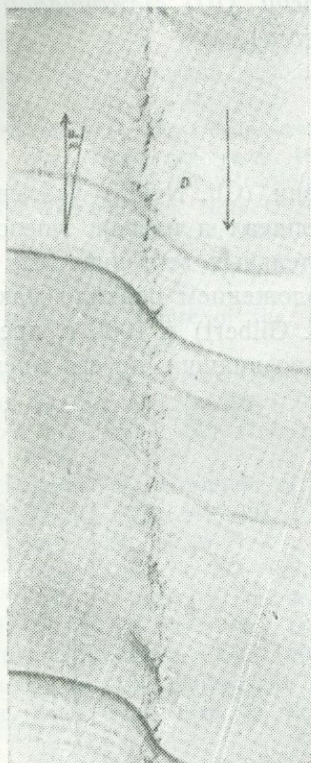
в результате действия двух противоположно направленных сил (фиг. 1 и 2; Fath, 1920).

В западноевропейской литературе мне пришлось впервые встретиться с описанием и подобной же интерпретацией перистых трещин у Г. Клооса (Cloos H., 1928), который позже воспроизводит экспериментально подобные перистые трещины, возникавшие в его опытах при флексуорообразном изгибании слоев, как это показано на фиг. 3.

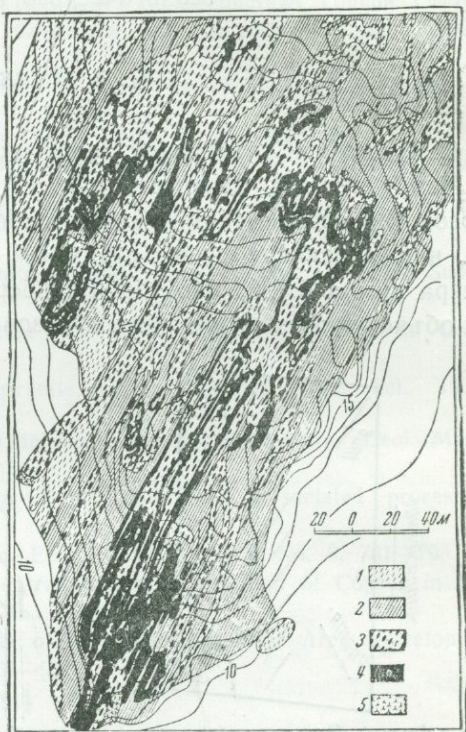
В различных работах этим разломам дается теперь название то перистых трещин (Feather joints, Fiederspaltен — H. Cloos), то диагональных трещин (E. Ljungner), или флексурных трещин (Flexurspalten — P. Holmquist).

2. Значение перистых трещин для геологии очень велико. Как показывают фиг. 1 и 2, перистые трещины позволяют легко определять направление напряжений и смещений (H. Cloos, 1928). Тщательные геологические наблюдения показали также, что образование перистых

трещин часто бывает связано с тангенциальными напряжениями и движениями, что в таких случаях проливает совершенно иной свет на истинную природу многих дислокаций и расколов. Кроме того, иссле-



Фиг. 3. Перистые трещины в флексуре. Эксперимент Г. Клооса, 1936



Фиг. 4. Схема (упрощенная) геологической структуры гранато-дистенового месторождения Тербеострова в Сев. Карелии, по Игнатьеву:

1 — слюдяной и амфиболовый гнейсы; 2 — Биотитовый и биотито-дистено-гранатовый сланец, 3 — амфиболит; 4 — гранато-гелритовый и гранато-слюдяной сланец; 5 — пегматит и кварцевые жилы

дования показали, что то, что мы наблюдаем в перистых трещинах в малом масштабе, повторяется во взаимном расположении дислокаций разрыва крупного масштаба. Поэтому точные геологические наблюдения этих явлений позволили исследователям в одних случаях значительно углублять понимание молодой тектоники и связи с ней геоморфологии кристаллического щита Скандинавии (E. Ljungner), в других случаях устанавливать направление горизонтальных смещений и даже дрефта отдельных частей Европейского или Американского континентов по отношению к другим частям (H. Cloos, 1928; Störmer, 1935 — Калифорния и район Осло), или же интерпретировать систему разло-

мов в Западной Европе как возникшую в результате тангенциальных перемещений в краевой (западной) части Европейского континента, и т. п. (Bubnoff, 1932; Schmidt, 1932).

А так как с расколами и, в частности, с перистыми трещинами часто бывает связано жильное оруденение и интрузии, то можно видеть, сколь важно правильное изучение и понимание этих образований, как для вопросов прикладной геологии, так и для исследования механики возникновения плутонов (Р. Holmquist).

Надо с сожалением отметить, что русские геологи еще мало занимались или только начали заниматься изучением этих важных явлений для правильного понимания тектоники различных областей и механизма возникновения интрузий (см., например, Полканов, 1924, 1928, 1935, гл. XI и XII; 1936, гл. XIV, XVI, XVIII).

3. Но не менее важно изучение перистых трещин и для решения вопросов минерального парагенезиса или различных вопросов петрологии.

Остановлюсь на нескольких примерах, на которых ясно видно, что только правильное понимание образования перистых трещин решает вопросы минерального парагенезиса и важные вопросы петрологии.

Примеры эти взяты мною из личных наблюдений во время Северной экскурсии XVII Международного геологического конгресса в 1937 г.

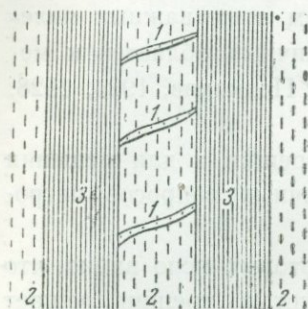
4. Первый пример относится к месторождению граната на Тербеострове в Шуерецком районе Беломорья (Судовиков, 1937). Гнейсовая свита сложного состава (гедрито-биотито-гранатовые, биотитовые и дистеновые сланцы, амфиболиты и гнейсы, по Игнатьеву, 1934) образует здесь ряд изоклинальных складок, как это видно на снимке с упрощенной схематической карточки Игнатьева (фиг. 4).

Помимо сложной складчатости, отдельные горизонты свиты разбиты сериями косых трещин, среди которых не трудно узнать эшелон перистых трещин, по которым образовались жилы. Совершенно очевидно, что дисгармоничность движений различных горизонтов сильно слоенной серии слоев месторождения вызывала возникновение напряжений, направленных в противоположные стороны, которые и разрешались образованием эшелона перистых трещин, пересекающих такие горизонты (слои).

Отсюда следует, что трещины и их жильные выполнения являются в настоящем случае не эпигенетическими образованиями по отношению к складчатости всей серии, как это кажется на первый взгляд, а представляют образования одновременные с определенными моментами складчатых движений. И если перекристаллизация и минерализация гнейсовой свиты происходили одновременно со складкообразовательными движениями (Parakristallin, по Br. Sander), то и парагенезис минеральных выполнений перистых жил, в случае тождества его состава

минералогическому составу кристаллических сланцев, является сингенетичным с метаморфизмом гнейсовой свиты. Возникновение одновременных метаморфизму открытых трещин приводило к устремлению в них циркулирующих растворов, и жильные выполнения могли бы в таком случае относиться и к разряду явлений метаморфической дифференциации (Escola, 1932; McCallien, 1934).

Л. А. Косой, детально исследовавший месторождение граната, любезно мне сообщил, что жильные выполнения перистых трещин обычно принадлежат по составу пегматиту с выделениями граната и кианита, т. е. содержат некоторые минералы боковых пород.



Фиг. 5. Перистые трещины-жилы на Телячьем острове, район ст. Шуерецкой;

1 — пегматитовые жилы в перистых трещинах; 2 — мигматиты и гнейсо-граниты; 3 — амфиболит

Совершенно очевидно, что как бы ни разрешили будущие исследования, что входит в задачу Л. А. Косого, вопрос — принадлежат ли материалы жильных выполнений перистых трещин к латеральсекреционным, в смысле Холмквиста (P. Holmquist), или к мигматитовым образованиям, в смысле Седерхольма (J. Sederholm), правильное понимание механизма образования перистых трещин в приводимом примере позволяет уточнить момент образования жильных выполнений по отношению к движениям и к минералогическим изменениям пород заключающей складчатой серии.

А все это имеет прямое отношение к решению вопросов генезиса и парагенезиса минеральных выполнений описанных жил и заключающих их пород.

5. Второй пример относится также к наблюдениям в районе ст. Шуерецкой. Во время экскурсии по прекрасным береговым обнажениям острова Телячьего профессора Эсколя и Тилли (P. Escola, C. Tilley) обратили внимание на две пластообразные и друг другу субпараллельные залежи меланократовой породы, располагающиеся в древнейших гнейсо-гранитах и мигматитах.

Между этими пластообразными залежами меланократовых пород располагался прослой гнейсовидной мигматитовой породы, который, в свою очередь, рассекается диагонально расположенными тонкими пегматитовыми жилками, заканчивающимися слепо как-раз на границах этого мигматитового слоя с обеими пластообразными залежами меланократовой породы (фиг. 5).

Меланократовые породы в настоящий момент являются амфиболитами, которые содержат небольшое количество граната и могли образоваться как за счет основных магматических пород, так и за счет мергелистого состава осадков.

Проф. П. Эсколя, исходя из представления, что обе пластообразные залежи меланократовой породы являются секущими пегматитовые жилки, высказал предположение о возможной принадлежности меланократовых пород к лампрофирам. В таком случае жилы этих лампрофиров внедрились после образования пегматитов и затем были изменены в амфиболиты. При таком понимании граниты-мигматиты, пегматиты и лампрофиры могли бы быть образованиями одного магматического цикла или одного штамма (Stamm, V. Goldschmidt).

Однако не трудно видеть, как показано на фиг. 5, что эшелон пегматитовых жилок мог образоваться по перистым трещинам, тогда жилки являются образованиями сингенетическими с процессами мигматизации и гранитизации еще более древних пород. В таком случае меланократовые породы или амфиболиты относятся к серии этих древнейших пород, являясь всего лишь обычными, сохранившимися реликтами при сложном процессе мигматизации.

Этот пример хорошо иллюстрирует, что понятие о перистых трещинах прежде всего дает возможность правильно решать возрастные взаимоотношения. Это особенно важно для исследования вопросов стратиграфической последовательности в образованиях кристаллических щитов докембрия или также в гнейсовых и мигматитовых образованиях, или в кристаллических глыбах молодых горных сооружений.

Но, кроме того, наблюдение перистых трещин и их жильных выполнений дает в настоящем случае должное направление для решения вопросов петрогенезиса, устраняя возможные неправильности при восстановлении рядов однокровных штаммов пород в необыкновенно сложно построенных древнейших магматических образованиях.

6. Третий пример относится к наблюдениям в Хибинском субвулкане нефелиновых сиенитов.

Во время экскурсии Конгресса на апатитовое месторождение горы Юкспор, в окрестностях г. Кировска, в вертикальной стенке одной небольшой горной выработки мною также наблюдались перистые трещины с жильными выполнениями.

Вертикальная стенка выработки, высотой около 1.5 м, в нижней своей части слагается апатитовой породой — рудой, состоящей главным образом из зеленого апатита с заключенными прерывчатыми растянутыми линзочками и отдельными выделениями нефелина. При падении плоскости течения (полосатой текстуры) этой породы на северо-восток на этот горизонт сверху налегает плохо обнаженный и скоро скрывающийся под растительным покровом косогора другой горизонт темносерой апатитовой породы (определение сделано в поле макроскопически).

В нижнем горизонте зеленой апатитовой породы, кроме того, наблюдаются флексуобразное изгибание и жилки той же серой апати-

товой породы, пересекающие под небольшим углом полосатую текстуру зеленой апатитовой породы.

К сожалению, я не имел возможности взять образцы и сделать зарисовку этого интересного обнажения. Поэтому можно сделать только предварительные заключения, которые могут оказаться полезными будущему исследователю этих месторождений, в особенности в том случае, если мои определения пород в поле (макроскопически) окажутся правильными.

Повидимому, мы имеем здесь дело с двумя генерациями апатитовой породы, известными уже давно. Генерация зеленой апатитовой породы была уже твердой, когда появилась магма, из которой образовалась серая апатитовая порода (или какая-то иная мономинеральная порода, если окажется, что макроскопическое определение серой апатитовой породы неправильно). При флексуобразном изгибании горизонта отвердевшей зеленой апатитовой породы в ней возникали диагональные трещины (эшелон редких флексурных трещин), которые заполнились новой магмой, из которой и образовалась серая апатитовая порода жилок (или, может быть, какая-либо иная порода, если определение серой апатитовой породы окажется неправильным).

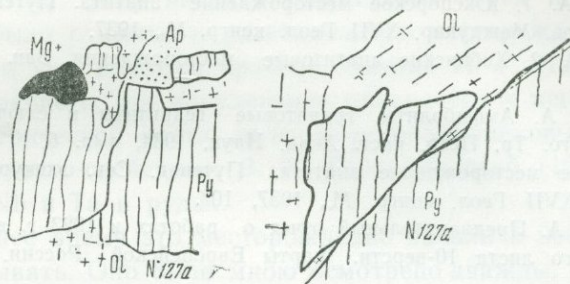
Напомню, что в Путеводителе Северной экскурсии XVII Международного геологического конгресса были опубликованы две точки зрения о генезисе апатитовых пород или руд Хибинского субвулкана. Одна точка зрения, близкая представлениям А. Е. Ферсмана, А. Н. Лабунцова, Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, Б. М. Куплетского и других, пытается доказать существование апатитовой магмы, из которой и кристаллизовалась апатитовая порода (см. Путеводитель Северной экскурсии XVII Международного геологического конгресса, стр. 10, и подробный список литературы у Н. А. Елисеева, 1937). Другая точка зрения, выдвигаемая Н. А. Елисеевым, доказывает, что образование полосатых апатитовых руд и обогащение апатитом произошло при движении кристаллизующейся магмы (принцип R. Valk, см. Елисеев, 1937, там же список литературы о генезисе апатитовых месторождений).

Совершенно очевидно, что состав жильных выполнений перистых трещин мог бы решить этот вопрос в пользу существования самостоятельной апатитовой магмы, во всяком случае в определенную стадию эволюции пластообразной линзы апатитового рудного тела. Надо надеяться, что будущие исследователи воспользуются и этим геологическим методом, который в случае, если мои полевые определения оправдаются, поможет окончательно разрешить существующую альтернативу представлений.

7. Целью настоящей статьи было обратить внимание на важность изучения перистых трещин для понимания вопросов тектоники разрывов, тектоники жильных рудных полей, горизонтальных перемещений

отдельных тектонических единиц-глыб, вопросов геоморфологии и даже вопросов изучения минерального парагенезиса и важнейших проблем петрологии — региональной и даже теоретической.

Но условия образования этого типа разрывов распространены гораздо шире. Петрограф и минералог могут найти этого же типа разрывы протоклаза в минералах формировавшихся магматических пород. Их исследование нередко дает возможность более точно установить



Фиг. 6. Диагональные трещины протоклаза в титан-авгите (PY), выполненные гортонолитом (Ol). Гортонолитовый перидотит плутона Гремяха-Вырмес. Кольский полуостров

порядок кристаллизации минералов породы и таким образом помогает решать такие важнейшие проблемы петрологии, как, например, порядок кристаллизации и эволюции комплекса пород какого-либо плутона. Для иллюстрации напомним пример «антипертитовых» вростков ортоклаза в альбите из альбитового граносиенита плутона Чагвеуайв, которые образовались по системе перистых трещин в альбите, очевидно, указывающих, что это образование не антипертит распада или замещения, а просто жильное выполнение трещин остаточной магмой (Полканов, 1938).

Другой пример представляет залеченный гортонолитом диагональный разрыв в титан-авгите гортонолитового перидотита из плутона Гремяха-Вырмес.

Этот случай позволил еще до экспериментальных работ Н. Боуена и Шайрера установить более позднюю кристаллизацию оливина, происшедшую после частичной резорбции пироксена (Bowen a. Schairer, 1935) (фиг. 6).

Таким же образом мне удалось доказать, что нефелин в тералитовом габбро и тералите плутона Гремяха-Вырмес на Кольском полуострове образовался при метасоматическом замещении плагиоклаза габбро. Таким образом, тералиты плутона Гремяха-Вырмес оказались не первично магматическими породами, как это я предполагал раньше (Полканов, 1935), а метасоматически измененными габбро (Полканов, 1939).

Внимательный и вдумчивый исследователь найдет, несомненно, и другие возможности применения изучения подобных (в принципе) образований для решения разнообразных и важных минералогических и геолого-петрологических проблем.

ЛИТЕРАТУРА

- Елисеев Н. А. 1. Юкспорское месторождение апатита. Путевод. Сев. экскур.-Кольский п-ов. Междунар. XVII Геол. конгр. М., 1937.
- Елисеев Н. А. 2. Хибинские апатитовые месторождения. Зап. Мин. общ., 1937, 66, № 3.
- Игнатьев Н. А. Амфиболиты, гранатовые гедрититы и слюдиты окрестностей с. Шуерецкого. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1934, вып. 6.
- Кукисвумчорское месторождение апатита. Путевод. Сев. экскур., Кольский п-ов. Междунар. XVII Геол. конгр. М., 1937, 107.
- Полканов А. А. Предварительный отчет о работах в 1923 г. в северо-восточной четверти 36-го листа 10-верстн. карты Европейской России. Изв. Геол. ком., 1924, № 7.
- Полканов А. А. Несимметричная дайка лиабаза с побережья Кольского фиорда. Тр. Ленингр. общ. естеств., 1928, 53, вып. 4.
- Полканов А. А. Геолого-петрологический очерк северо-западной части Кольского п-ва. Акад. Наук, 1935, ч. 1.
- Полканов А. А. Геологический очерк Кольского полуострова. Тр. Аркт. инст., 1936, 53.
- Полканов А. А. Плутон щелочных пород Чагвеуайв. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1938, № 5.
- Полканов А. А. О генезисе тералитов плутона Гремяха-Вырмес на Кольском полуострове. Уч. зап. Ленингр. гос. унив., 1939.
- Полканов А. А. и Елисеев Н. А. Петрология плутона щелочных пород Гремяха-Вырмес на Кольском полуострове. Изд. Ленингр. гос. унив., 1940.
- Судовиков Н. Г. Геологический очерк окрестностей дер. Шуерецкой. Путевод. Сев. экскур. Междунар. XVII Геол. конгр., 1937, вып. 1.
- Bowen N. E., Schairer J. F. The system $MgO - FeO - SiO_2$. Amer. Journ. Sci., 1935, 29, N. 170.
- Bubnoff S. Ueber paraphoren. Scientific, 1932, 287.
- Mc Callien W. J. Metamorphic diffusion. C. R. Soc. Geol. Finl., 1934, No. 8.
- Cloos E. Feather joints as indicator of the direction of movement ect. Proc. Nat. Acad. Sci., 1932, 18, 387—395.
- Cloos H. Bau und Bewegung der Gebirge... Forsch. Geol. Paleont., 1928, 7, H. 21.
- Eskola. P. On the principles of Metamorphic differentiation. Bull. Comm. Geol. Finl., 1932, No. 97.
- Fair A. E. The Origin of the Faults... U. S. geol. Surv. Prof. Paper, 1920, 128.
- Schmidt E. R. Eine theoretisch-mechanisch Deutung d. europaischen Bruchsysteme N. Jb., 1932, B. 67..
- Stömer L. Contribution to the Geology of Southern part of the Oslo fjord: Norsk Geol. Tibskr., 1935, 15.

ИНТЕРЕСНЫЙ ПРИМЕР СИЕНИТ-ПЕГМАТИТА ИЗ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

А. Н. Заварицкий

Несколько лет тому назад в Ильменских горах недалеко от дер. Селянкиной было открыто и разведывалось месторождение ниобиевых руд, о котором уже имеются краткие заметки П. Г. Пантелеева (1936, 1938), указывающего, что «оруденение приурочено к пегматитовым жилам в периферической части авгитово-роговообманковых сиенитов на контакте с гранито-гнейсами». В. И. Герасимовский (1940) сообщил о содержании Nb и Ta в рудах.

В последнее время это месторождение начали в небольших размерах разрабатывать. Оно было мною осмотрено дважды. До начала разработки две разведочные штольни на расстоянии 250 м одна от другой и несколько поверхностных разработок на выходах жил позволяли получить представление о строении месторождения. Оно представлялось как мощная жила эгиринавгитово-полевошпатового сиенит-пегматита толщиной в несколько метров, круто падающая и залегающая согласно с кристаллизационной слоистостью вмещающих пород. В контактах со вмещающими породами и в виде прожилков в теле самого пегматита наблюдались полосы крупнопластинчатых агрегатов темной слюды, частью превращенной в вермикулит и утратившей упругость своих листочков. В этих слюдяных оторочках и жилках находятся желваки — сростки ильменорутила, ильменита и других минералов, которые и представляют здесь руду, добывавшуюся горными работами.

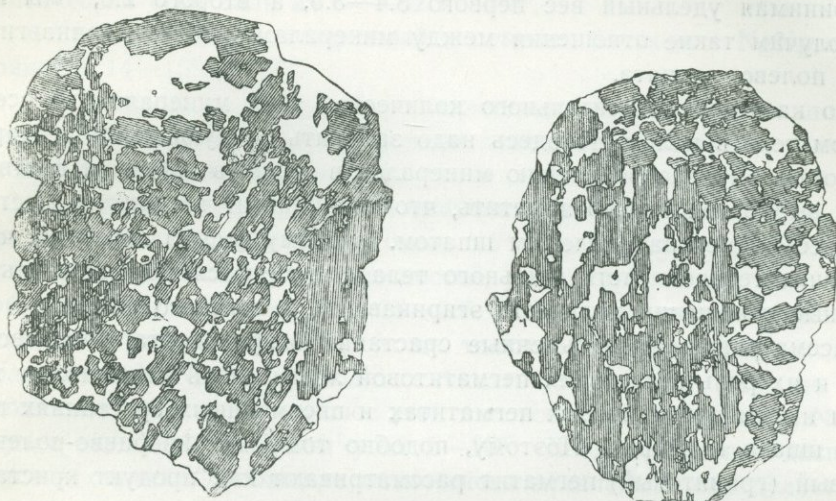
Во время второго посещения месторождения горные работы в наиболее глубокой из поверхностных выработок значительно расширили обнаженную ими часть жилы и боковых пород, дополнив картину строения месторождения. Оказалось, что крупнозернистый агрегат слюды, который выше образовал только оторочку у бока жилы, расширившись внизу, заместил всю мощность жилы так, что участок пегматита, сложенный из эгиринавгита и полевого шпата, оказался целиком включенным в слюдяно-вермикулитовом агрегате. Кроме этого гигантского «включения», измеряемого метрами по мощности и в глубину, среди слюдяно-вермикулитового агрегата можно было видеть подобные же включения эгиринавгитово-полевошпатового пегматита размерами в несколько дециметров и даже отдельные крупные кристаллические зерна полевого шпата. В целом картина взаимных отношений минеральных агрегатов производила впечатление метасоматического замещения эгиринавгитово-полевошпатового пегматита слюдяной породой, и, вероятно, в связи с этим процессом метасоматоза произошло и

отложение руд, образующих своеобразные желвакоподобные сростки, включенные в слюдяной агрегат и имеющие поперечники от нескольких сантиметров до размера человеческой головы и даже больше. О составе и строении этих сростков мы уже имеем некоторые указания в заметках Пантелеева и Герасимовского. В. И. Крыжановский подробно описал подобные же сростки из других месторождений Ильменских гор, из месторождений горы Лохматой. Характерная особенность этих сростаний — их зональное строение. Во внутренней части их мы находим ильменорутил, который можно узнать по более сильному алмазовидному блеску, часто с побежалостью, раковистому излому и довольно светлой зеленовато-серой черте; в шлифах под микроскопом минерал прозрачен и густо окрашен в зеленовато-бурый цвет (очень высокое преломление и двупреломление, оптически одноосен и положитель). Ильменорутиловое ядро окружено более или менее толстой ильменитовой оболочкой, которую уже в поле легко распознать по иному характеру блеска минерала и черной черте. Ильменитовая зона покрыта корочкой сфена, к которому местами присоединяется апатит или который обрастает снаружи этим минералом. Сфен и апатит иногда образуют отдельные скопления или богатую вкрапленность в слюдяной породе. Относительные размеры ильменорутилового ядра и ильменитовой оболочки, повидимому, широко варьируют. В пришлифованных разрезах рудных желваков иногда можно видеть закономерное прорастание ильменорутила и ильменита. Об этих характерных особенностях взаимных отношений минералов уже указывалось исследовавшими их упомянутыми авторами.

В настоящей заметке я не буду касаться других особенностей структуры и состава месторождений, которые, без сомнения, будут в свое время подробно описаны изучавшими месторождение исследователями. Я остановлюсь только на некоторых чертах эгиринавгитово-полевошпатовой части жилы, представляющей, по всей вероятности, наиболее раннее образование среди минеральных агрегатов, слагающих жилу.

Эгиринавгитово-полевошпатовая часть жилы образована главным образом этими минералами в беспорядочном положении один относительно другого, т. е. в виде агрегата с «пегматоидной» структурой. Размеры зерен того и другого минерала изменяются в пределах от сантиметра, чаще нескольких сантиметров, до дециметра и больше. К полевому шпату и эгиринавгиту примешиваются в совершенно незначительном количестве титанит, апатит, рудный минерал и др. Но наряду с такими грубозернистыми агрегатами полевого шпата и эгиринавгита в сложении пегматитовой жилы принимают участие и закономерные прорастания тех же минералов. В этих закономерных прорастаниях неделимые полевого шпата и эгиринавгита так сростаются один с другим, что получают образования, очень напоминающие всем из-

вестные письменные пегматитовые сростки кварца и полевого шпата. Обыкновенно при выбивании таких сростаний из жилы они раскалываются по спайным плоскостям полевого шпата; такие куски в большом количестве находятся и в отвалах выработок. В этих выбитых из жилы кусках видно, что одно неделимое полевого шпата наполнено крупными, до сантиметра величиной, вростками пироксена, которые на спай-



Фиг. 1. Письменное сростание эгиринавгита и полевого шпата из пегматита месторождения около дер. Селянкиной. Пришлифованная поверхность. Белое — полевой шпат; заштриховано — эгиринавгит; точки — сфен. Умен. в 2 раза

ной плоскости полевого шпата кажутся на первый взгляд пойкилитовыми вростками; но при более внимательном рассмотрении не трудно заметить, что все они обнаруживают рефлексы от спайных плоскостей при одном и том же положении куса и, следовательно, являются одинаково ориентированными письменно-пегматитовыми вростками. На шлифованных поверхностях, кроме того, можно заметить, что они имеют также более или менее правильные очертания. Фиг. 1 дает изображение двух таких шлифованных кусков. Как видно на этом рисунке и как можно было наблюдать, пересматривая многочисленные куски в отвалах, в этих письменных сростаниях полевого шпата и эгиринавгита последний преобладает, и относительное количество того и другого минерала остается, примерно, постоянным. На двух шлифованных плоскостях кусков, взятых в разное время и из разных мест отвала, были измерены по способу Розиваля относительные количества образующих их минералов. Получены такие результаты:

	I	II
Полевого шпата	38%	34%
Эгиринавгита	61.8%	65.7%
Титанита	0.2%	0.3%

В среднем, принимая во внимание значительные в нашем случае погрешности (относительно небольшие размеры кусков, неточности измерения и др.), надо считать совпадение приведенных цифр удовлетворительным и принять, что по объему в среднем в состав письменных пегматитовых сростаний входят приблизительно: 64% эгиринавгита и 36% полевого шпата.

Принимая удельный вес первого 3.4—3.5, а второго 2.6, мы по весу получим такие отношения между минералами: 73% эгиринавгита и 27% полевого шпата.

Что касается относительного количества этих минералов во всем жильном теле в целом, то здесь надо заметить следующее. Благодаря неравномерному распределению минералов в жиле, в забоях и в отвалах из выработок можно заметить, что эгиринавгит во многих местах явно преобладает над полевым шпатом. Поэтому весьма вероятно, что и для значительной части жильного тела сохраняются приблизительно указанные отношения количеств эгиринавгита и полевого шпата.

Рассматриваемые письменные сростания эгиринавгита и полевого шпата и их роль в строении пегматитовой жилы очень напоминают то, что мы имеем в гранитовых пегматитах и письменных сростаниях полевого шпата и кварца. Поэтому, подобно тому как кварцево-полевошпатовый (гранитовый) пегматит рассматривают как продукт кристаллизации остаточного расплава, принявшего состав кварцево-полевошпатовой эвтектики, обогащенной, кроме того, летучими компонентами, так и в нашем эгиринавгитово-полевошпатовом пегматите мы можем видеть результат кристаллизации состава, близкого к эвтектике эгиринавгита и полевого шпата.

Микроскопическое исследование показало, что полевой шпат в нашей породе представляет микропертит (иногда с тонким строением). По характеру структуры — это жильный пертит. В сростаниях с тонкой структурой количество альбита доходит примерно до 40%, но, повидимому, оно непостоянно. Калиевый компонент пертита представлен микроклином с характерной «волоконистой» двойниковой структурой в сечениях по (010). Между зернами микроклин-микропертита развиваются местами мелкие идиоморфные кристаллики альбита.

Щелочной пироксен, являющийся второй и даже, как мы видели, преобладающей по количеству составной частью пегматита, под микроскопом имеет вид, свойственный эгиринавгиту, обычному для щелочных гнейсовидных сиенитов Ильменских гор. В шлифах минерал обнаруживает такие цвета плеохроизма: по Np — яркий травяно-зеленый, по Nm — зеленый со слабым желтоватым оттенком и по Ng — более светлый зелено-желтый.

Показатели преломления, измеренные иммерсионным способом (± 0.003):

$$Ng = 1.757; Nm = 1.740; Np = 1.720.$$

В нескольких зернах была измерена величина двупреломления непосредственно компенсатором Берека, но вследствие интенсивной окраски минерала трудно сравнить эту величину с той, которая определена из показателей преломления, найденных иммерсионным способом. Непосредственное измерение дало $N_g - N_p = 0.040 - 0.042$.

Два наиболее надежных случая непосредственного измерения угла оптических осей дали $2V = -82$ и -88° .

Угол погасания, измеренный в сечении, близком к $NgNp$, оказался равным $14-15^\circ$ от N_p .

В нескольких зернах было определено относительное положение оптической индикатриссы и трещин спайности. Результаты этих наблюдений сводятся к следующему.

Хорошие тонкие трещины спайности принадлежат (110), так как их плоскость образует угол около 45° с плоскостью оптических осей; линия пересечения этих плоскостей, т. е. предполагаемая ось [001] образует обыкновенно угол $15-20^\circ$ с N_p (угол погасания). Другая система трещин спайности, тоже тонких и совершенных, оказалась близкой к $NgNp$; ее приходится считать отвечающей (010), но в исследованных двух зернах полюс этой плоскости не совпадает с Nm , образуя с этим направлением угол $5-10^\circ$. Хотя вследствие дисперсии и густой окраски положение оптического эллипсоида определяется мало точно, все же здесь отклонения выходят за пределы ошибки в наблюдениях, и мы, повидимому, имеем отклонение от свойства моноклинного кристалла. Возможно, что мы имеем дело только с оптической аномалией, так как иногда можно заметить, что разные участки одного и того же кристалла имеют несколько различную оптическую ориентировку (направление погасания).

Из остальных оптических свойств отметим дисперсию. Прежде всего мы имеем наклонную дисперсию оптических осей с $\rho > \nu$; при этом для оси, расположенной ближе к [001], дисперсия очень слабая, для другой оси, наоборот, она очень резкая. Далее при компенсации разности хода для определения двупреломления с помощью компенсатора Берека можно видеть ясную дисперсию двупреломления с $(N_g - N_p) \rho > (N_g - N_p) \nu$.

Благодаря крупности кристаллов оказалось возможным отобрать удовлетворительную пробу для анализа. Под микроскопом в шлифах можно было видеть в пироксене только очень редкие вроски титанита, вроски полевого шпата и исключительно редко биотита. Отобранный под лупой материал был проверен на чистоту от полевого шпата бромформом и просмотрен, кроме того, под микроскопом. Анализ был выполнен Ф. Я. Аносовым (табл. 1).

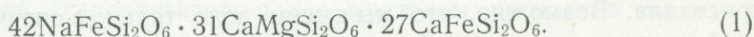
Спектроскопически установлены слабые линии Be, Zr, Cr, следы Ga, Sc, Ni. Рассматривая данные этого анализа, мы замечаем, что молекулярные количества натра и окиси железа практически равны и что

Таблица 1

Химический состав пироксена Селянкинского месторождения

Компоненты	Данные анализа		Вычисленный состав	
	вес. %	мол. колич.	по формуле (1)	вес. %
SiO ₂	50.44	841	52.1	50.5
TiO ₂	0.38	005		
Al ₂ O ₃	2.20	022		
Fe ₂ O ₃	13.99	088	14.4	14.0
FeO	7.49	104	8.3(+MnO)	8.1
MnO	0.61	008		
MgO	5.31	132	5.5	5.3
CaO	13.40	239	14.1	13.7
Na ₂ O	5.34	086	5.3	5.4
K ₂ O	0.39	004		
V ₂ O ₅	0.04			
H ₂ O ⁺	0.47	026		
H ₂ O ⁻	0.24			
Сумма	100.30		100	97

сумма молекулярных количеств закиси железа, марганца и магнезии почти равна молекулярному количеству извести. Отсюда ясно, что наш пироксен можно довольно точно представить эмпирической формулой, состоящей из трех компонентов — эгирина, диопсида и геденбергита. Эта эмпирическая формула такова:



Соответствующий этой формуле состав в весовых процентах дан в третьей колонке табл. 1. Сходство состава анализируемого пироксена с вычисленным составом еще яснее, если пересчитать последний на 97 вместо 100 (последняя колонка).

Сравнивая состав нашего пироксена с составом эгиринавгитов как из Ильменских гор, так и из других мест, можно видеть, что он лучше других может быть представлен состоящим только из эгирина, диопсида и геденбергита. Поэтому приведенные выше его оптические свойства могут быть использованы для построения диаграммы свойств этой трехкомпонентной серии твердых растворов. Интересно сопоставить найденные величины показателей преломления с теми, которые могут быть вычислены из показателей преломления диопсида, эгирина и геденбергита при допущении линейной зависимости этих констант от состава минерала.

	Ng	Nm	Np
Эгирин	1.813	1.799	1.763
Диопсид	1.694	1.671	1.664
Геденбергит	1.751	1.737	1.732
Изученный эгиринавгит {	Вычислено	1.757	1.743
	Найдено	1.757	1.740

В пегматитовых письменных сростаниях эгиринавгита и микроклин-микропертита из пегматита Селянкинского месторождения невольно обращает на себя внимание относительное количество минералов, образующих эти сростания. Еще слишком мало известно о состоянии природных магматических расплавов; физические константы обоих минералов, образующих наш пегматит (температура кристаллизации, теплота плавления и т. д.), также не известны, причем входящие в состав минералов их главные компоненты — эгирин и калиевый полевой шпат — плавятся инконгруэнтно. Поэтому попытка подсчитать вероятный состав эвтектики наподобие того, как это делал, например Кордэс, была бы слишком мало обоснованной, и пока мы ограничимся тем, что отметим наблюдавшийся факт относительного богатства эгиринавгитом нашего пегматита, воздерживаясь от возможных объяснений.

ЛИТЕРАТУРА

- Пантелеев П. Г. К проблеме ниобия и тантала. Разв. недр, 1936, № 11.
Пантелеев П. Г. К вопросу о титане, ниобии и тантале в щелочном комплексе Ильменских гор на Урале. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1938, № 5—6.
Герасимовский В. И. К проблеме ниобия и тантала в СССР. Тр. Инст. геол. наук, Акад. Наук, мин. геохим. сер., 1940, № 8.

ГРАНИТНЫЕ ИНТРУЗИИ ВОСТОЧНОГО СКЛОНА СРЕДНЕГО УРАЛА

Б. М. Куплетский

В 1939 г. Академией Наук СССР было начато систематическое изучение гранитов Среднего Урала с целью установления их геологического положения, расчленения отдельных фаз интрузий и выяснения связи редкометального оруденения с отдельными фазами интрузии. К работам были привлечены и работники Уральского геологического управления. Изучение отдельных гранитных интрузий производили: И. В. Ленных — Кочкарский массив, М. Е. Яковлева — Челябинский, Б. М. Куплетский — Тюбукский и Шилово-Коновский, И. Е. Сморгков — Баженовский, Е. А. Кузнецов и Б. М. Куплетский — Мурзинско-Адуйский, Е. А. Кузнецов — Сысертский. Собранные этими лицами материалы в условиях начавшейся Отечественной войны не были доработаны до конца, тем не менее некоторые ответы на поставленные вопросы были получены и позволяли провести сравнительный анализ изученных гранитных интрузий. Привлекая к характеристике этих гранитных интрузий также литературные данные и неопубликованный фондовый материал Уральского геологического управления, Уралцветметразведки и других учреждений, мы можем дать первую сводную характеристику изученных гранитных интрузий восточного склона Урала.

Основной материал по геологическому положению и вещественному составу гранитных интрузий восточного склона Среднего Урала сведен для краткости изложения в табл. 1.

Из рассмотрения этой таблицы можно сделать основной вывод о том, что этапы формирования различных гранитных массивов восточного склона Урала имеют много общих черт и что все такие массивы можно рассматривать как отдельные члены единого магматического процесса, проявлявшегося на Урале в каменноугольном периоде. Остановимся несколько подробнее на отдельных моментах формирования и условиях залегания гранитных массивов (фиг. 1).

1. По вопросу о форме залегания гранитных интрузий все исследователи последних лет довольно единодушно приходят к заключению о том, что гранитные тела восточного склона Среднего Урала представляют межформационные пластовые залежи, обычно крутонаклоненные на восток под углами $65-80^\circ$.

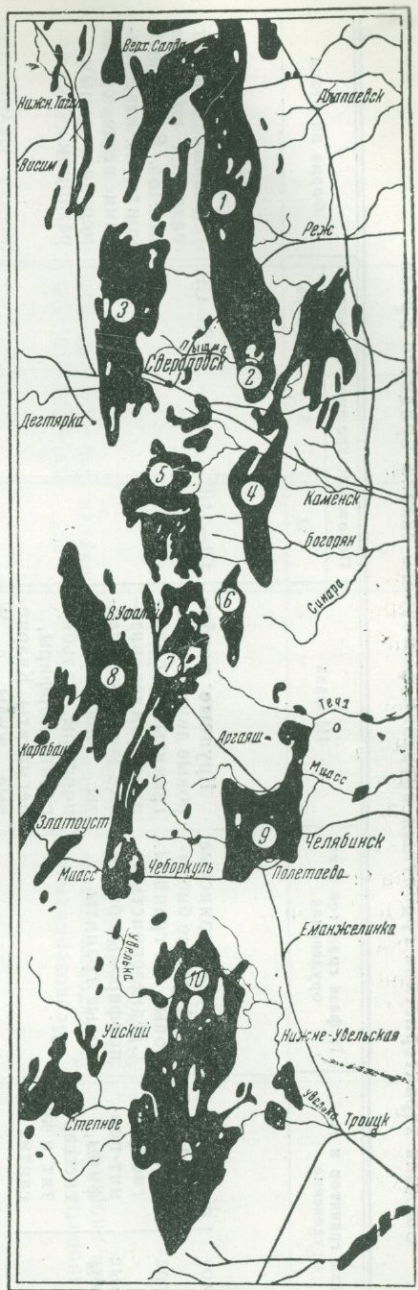
Таковы Тюбукский, Баженовский и Мурзинско-Адуйский массивы; для последнего некоторые авторы определяют форму залегания как акмолитовую. В большинстве случаев лежащим боком таких интрузий

являются породы нижнего, ближе неопределенного палеозоя, а в висячем боку развиты вулканогенные свиты и осадки верхнего девона и каменноугольных свит C_1^h и C_2^1 . Однако детальные исследования И. В. Ленных в Кочкарском массиве и Б. М. Куплетского в Шилово-Коневском показывают, что структура гранитных интрузий является более сложной, и при точном картировании этих двух массивов были получены данные, указывающие на приуроченность гранитных интрузий к антиклинальным структурам девонско-каменноугольных осадочных и вулканогенных свит, при конкордантном в основном залегании гранитов с породами кровли.

Для Шилово-Коневского массива при этом характерно пологое залегание восточного контакта, с падением на восток под углом 30—50°. Еще более пологое залегание отмечено М. Е. Яковлевой для южного контакта Челябинского массива, который падает к югу под углом 10—15°.

2. Трещинная тектоника всех исследованных гранитных массивов построена примерно по одному типу. Трещины разрыва всюду имеют простирание, близкое к широтному, с отклонением в отдельных случаях до СВ 60° и СЗ 285—290°.

В соответствии с этим продольные трещины, соответствующие направлению S. Клооса, имеют близкое к меридиональному простиранию, с отклонениями до СЗ 330—



Карта гранитных массивов Ср. Урала: 1 — Мурзинско-Адуйский; 2 — Баженовский; 3 — В.-Исетский; 4 — Шилово-Коневский; 5 — Сысертский; 6 — Тюбукский; 7 — Ильменско-Висневогорский щелочной комплекс; 8 — Центрально-Уральский; 9 — Челябинский; 10 — Кочкарский

Сводная характеристика гранитных интрузий восточного склона Среднего Урала

Массивы	I фаза гранитов и ее оруденение		II фаза гранитов и ее оруденение	III фаза	Положение трещин отдельности			Форма интрузии
					Q	S	Моора	
1. Челябинский	Гранодиориты Плагииграниты Кварцевые диориты	Жильная фаза, аплиты, плагиигранит-порфиры, спессартит и керсантит	Крупнозернистые порфиоровые биотитовые граниты. Среднезернистые порфиоровые биотитовые граниты	Крупные порфиоровые двуслюдяные граниты. Пегматоидные мусковитовые жильные аплиты. Лейкогранит-порфиры, альбит-гранит-порфиры, пегматиты. Кварцевые жилы с W Шершни и Биргильды. Позднее катаклиз гранито-гнейсов и милониты	60—110°		C3—CB	Южный контакт падает к югу под 10—15°. Восточный контакт с известняками везде срезан меридиональным разломом
	Золото с арсенопиритом, шеелитом и пиритом. Золото с блеклой рудой				335—350° 90—185°			
2. Кочкарский	Плагииграниты, гранодиориты и кварцевые диориты. Шеелито-кварцевые и золотые мезотермальные жилы		Граниты; порфиоровидные граниты и гнейсограниты	Мусковитые и двуслюдяные граниты, аляскит-порфиры. Редкометальное оруденение Mo—Bi, Bi—W		Близко к меридиональному		Конкордантное залегание с породами кровли
3. Тюбукский	Плагииграниты, диоритовые гнейсы. Полевшпатовые амфиболиты.		Биотитовые мелкозернистые граниты коневского типа. Сиенитовые контактовые разности	Порфиоровидные граниты Аллак. Крупнозернистые граниты Тюбука	60—75°	345°	275—300° 25—40°	Межформационная залежь, наклоненная на восток под углом 70—75°.
4. Шиловско-Коневский			Биотитовые мелкозернистые граниты коневского ти. а. Контактные и гибридные разности. Пегматиты и аплиты	Крупнозернистые пегматоидные граниты, порфиоровые граниты; аляскиговые граниты и пегматиты. W, Mo, сульфиды	60—90°	330—350°	280—320° 30—50°	Пластообразная межформационная залежь, антиклинальная структура каменноугольного возраста, падение на В под \angle 30—50°
5. Баженовский	Плагииграниты в восточной части, огнейсованные в направлении 12—25°		Серые мелкозернистые биотитовые граниты (рябовские и некрасовские)	Аплитовидные граниты с переходом в гранит-порфиры	75—85°	На севере 335—345°	100—320° 50—15°	Предположительно межформационная залежь с крутым падением на В под \angle 60—65°
	Роговообманковые эндоконтактные граниты на р. Пышме		Темные гибрированные биотитовые граниты	Шеелит, висмутит и молибденит	75° 85—290°	На юге 0—5°	320° 45°	Восточный контакт круто падает на В \angle 60—70° (для района Изумрудов)
6. Мурзинско-Адуйский	Гранодиориты (?) Кварцевые диориты		Мелкозернистые биотитовые граниты; контактные монзониты	Двуслюдяные граниты; жильные гранодиорит-порфиры. Плагиаплиты и диоритаплиты	40° широтн.	330—340° 345—350°	310—325° 40—55°	Крутонаклонная на восток под \angle 65—80° межформационная интрузия между свитами нижнего и среднего палеозоя. Акмолит по В. И. Матвееву и К. Мокрушину

345° в одну сторону и СВ 5° в другую. Во всех гранитных интрузиях хорошо устанавливаются и 2 системы трещин скалывания, преимущественно развитых в направлении СЗ 290—320° и СВ 30—55°.

В отношении трещин S необходимо подчеркнуть как для Шилово-Коневского, так и для Тюбукского и других массивов независимость в ряде случаев этого направления от положения контактов гранитных массивов и «катакластическую» структуру ряда «полосатых» гранитов. Это указывает на затушевывание первичной структуры течения в граните последующими динамическими воздействиями на гранит, действовавшими в последние моменты застывания гранитного массива, когда гранит находился в полупластическом состоянии и подвергался частичной перекристаллизации и дроблению. Благодаря действию динамических сил в одном направлении (с востока) во все время интрузии, со структурами течения гранита в ряде массивов восточного склона Урала совпадают и повднейшие трещины дробления и катаклаза. При этом следы первичной структуры течения в гранитах более или менее хорошо сохраняются лишь в северных окончаниях массивов.

3. В развитии интрузивного цикла при формировании гранитных интрузий во всех массивах четко проявляется одна закономерность — первыми всюду появляются более основные гранитоиды, представленные гранодиоритами, плагиогранитами и кварцевыми диоритами. Особенно полно представлена эта первая фаза интрузии в южных массивах Кочкарском и Челябинском, где она сопровождается своей серией жильных пород — плагисаплиты, плагиогранит-порфиры, спессартиты и керсантиты. В обоих массивах к этой первой, гранодиоритовой, фазе интрузии приурочены золотые мезотермальные жилы с блеклой рудой и арсенопиритом и кварцево-шеелитовые жилы. Гораздо слабее развиты породы этой первой фазы в Тюбукском массиве, где они встречены в восточной части интрузии и секутся пегматитами и гранитами следующих фаз интрузии. В Баженовском районе этой фазе соответствуют плагиограниты восточной части интрузии, огнейсованные в направлении СВ 12—25°, и роговообманковые граниты по р. Пышме.

В Адуйско-Мурзинской интрузии гранитов аналогом первой гранодиоритовой фазы интрузии является «восточный» диоритовый массив, лежащий в районе изумрудных копей, который, по данным Н. С. Симбирцева, имеет конкордантное залегание с вмещающими метаморфизованными порфиритами и амфиболитами изумрудных копей и представляет по форме залегания акмолит с крутым восточным падением.

Только в Шилово-Коневской интрузии породы этой первой фазы не были констатированы, но здесь в контактных зонах массива биотитовые граниты следующей фазы интрузии переходят в гибридизированные гранодиоритовые и диоритовые разности, имеющие чисто местное и небольшое распространение.

Во многих случаях здесь наблюдались в гранитах ксенолиты кров-

ли, в большей или меньшей степени инъецированные гранитной магмой и дающие как гибридизированные разности типа гранодиоритов и кварцевых диоритов, так и своеобразные порфириовидные гранодиориты, в которых выделения микроклина носят порфиробластический характер.

К этому же типу контактных образований мы относим монцонитовые и более основные роговообманковые и пироксеновые краевые фации гранитов Мурзинского массива, по ряду особенностей состава и структуры напоминающие плагиогранитовые и диоритовые разности гибридизированных пород Шилово-Коневской интрузии.

В Баженовской интрузии типичным примером гибридизированных фаций нормальных гранитов является тип, называемый «курмановский гранит», переполненный ксенолитами кровли. Он образует изолированный выход вблизи сел. Боярского. Таким образом, можно фиксировать многие черты сходства между рассматриваемыми массивами, которые аналогичны и по своему геологическому положению.

Во вторую фазу гранитной интрузии происходит во всех массивах внедрение мелкозернистых биотитовых гранитов, составляющих главную массу всех гранитных тел. Эти то серые, то желтоватые, слегка гнейсовидные граниты, были выделены в 1939 г. под названием «коневских» гранитов; но они же пользуются широким развитием и в восточной части Мурзинско-Адуйского массива, и в Тюбукском, и в Кочкарском массивах.

В Челябинском массиве в эту фазу интрузии развиваются среднезернистые и крупнозернистые порфириовидные биотитовые граниты, аналоги которых имеются и в Кочкарском массиве. Фациальные отличия челябинских гранитов указывают на гипабиссальный характер этой интрузии. Впрочем, и для других кислых интрузий восточного склона Среднего Урала мы можем констатировать неглубокий уровень залегания и небольшой эрозионный срез поверхности гранитов, благодаря чему в Шилово-Коневском, Мурзинско-Адуйском и других массивах мы постоянно встречаем в гранитах участки, переполненные ксенолитами кровли, и констатируем послойный характер интрузии гранитов в бокковые породы. Эта вторая, главная по объему, фаза гранитной интрузии, ни в одном из исследованных массивов не сопровождается сколько-нибудь заметным проявлением оруденения.

Наиболее интересной с практической точки зрения является последняя, третья фаза гранитной интрузии, с которой в ряде массивов связано редкометальное оруденение. Проявляется она в различных массивах по-разному, но все представители этой фазы отличаются своим лейкократовым характером, усилением роли летучих компонентов, обильным развитием здесь мусковита и широким развитием пегматитового процесса, с которым тесно связано появление порфириовидных лейкократовых гранитов.

В Кочкарском и Челябинском гранитных массивах к этой именно

фазе относится появление мусковитовых и двуслюдяных гранитов, а также пегматитовых разностей гранитов. Среди жильных представителей этой фазы отмечаются аляскит-порфиры в Кочкарском массиве и лейкократовые и альбитовые гранит-порфиры в Челябинском.

К этим последним этапам гранитной интрузии приурочены месторождения вольфрама Шершни и Биргильды в Челябинском массиве и редкометальное молибдено-висмутовое и висмуто-шеелитовое оруденение в Кочкаре.

В Тюбукском массиве представителями последних фаз гранитной интрузии являются крупнозернистые лейкократовые граниты сел. Тюбук и порфиоровидные граниты сел. Аллаки, с которыми связано незначительное проявление оловоносности.

В Шилово-Коневской интрузии последние фазы интрузии дают довольно разнообразные породы. Это — крупнозернистые пегматоидные граниты Н.-Ипатово, порфиоровидные граниты с. Сосновского, тесно связанные с пегматитами, к которым приурочено слабое вольфрамитовое оруденение, и, наконец, лейкократовые аляскитовые граниты Юго-Коневского рудника, являющиеся родоначальником вольфрамитового оруденения с небольшой примесью молибдена, берилла и довольно широко развитым сульфидным процессом.

Шеелито-висмутовое оруденение Ялунинского месторождения в Баженовском массиве также связывается И. Е. Сморгочевым с более поздними аплитовидными гранитами, дающими переходы в гранит-порфиры.

Наконец, в Мурзинско-Адуйском массиве гранитная интрузия заканчивается появлением двуслюдяных гранитов. Широко развитые по р. Нейве и Алабашке, а также в районе Адуя порфиоровидные граниты Мурзинского массива во многом напоминают порфиоровидные граниты Аллаки в Тюбукском массиве и с. Сосновского в Шилово-Коневском, которые тесно связаны с пегматитовой фазой гранитной интрузии, как и алабашские порфиоровидные граниты.

Вышеприведенное сопоставление развития гранитных интрузий восточного склона Среднего Урала вскрывает многие общие черты в их развитии и с несомненностью доказывает принадлежность их к единому магматическому очагу.

По общему мнению большинства уральских геологов и на основании фактических данных, собранных за последние годы при изучении гранитов Урала, мы вместе с Е. А. Кузнецовым (1941) можем считать установленным, что «время интрузии гранитных масс восточного склона Урала является более поздним, чем средний карбон, но точно установить верхнюю границу его невозможно. Интрузии гранитов следовали отчасти по следам предшествовавших им интрузий, давая межформационные залежи, отчасти же вторглись в антиклинальные зоны».

4. Среди всех рассмотренных выше гранитных массивов Мурзинско-Адуйский резко отличается от других развитием в западной части

его широкой инъекционной гранито-гнейсовой зоны, которая прослеживается от северной оконечности массива до района р. Адуя-Крутихи, где она разбивается на мелкие полосы и исчезает среди массивных гранитов. В строении этой инъекционной зоны значительную роль играют парагнейсы, на что указывает широкое развитие графитистых и силлиманитовых пород в районе Мурзинки. Образование этой инъекционной зоны может быть следствием обогачивания магмы Мурзинской интрузии летучими компонентами, в пользу чего говорит обилие пегматитовых жил с самоцветами в этом массиве. Такое обилие летучих компонентов в магме, несомненно, делало ее более легко-подвижной и способствовало, при наличии благоприятных тектонических условий, проникновению гранитных инъекций в крутоставленную метаморфизованную осадочную толщу западного бока гранитной интрузии.

5. Редкометалльное оруденение связано в большинстве случаев с наиболее молодыми фазами гранитных интрузий. Можно отметить только, что на основании изучения вольфрамитовых месторождений Среднего Урала, приуроченных в основном к Шилово-Конево-Конево-Конево-Конево интрузии, устанавливаются здесь следующие поисковые признаки:

а) Известные в районе проявления вольфрамоносности генетически связаны в большинстве случаев с наиболее молодыми фазами гранитной интрузии и постоянно приурочены к восточному, висячему боку гранитного массива, располагаясь в расстоянии 200—500 м от контакта гранитов с вмещающими породами. В этой именно зоне располагаются работающие месторождения: Юго-Конево-Конево, Карасьевское, Заеровская жила в окрестностях с. Конево, Казаковский вольфрамоносный участок, находка вольфрамоносных кварцевых жил у с. Сосновского, на Галочьей горе у с. Камышево, Баженовское месторождение висмута и шеелита и т. п.

б) Наиболее крупные месторождения вольфрамитов залегают в самом гранитном массиве и носят высокотемпературный пневмато-гидротермальный характер. Месторождения, удаленные от гранитной интрузии и представленные кварцевыми жилами в сланцево-порфиритовой свите вмещающих пород (Боевка, Заерово, Пороховский участок), имеют более бедную минерализацию и приближаются к более низкотемпературным, гидротермальным образованиям.

в) Очень характерен вид кварца вольфрамоносных жил — это серый, слоистый, плитчатый кварц, в котором по плоскостям слоистости выделяются марганцовые натёки и листочки зеленоватого мусковита. Присутствие в кварцевой жиле флюорита нередко указывает и на вероятность нахождения здесь вольфрамитов; с другой стороны, обилие в кварцевой жиле пирита и лимонита почти всегда сопровождается резким уменьшением или полным исчезновением в жиле вольфрамовых минералов. В зонах развития кварцевых вольфрамоносных жил и

особенно в зальбандах последних нередко широко проявляются процессы грейзенизации и мусковитизации гранитов.

г) Выделение вольфрамита в кварцевых жилах обычно имеет неправильный гнездовой характер, и в ряде случаев отмечалась приуроченность вольфрамита к лежащему боку кварцевых жил, особенно в более пологопадающих жилах.

Следует особо подчеркнуть, что во всех работающихся месторождениях Среднего Урала (Юго-Коневское, Карасьевское, Казаковское) гнездовые выделения вольфрамита встречались не только в кварцевых жилах, но нередко образовывали самостоятельные выделения в самих гранитах, без видимой связи с кварцевыми жилами.

д) По условиям тектонической структуры района наиболее благоприятными для нахождения вольфрамита являются кварцевые жилы с простиранием СЗ 290—310° (Коневка, Карасьевское месторождение, Пороховский участок) и СВ 70—90° (Боевка, Карасьевское месторождение), к которым и приурочена основная масса вольфрамоносных жил Среднего Урала.

ЛИТЕРАТУРА

- Вертушков Г. Н. Жильные поля гранитных пегматитов Адуйского месторождения. Тр. и мат. Свердлов. горн. инст., 1940, вып. 5, 81—91.
- Кузнецов Е. А. Тектоника Среднего Урала. Изд. Акад. Наук, М., 1941.
- Кузнецов Е. А. и Зиновкин А. Д. Гранитные интрузии в геологической структуре Урала. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1940, 18, № 3—4.
- Куплетский Б. М. Шилово-Коневский гранитный массив на Среднем Урале. Фонды Инст. геол. наук Акад. Наук, М., 1940 (рукопись).
- Куплетский Б. М. Гранитные интрузии восточного склона Среднего Урала и их редкометальное оруденение. Фонды Инст. геол. наук Акад. Наук, Свердловск, 1943, 176 (рукопись).
- Ленных И. В. Предварительный отчет по работам 1939 г. в Кочкарском массиве. Фонды Урал. геол. упр., Свердловск, 1940, 20 (рукопись).
- Матвеев В. И. Геология района распространения Адуйских пегматитов. Фонды Урал. геол. упр., Свердловск, 1942, 96 (рукопись).
- Олерский П. К. Отчет о геолого-поисковых работах Юго-Коневской партии за 1940 г. в Багарякском районе Челябинской обл. Фонды Уралцветметразведки, Свердловск, 1941 (рукопись).
- Олерский П. К. и Олерская Р. С. Отчет о геолого-разведочных работах на Юго-Коневском месторождении вольфрамита в 1939 г. Фонды Уралцветметразведки, Свердловск, 1940 (рукопись).
- Симбирцев Н. С. Геологическая карта Урала в масштабе 1:50 000. Листы 0—41—99—В и 0—41—99—Г. Фонды Урал. геол. упр., Свердловск, 1941 (рукопись).
- Успенский Н. А. Геологическая карта Урала. Планшет 0—41—IX СВ Нейво-Шайтанский завод, с. Мурзинское. Тр. Всесоюзн. геол. разв., общ., 1931, вып. 203.
- Чупилин И. И. Челябинская группа месторождений золота и арсенопирита. Вестн. Геол. ком., 1929, № 1.
- Яковлева М. Е. Челябинский массив гранитов. Фонды Инст. геол. наук. Акад. Наук, М., 1941, 234 (рукопись).

О СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ

Н. Д. Соболев

Вопрос о серпентинизации ультраосновных горных пород, точнее — об источнике воды, необходимой для серпентинизации этих пород, является за последнее десятилетие предметом дискуссии. Вопрос этот имеет не только петрологическое значение; тем или иным решением его определяется и характер поисковых работ на полезные ископаемые, связанные с этими горными породами, и характер разведочных, а иногда и эксплуатационных работ. Общераспространенным до последнего десятилетия было представление о том, что серпентинизация ультраосновных горных пород обусловлена гидротермальными растворами более молодых кислых магм, интродуцировавших в районах залегания ультраосновных пород. При этом исходили из того представления, что сама ультраосновная магма, относительно бедная летучими компонентами, не содержит в себе воду в достаточном количестве для процесса серпентинизации.

Сравнительно небольшое количество воды в ультраосновной магме обуславливает лишь частичную серпентинизацию ультраосновных пород в постмагматический период.

Однако основным серпентинизирующим агентом являлись позднейшие кислые интрузии. Гидротермальные растворы, связанные с кислыми интрузиями, содержащими растворов в значительно большем количестве, воздействовали на ультраосновные породы, серпентинизируя их.

Изучая американские серпентинитовые массивы, Хесс (Hess, 1933) выступил с положением о том, что хотя ультраосновная магма и не содержала необходимой для серпентинизации воды, но эта вода могла поступать из окружающих горных пород, обычно осадочных, так как интрузии ультраосновной магмы происходили, как правило, в областях геосинклиналей, в период их складкообразования, т. е. в такие горные породы, которые были насыщены водой.

Ультраосновная магма абсорбировала воду из окружающих осадочных пород. Этим обстоятельством, в частности, объясняется отсутствие контактовых образований ультраосновных пород с вмещающими породами, за исключением термического эффекта, так как приток растворов был направлен из вмещающих пород в интрузию, а не наоборот, из интрузии в окружающие породы, как это имеет место при интрузии кислых магм, богатых контактовыми образованиями.

В. Н. Лодочников (1936), наоборот, выступил с утверждением, что ультраосновная магма содержала в себе достаточно летучих компонентов и воды для серпентинизации ультраосновных пород. Но так

как летучие компоненты сосредоточивались в верхних частях интрузии, нельзя ожидать серпентинизации этих пород на глубине.

Изучая ультраосновные горные породы Урала, Саяна и Кавказа в различной геологической обстановке и многообразии проявлений этих интрузий в разные геологические эпохи — от докембрия до кайнозоя, мы пришли к выводу, что процесс серпентинизации ультраосновных пород не является одноактным процессом. Серпентинизация является довольно сложным, прерывистым, затухающим и снова возобновляющимся процессом в связи с возобновляющимися проявлениями магматической деятельности в данном районе. Именно тем обстоятельством, что одна фаза серпентинизации могла накладываться на другую и объясняется все многообразие проявлений серпентинизации и ее интенсивности. Например, ультраосновные горные породы, интрузия которых относится к докембрию (Кавказский хребет), почти не затронуты серпентинизацией и, наоборот, в Закавказье, где ультраосновные интрузии связаны с альпийским орогенезом, породы почти нацело серпентинизированы.

Хотя серпентиновые минералы по своей структуре и оптическим свойствам непостоянны, довольно прихотливы, все же удастся на них наблюдать несомненную прерывистость процесса, его затухание и возобновление, иногда более интенсивное. Нередко структура серпентинитов позволяет выявлять эту прерывистость серпентинизации, наложение одной ее фазы на другую. Но особенно доказательными являются случаи образования жил хризотил-асбеста в ранее уже сформировавшихся жилах хризотил-асбеста же, причем волокна жил разных фаз серпентинизации в этом случае расположены взаимно перпендикулярно (Соболев, 1940). Известен случай образования серпентиновых минералов из лиственитов (Лодочников, 1936), образовавшихся за счет серпентинитов (Соболев, печатается). В особенно интенсивно серпентинизированных горных породах часто можно наблюдать случаи, когда по петельчатой структуре первой фазы серпентинизации развивается вторая ее фаза, структурно обычно более грубая и менее закономерная. Современная методика микроскопического исследования не позволяет еще проводить массовое выявление серпентиновых минералов различных фаз серпентинизации, расчленение их по фазам серпентинизации.

Различная геологическая обстановка обуславливает различную интенсивность серпентинизации. Когда интрузия ультраосновной магмы происходила в интрузивные горные породы или в кристаллические сланцы, т. е. в такие горные породы, из которых ультраосновная магма не могла абсорбировать воду в сколько-нибудь заметном количестве, глубинные части таких интрузий не серпентинизированы и только верхние части их, в которых концентрировались летучие компоненты ультраосновной магмы, серпентинизированы в той или иной степени. Если в районе этих интрузий не проявлялось влияния более поздних

кислых интрузий, а верхние части массивов последующей эрозией частично срезаны — можно наблюдать в природе падение интенсивности серпентинизации с глубиной, — случай, установленный А. Н. Заварицким (1928). Если же верхние части таких интрузий полностью срезаны, наблюдаются свежие, не серпентинизированные ультраосновные породы.

Наоборот, для более молодых ультраосновных интрузий, вторгшихся в толщу осадочных пород, достаточно насыщенных водой, которая поглощалась затем ультраосновной магмой, мы наблюдаем в природе почти полностью серпентинизированные массивы. При этом нужно учитывать также, что эрозией у таких интрузий вскрыты иногда верхние ее участки, где интенсивности серпентинизации способствовали содержащиеся в самой магме летучие компоненты.

Между этими двумя крайними случаями — случаями наиболее древних и молодых интрузий, объясняющими обратно-пропорциональную их возрасту интенсивность серпентинизации, мы имеем различные комбинации, обусловленные геологической обстановкой данного района, когда на первичную фазу серпентинизации могли накладываться последующие ее фазы. Структура ультраосновного массива и обусловленная ею возможность доступа серпентинизирующих агентов из кислых магм, объясняют все разнообразие проявлений и интенсивности серпентинизации отдельных участков массива. Так, например, П. М. Татаринев (1940), изучавший Баженовскую интрузию на Урале и установивший по данным бурения, что она подстилается более молодым гранитным массивом, пишет: «Степень озмеевикования гарцбургитов, по крайней мере до глубины 600 м от поверхности, зависит в наших массивах не от глубины, а от большей либо меньшей удаленности отдельных участков массивов от тех зон и разломов в интрузии, по которым двигались серпентинизирующие гидротермы».

Для ультраосновных интрузий Саяна нами был установлен случай, когда интенсивность серпентинизации увеличивалась с глубиной (Соболев, 1940). Объясняется это более интенсивным воздействием серпентинизирующих агентов на глубине при отсутствии зон разломов, когда серпентинизирующие агенты, связанные с молодой кислой магмой, равномерно пропаривали ультраосновной массив снизу.

Форма и интенсивность серпентинизации в районах, где сказалось влияние поздних кислых интрузий, могут быть разнообразны. Так, в непосредственной близости от более молодого гранитного массива, если серпентинизирующие агенты не имели доступа в ультраосновной массив, серпентинизация могла проявляться незначительно, и, наоборот, возможны всякого рода боковые ответвления в виде жил или газовых струй, которые оказывали свое влияние не только на перекрывающие породы, но и на боковые, удаленные от кислого магматического бассейна на разные расстояния, в зависимости от геологической обстановки района. Кроме того, необходимо учитывать все мелкие проявления

интрузий кислой магмы, которые лишь с поверхности кажутся мелкими, а в действительности связаны с магматическими очагами, еще скрытыми на глубине. На некоторых ультраосновных массивах могло сказаться влияние нескольких, а не одной только кислой интрузии, следовательно, здесь может быть уже несколько подфаз серпентинизации.

По происхождению серпентинизирующих агентов фазы серпентинизации ультраосновных массивов могут быть представлены в виде следующей схемы:

Фазы серпентинизации	Подфазы серпентинизации
1. Автометаморфическая	А. Связанные с водой, содержащейся в ультраосновной магме Б. Связанные с водой, абсорбированной из окружающих горных пород во время интрузии этой магмы
2. Аллометаморфическая	А, Б и т. д., связанные с гидротермальной деятельностью более молодых интрузий. Количество подфаз определяется количеством таких интрузий в данном районе

Разумеется, что не все фазы и подфазы серпентинизации могут оказаться выраженными в данном ультраосновном массиве, поэтому та или иная аргументация в защиту определенного способа серпентинизации является обычно справедливой для данного массива или данного горного района, поскольку в каждом из них могут проявить себя все источники серпентинизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Лодочников В. Н. Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие ЦНИГРИ. 1936, вып. 36
- Соболев Н. Д. Материалы для геологии и петрографии Тункинских и Китайских Альп. СОПС Акад. Наук, 1940.
- Соболев Н. Д. О метаморфизме ультраосновных горных пород (печатается).
- Заварицкий А. Н. Коренные месторождения платины на Урале. Тр. Геол. ком., 1928, вып. 108.
- Татаринов Н. М. Восточная полоса габбро-перидотитовых интрузий Среднего Урала. Инст. геол. наук Акад. Наук, 1940, вып. 9.
- Hess H. H. The Problem of serpentinisation and the Origin of certain Chrysotile-Asbestos, Talc and Soapstone Deposits. Econ. Geol., 1933, 29, No. 7.

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ КАМЧАТСКОЙ МАГМАТИЧЕСКОЙ ПРОВИНЦИИ

В. И. Влодавец

Изверженные породы Камчатки разнообразны; в число их входят дунит, перидотит, габбро, диорит, кварцевый диорит, гранодиорит, гранит и некоторые другие разновидности глубинных пород, а среди излившихся наблюдаются породы от пикрит-базальта до риолита. Таким образом, и для глубинных, и для излившихся горных пород встречаются главнейшие представители от ультраосновных до кислых пород.

С точки зрения площадного распространения наблюдаются резкие различия между глубинными и излившимися породами, а среди излившихся — между базальтами и андезитами, с одной стороны, и кислыми эффузивами — с другой.

Геологическая карта Камчатки, составленная под редакцией акад. А. Н. Заварицкого, дает представление о площадном распространении изверженных горных пород этого района. Подсчет площадей, занятых на этой карте разными группами геологических образований, приводит к следующим цифрам (табл. 1).

Таблица 1

Площади распространения геологических образований на Камчатке

Геологические образования	%
Габбро и перидотиты	0.2
Граниты и диориты	1.0
Палеозой (?)	2.3
Мезозой	10.3
Третичные	28.8
Четвертичный лавовый комплекс	} Андезиты, базальты и их туфы 41.8 } Риолиты, дациты и их туфы 0.4
Четвертичные осадочные отложения	
	100.0

Как видно из данных этой таблицы, на глубинные породы приходится только 1.2%, на излившиеся же 42.2%. В общей сумме изверженные породы занимают 43.4% всей площади Камчатского полуострова, т. е. около 100 000 км².

Пользуясь данными, приведенными в объяснительной записке к вышеупомянутой карте, можно весьма приближенно подсчитать объем этих пород (табл. 2).

Таблица 2
Объем изверженных пород Камчатки (км³)

Габбро и перидотиты	144
Граниты и диориты	1 148
Андезиты, базальты и их туфы	50 784
Риолиты, дациты и их туфы	264
	52 340

Таблица 3
Количественные соотношения изверженных горных пород Камчатки

Породы	Объем (%)	Уд. вес	Вес (%)
Глубинные породы	2.47	2.9	2.47
Андезиты, базальты и их туфы	97.03	2.8	97.10
Риолиты, дациты и их туфы	0.50	2.5	0.43

Если же принять во внимание, что в составе третичных, мезозойских и других образований принимают участие и эруптивные вещества, то количества их еще значительно возрастут против цифр табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, излившиеся породы господствуют среди изверженных пород, а среди излившихся значительно преобладают андезиты и базальты.

Количественные соотношения изверженных пород Камчатки в процентах приведены в табл. 3, в которой габбро, перидотиты, граниты и диориты объединены в одну группу — глубинных пород.

Опубликованная сводка химических анализов изверженных горных пород Камчатки (Влодавец, 1939) позволила вычислить средние составы как отдельных пород, так и всех излившихся и вообще всех изверженных горных пород Камчатского полуострова. В табл. 4, наряду с среднеарифметическими данными, приведены средние составы горных пород, выведенные с учетом их объемных соотношений. Исчисления основаны для глубинных пород на 19 химических анализах, для излившихся — на 164 анализах, для всех изверженных пород — на анализах, в которых количество определений отдельных окислов колебалось в пределах от 109 до 227.

Таким образом, средний химический состав изверженных пород Камчатки отвечает андезито-базальту. При учете объемных соотношений средний состав является несколько более основным, чем в случае исчислений его как среднеарифметического, но в общем разница между ними небольшая.

Интересно сравнить средний состав магматических пород Камчатки со средними составами изверженных пород других областей и всей земной коры.

Таблица 4

Средние химические составы изверженных пород Камчатки

Группы пород	Петрографическое название с: единого состава	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Пот. при прок.	H ₂ O — _{110°}
Среднеарифметическое														
Глубинные	Габбро-диорит	53.60	0.45	12.94	3.04	4.02	0.12	12.35	5.78	2.25	2.07	0.10	2.89	0.39
Излившиеся	Андезито-базальт	57.18	0.78	17.07	3.83	3.87	0.12	3.84	6.99	3.14	1.55	0.21	1.04	0.38
Все изверженные	Андезито-базальт	56.75	0.73	16.75	3.77	3.87	0.12	4.61	6.73	3.02	1.62	0.19	1.43	0.40
Среднее с учетом объемных соотношений														
Глубинные	Габбро-диорит	53.60	0.45	12.94	3.04	4.02	0.12	12.35	5.78	2.25	2.07	0.10	2.89	0.39
Излившиеся	Андезито-базальт	55.45	0.85	17.86	4.12	4.53	0.13	3.09	8.03	3.02	1.30	0.23	0.99	0.40
	Дацито-риолит	68.89	0.38	14.77	2.80	1.15	0.06	0.97	2.85	3.86	2.74	0.12	1.16	0.25
Все изверженные	Андезито-базальт	55.47	0.84	17.73	4.08	4.50	0.13	3.31	7.95	3.00	1.33	0.22	1.04	0.40

Таблица 5

Средние составы магматических пород земной коры

Средние составы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Остальные окислы
Земная кора по Кларку, 1924 г.	59.12	1.05	15.34	3.08	3.80	3.49	5.08	3.84	3.13	0.30	1.77
Породы Европы	59.84	0.83	15.12	3.17	3.67	3.61	4.97	3.73	3.40	0.23	1.43
Породы Северной и Центральной Америки	60.19	1.01	15.76	2.87	3.67	3.16	4.80	3.90	3.07	0.26	1.31
Породы островов Тихого океана	50.03	1.96	15.51	3.88	6.23	6.62	7.99	4.00	2.10	0.25	1.43
Породы Камчатки	55.47	0.84	17.73	4.08	4.50	3.31	7.95	3.00	1.33	0.22	1.57

Сопоставляя данные табл. 5, можно сделать следующие выводы:

1. Средние составы материков близки между собой и со средним мировым составом.

2. Резко отличается своим основным — базальтовым характером средний состав пород островов Тихого океана.

3. Не менее резко отличается от всех других составов средний состав магматических пород Камчатки.

а) Средний состав изверженных пород Камчатки в общем занимает, примерно, среднее положение между составами пород материков и составом пород островов Тихого океана;

б) содержание SiO₂ и FeO, приблизительно, среднее между содержанием их в породах материков и в породах островов Тихого океана;

в) Al₂O₃ больше на 2.0—2.6%, чем во всех остальных средних составах;

г) Fe₂O₃ больше на 0.2—1.2%;

д) MgO вдвое меньше, чем на островах, и почти столько же, как на материках;

е) CaO столько же, как на островах, и, примерно, на 3% больше, чем на материках;

ж) Щелочей мало, особенно мало K₂O, которого на 0.8—2.1% меньше, чем в других средних составах.

Таковы химические различия среднего состава изверженных пород Камчатки со средними составами всей земной коры, отдельных материков и островов Тихого океана. Такой состав изверженных пород Камчатки наводит на различные гипотетические предположения. Одно из них сводится к следующему.

Камчатский полуостров по своему расположению можно отнести и к материкам и к островам Тихого океана, так как он занимает географически, а также геологически и геохимически как бы среднее положение, при котором могли себя проявить факторы и условия, действовавшие на материке и на островах Тихого океана. И быть может в ре-

Таблица 6

Кларки магматических пород Камчатки и земной коры

Кларки	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti	P	Mn	H	Остальные элементы
Камчатки	45.56	25.88	9.39	6.36	5.68	2.23	1.99	1.11	0.51	0.10	0.10	0.05	1.04
Земной коры	49.13	26.00	7.45	4.20	3.25	2.40	2.35	2.35	0.61	0.12	0.10	1.00	1.04

зультате их взаимодействия средний состав камчатских магматических пород занимает промежуточное положение между средними составами изверженных пород материков и островов Тихого океана.

Если пересчитать средний химический состав изверженных горных пород Камчатки на элементы, то получим весовые кларки. Кларки магматических пород Камчатки приведены в табл. 6, в которой даны также соответствующие кларки земной коры на 1932 г. по исчислению акад. А. Е. Ферсмана.

В отношении кларков Камчатки следует отметить, что количества кислорода и водорода в них должны быть большими, так как они частично входят в состав «остальных элементов».

Сопоставление этих цифр показывает, что в камчатской магматической провинции кислорода меньше, примерно, на 3.5%, калия на 1.24%; алюминия больше на 1.94%, железа на 2.16% и кальция на 2.43%. Марганца совершенно одинаковые количества. Разница в остальных приведенных в таблице элементах небольшая.

Эти данные, так же как и данные табл. 4, свидетельствуют об основном характере пород Камчатки, о преобладании в них железосодержащих минералов и более основных плагиоклазов и об очень редком нахождении калиевых минералов.

Интересно было бы расшифровать содержания «остальных элементов», которые составляют всего 1.04%. В их состав входят упоминавшиеся выше O и H, но кроме этих элементов известно в настоящее время нахождение еще 52 элементов, связанных с магмами Камчатки.

К сожалению, пока еще нет данных, на основании которых можно было бы дать количественную характеристику их распространенности. Можно только указать максимальные порядки нахождения их в некоторых магматических породах и в связанных с ними минералах, возгонах, газах и термальных водах (табл. 7).

Однако следует еще раз обратить внимание, что эта таблица не говорит о распространенности элементов в земной коре. Значение ее только в выявлении разнообразия химического состава производных магматических очагов Камчатки.

Таблица 7

Порядки максимальных находений элементов в магматических породах, минералах, возгонах, газах и термальных водах Камчатки

Колич. (%)	Э л е м е н т ы
>10	Cl, F, S, B, N, W, Au
1-10	V, Cr, Cu
0.1-1.0	Ba, Co, Ni, Ag, C, Ar
0.01-0.1	Sr, Zr, Ga, Sn, Pb
0.001-0.01	Be, Bi, He, Se, Te
<0.001	Mo, Br, I, Ge, Sc, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Li, Rb, Ne, Kr, Xe, Ra, U (?)

Таблица 8

Нахождение элементов среди различных магматических производных Камчатки

Порядковый номер	Элементы	Породы и минералы	Возгоны	Газы	Термальные воды	Порядковый номер	Элементы	Породы и минералы	Возгоны	Газы	Термальные воды
1	H	+	+	+	+	29	Cu	+	+		+
2	He			+		30	Zn				+
3	Li				+	31	Ga	+	+		
4	Be	+	+			32	Ge				+
5	B		+		+	33	As		+		+
6	C	+	+	+	+	34	Se		+		
7	N		+	+	+	35	Br	+	+		+
8	O	+	+	+	+	36	Kr			+	
9	F	+	+	+	+	37	Rb				+
10	Ne			+		38	Sr	+	+		+
11	Na	+	+		+	40	Zr	+	+		
12	Mg	+	+		+	42	Mo		+		+
13	Al	+	+		+	47	Ag		+		
14	Si	+	+		+	48	Cd		+		
15	P	+	+		+	50	Sn		+		+
16	S	+	+	+	+	51	Sb		+		+
17	Cl	+	+	+	+	52	Te		+		+
18	Ar			+		53	I		+		+
19	K	+	+		+	54	Xe			+	+
20	Ca	+	+		+	56	Ba	+	+		
21	Sc		+			74	W	+			
22	Ti	+	+		+	79	Au	+			
23	V	+	+			80	Hg		+		
24	Cr	+	+			82	Pb		+		
25	Mn	+	+		+	83	Bi		+		+
26	Fe	+	+		+	88	Ra			+	+
27	Co	+	+			92	U	+	+		
28	Ni	+	+								
						55		30	44	13	31

Таким образом, по нашим сведениям, на данной ступени наших познаний магматической жизни Камчатки известно наличие 54 элементов плюс 1 под вопросом. Распределение их среди магматических производных приведено в табл. 8.

Большинство элементов, входящих в состав возгонов следовало бы отнести также и к составу газов, но это не сделано, так как фактически они определены только в возгонах, а не в газовой фазе.

Конечно, в приведенных табл. 7 и 8 есть дефекты, так как не все породы, минералы и т. д. изучены с достаточной полнотой, и это обстоятельство необходимо иметь в виду при их рассмотрении. Эти данные отчасти характеризуют степень изученности Камчатки с интересующей нас точки зрения.

На основании приведенных сведений в настоящей, ограниченной по объему, статье, можно сделать еще следующие замечания:

1) В магматических производных обнаружены все элементы от 1 до 38 включительно;

2) из элементов с порядковым номером 39—56 встречено 10 элементов;

3) из остальных элементов найдено 7 элементов;

4) только 5 элементов — Н, С, О, S и Cl встречаются во всех производных: породах, возгонах, газах и термальных водах (но далеко не во всех исследованных их образцах);

5) 18 или 19 элементов встречаются только в одном каком-нибудь виде производных, причем 2 из них (W и Au) — в минералах, связанных с глубинными магматическими породами; 7 или 8 элементов [Sc, Se, Ag, Cd, Te, Hg, Pb и U (?)] — с возгонами; 5 элементов — редкие газы; He, Ne, Ar, Kr и Xe — с газами и 3 элемента (Li, Rb, Ge) — с термальными источниками.

ЛИТЕРАТУРА

- Влодавец В. И. Химический облик изверженных пород Камчатки. Бюлл. Вулканол. ст. на Камчатке, 1939, № 5.
- Влодавец В. И. Ключевской вулкан. Землеведение, нов. сер. (XLI), 1940, I.
- Заварицкий А. Н. Геологическая карта Камчатки. СОПС Акад. Наук, 1941.
- Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. СОПС Акад. Наук, 1937.
- Ферсман А. Е. Геохимия, 1933, т. 1.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯТИВЫ УФИМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БАШКИРСКОГО ПРИУРАЛЬЯ

С. Г. Саркисян

В последние годы уделяется все больше и больше внимания изучению тяжелых и редких минералов в осадочных породах. Несмотря на их незначительное содержание, представляется возможным по этому признаку различать даже совершенно сходные по литологическому составу породы. Обычно в осадках, принадлежащих различным стратиграфическим горизонтам определенного района, состав руководящих ассоциаций минералов бывает различным, что объясняется характером материнской породы и условиями переноса и осадкообразования. Любопытно, что выделенные комплексы тяжелых минералов характерны для различных литогенетических типов синхроничных осадков, что представляет исключительную ценность для корреляции немых и фациально изменчивых свит.

В настоящей заметке делается попытка осветить вопросы корреляции уфимских пестроцветных отложений Башкирского Приуралья по терригенным минералам.¹

Уфимские отложения широко распространены на территории Башкирского Приуралья и играют существенную роль в строении нефтеносных районов Башкирии. Правильное понимание геологического строения района дает возможность наиболее рационально проводить поисковые работы на нефть в восточных районах Союза ССР и, в частности, в Башкирии. Бедность органическими остатками и резкая фациальная изменчивость пород исключают возможность их расчленения палеонтологическими и литологическими методами.

Детальное послойное изучение отдельных опорных разрезов дало возможность осветить минералогический состав пород и наметить ряд руководящих комплексов минералов, характеризующих отдельные стратиграфические горизонты уфимской свиты.

Микроскопическими исследованиями обнаружены следующие минералы:

1. ТЕРРИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

А. Тяжелые минералы:² гематит, ильменит, магнетит, хромит, пикотит, рутил, анатаз, брукит, корунд, энстатит, гиперстен, диоп-

¹ В моей статье, посвященной минералогическим коррелятивам кунгурских осадков Башкирского Приуралья (ДАН, т. XIV, 1944, № 9), выпала следующая надпись к рисункам: составили Н. М. Страхов и С. Г. Саркисян, равно и строчка о геологической интерпретации минералогических данных, приведенных Н. М. Страховым.

² Расположение минералов принято по Дана.

сид, авгит, волластонит, тремолит, актинолит, обыкновенная и базальтическая роговые обманки, глаукофан, гроссуляр, альмандин, уваровит, циркон, силлиманит, дистен, циозит, эпидот, турмалин, ставролит, мусковит, биотит, хлоритоид, хлорит, серпентин, глауконит,¹ титанит, апатит, барит.

Б. Легкие минералы: кварц, опал, ортоклаз, микроклин, плагиоклазы (№ 28—35).

Из аутигенных минералов обнаружены: пирит, флюорит, лимонит, анальцим, магнетит, лейкоксен, анатаз, кальцит, доломит, арагонит, малахит, азурит,² серицит, ангидрит, гипс, тремолит и актинолит.

Для разрешения стратиграфических вопросов наиболее важными являются устойчивые минералы, выдерживающие не один седиментационный цикл и характеризующие разнообразные литологические типы синхронических осадков.

Для уфимских пестроцветных отложений удалось выделить ряд ассоциаций тяжелых минералов, устойчивых на большой территории, и по терригенным компонентам построить следующую стратиграфическую схему уфимской свиты (снизу вверх):

1. Слои пироксеново-роговообманкового комплекса: обыкновенная роговая обманка, диопсид, авгит, реже — гиперстен; присутствуют: циркон, альмандин, ставролит, анатаз, эпидот, редко — турмалин, рутил и пикотит и очень редко — тремолит и актинолит.

2. Слои гранатового комплекса: альмандин и реже — гроссуляр; присутствуют: пикотит, ставролит, циркон и редко рутил, турмалин, хлорит и эпидот.

3. Слои роговообманкового комплекса; обыкновенная и базальтическая роговая обманка, тремолит, глаукофан, реже — актинолит; присутствуют: циркон, ставролит и реже — альмандин, эпидот, титанит и рутил.

Эта стратиграфическая схема дает возможность широкого сопоставления геологических разрезов уфимской свиты в Башкирском Приуралье.

Детальные минералогические исследования образцов морских казанских и татарских отложений Западной Башкирии и Татарии, пока незаконченные, судя по предварительным данным, позволят, повидимому, сопоставить эти осадки с уфимскими пестроцветными отложениями восточных районов и помогут разрешить окончательно вопрос о возрасте уфимской свиты.

¹ Глауконит встречается и среди легких минералов.

² Минералы, содержащие медь, детально не исследовались.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Проведенные мною в 1942—1943 гг. детальные анализы много-численных химических анализов, наряду с изучением литературного и фондового материала, дали более глубокое представление о бокситах Среднего Урала, дали основание сделать вывод, что бокситы представляют непрерывную серию смесей двух групп минералов: 1) гидратно-глиноземистых — гидрата, бемита и диаспора, с присутствием в бокситах не более двух из двух одновременно, и 2) каолинита. Окисно-железистые минералы обычно присутствуют в бокситах в количестве от 1% и менее до 40% и несколько более.

Исходя из сказанного, бокситы можно разделить по гидратно-глиноземистым минералам на следующие типы, применяя к ним условную номенклатуру по главному или главным минералам:

I. Гидратно-глиноземистые бокситы	Гидратиты
II. Железистые бокситы	Бемиты, Диаспоры, Бемиты-диаспоры
III. Сульфатные бокситы	Гидратиты-бемиты

В зависимости от относительного содержания каолинита в бокситах этой или любой типа следует различать в боксит-каолинитовой смеси, кроме бокситов, бемиты-свободным глиноземом, также каолинит. Бемиты на нем не содержатся его.

Переходные типы следует называть каолинитовыми гидратитовыми, каолинитовыми бемитовыми и т. д.

ТИПЫ ГИББСИТОВЫХ БОКСИТОВ И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ

В. И. Луцицкий

Проведенные мною в 1942—1943 гг. детальные пересчеты многочисленных химических анализов, наряду с изучением литературного и фондового материала, личное изучение бокситов, главным образом гиббситовых, Среднего Урала, дали основание сделать вывод, что бокситы представляют непрерывную серию смеси двух групп минералов: 1) гидратно-глиноземистых — гиббсита, бемита и диаспора, с присутствием в бокситах не более двух из них одновременно, и 2) каолинита. Окисно-железистые минералы обычно присутствуют в бокситах в количестве от 1% и менее до 40% и несколько более.

Исходя из сказанного, бокситы можно разделить по гидратно-глиноземистым минералам на следующие типы, применяя к ним рациональную номенклатуру по главному (или главным) минералу.

I. Тригидратные бокситы	Гиббсититы
II. Моногидратные бокситы	Бемититы Диаспориты Бемитит-диаспориты
III. Смешанные бокситы	Гиббситит-бемититы

В зависимости от относительного содержания каолинита в бокситах того или иного типа следует различать в боксит-каолининовой свите, кроме бокситов, богатых свободным глиноземом, также каолины, бедные им или не содержащие его.

Переходные типы следует называть каолининовыми гиббсититами, каолининовыми бемититами и т. д.

В случае каолинов получают гиббситовые каолины, бемитовые каолины и т. д.

Предлагаемые новые рациональные названия боксит-каолиновых пород дают ясное представление о минералогическом и общехимическом составе их. С другой стороны, они имеют большое практическое значение, поскольку каждому из указанных типов, в зависимости от его минералогического состава, соответствует определенная промышленная роль.

Характерна связь различных типов бокситов с геологическим возрастом и тектоническими условиями. Гиббсититы приурочены к мезозойским отложениям (Средний Урал, Акмолинск, Салаир и др.), гиббситит-бемититы — к каменноугольным (Тихвин), бемитит-диаспориты — к девонским и силурийским (Южный и Северный Урал); с сильно дислоцированными, метаморфизованными отложениями связаны перекристаллизованные бокситы с парагенезом: диаспор — корунд — силлиманит и др. (Средняя Азия, остров Наксос в Греции и др.).

Наиболее близкими к первичным осадкам являются наименее измененные мезозойские гиббситовые бокситы, в частности бокситы Каменского района восточного склона Среднего Урала.

Бокситы Каменского района, особенно детально изученные мною, как и в ряде других районов развития аналогичных отложений, представлены полной серией боксит-каолиновых пород, начиная от почти чистых гиббсититов с очень малым содержанием каолинита, иногда и окислов железа, через каолинитовые гиббсититы и гиббситовые каолины до чистых, иногда белых, каолинов.

Для этих пород характерна следующая смена их.

На размытой неровной поверхности палеозойских пород, иногда (в случае карбонатных пород) в большей или меньшей степени закарстованных, залегают белики — белые или более или менее сильно ожелезненные продукты разрушения, часто со щебнем кремнистых пород, галькой их и кварца, частью из тонкозернистого (маршаллитового) кварца, продукта выщелачивания известняков. Местами, главным образом по направлению кверху, белики обогащаются каолинитом и переходят в ожелезненные каолины. Постепенный переход приводит каолины, по мере обогащения их свободным Al_2O_3 , через гиббситовые каолины и каолинитовые гиббсититы к гиббсититам, также часто в значительной степени ожелезненным, образующим рудную бокситовую свиту, значительной местами мощности. Выклинивающиеся к краям залежи этой свиты перемежающиеся прослойки гиббсититов и каолинитовых гиббсититов иногда переслаиваются также с гиббситовыми каолинами, реже каолинами безгиббситовыми.

По направлению кверху рудная бокситовая свита сменяется, опять-таки в общем постепенно, сперва гиббситовыми каолинами, затем безгиббситовыми.

В связи с выклиниванием этой свиты можно видеть постепенную смену тех же пород и в горизонтальном направлении.

Местами каолины обедняются окислами железа и переходят в белые каолины типа вторичных украинских каолинов; обогащаясь местами углистыми частицами, они переходят в серые и черные каолины и каолиновые глины, так называемые «нижние лигнитовые глины», и далее — в углистые лигнитовые каолины и, наконец, в лигниты, частью тонко распыленные, обнаруженные в 1943 г. в значительных количествах при разведке бокситов в районе с. Травянки около гор. Каменска. Часть этих углистых пород очень богата летучими веществами и может брикетироваться.

Рудная толща и покрывающие ее гиббситовые и безгиббситовые каолины часто в большей или меньшей степени размыты. Размыв местами настолько значителен, что частично (Травянка, Пироговка и др.), а иногда и полностью (Волковка) размыта также и рудная толща.

На размытой поверхности нижнемеловых боксит-каолиновых пород залегают верхнемеловые глинисто-песчаные отложения, в основании с прослоем «верхних лигнитовых глин», — серых и темносерых каолиновых глин, пользующихся значительным распространением и приближающихся по составу к типичным каолинам.

Гиббситовая рудно-бокситовая толща Каменского района характеризуется наличием ряда типов боксит-каолиновых пород, разграничиваемых по признаку уменьшения не столько содержания в них глинозема, сколько соотношения содержания Al_2O_3 и SiO_2 , что по существу определяет относительное содержание в этих породах гиббсита и каолинита. Это отношение $Al_2O_3 : SiO_2$, обычно называемое модулем (коэффициентом) K , колеблется в значительных пределах и характерно для каждого типа их. В гиббсититах, бедных каолинитом, применяемых в байеровском процессе, он не ниже 3.5 и подымается до 50 и более. В каолиновых гиббсититах он спускается до 2.0—1.8; в гиббситовых каолинах — до 0.8, в каолинах безгиббситовых — он еще ниже, в зависимости от содержания свободной кремнекислоты (кварца).

Среди гиббсититов Каменского и других районов развития их различали до последнего времени два типа с разными физическими свойствами — каменистые и рыхлые гиббсититы. Исследования 1943 г. установили присутствие еще двух характерных типов гиббсититов — пластичный (дисперсный) и кварцевый; для последнего характерно присутствие в нем более или менее значительного количества обломочного кварца.

Каменистые гиббсититы («каменистые бокситы») представляют собой крепкие породы, обычно красные и красно-бурые различных оттенков, редко — до светлокорицеватых и белых, с трудом разбиваемые молотком, почти всегда с пизолитовой структурой. Пизолиты цементированы преимущественно ясно кристаллическим, частью также крипто-кристал-

лическим гиббситом. Структура цемента (основной массы) то плотная, пятнистая, вследствие неравномерного распределения в нем окиси железа, то характерная микропизололитовая, вследствие присутствия многочисленных мелких, обычно менее 0.1 мм в поперечнике, микропизолитов, состоящих из смеси мелкокристаллического или скрытокристаллического гиббсита и микроноглобулитов, диаметром менее 0.002 мм, состоящих по всем признакам из коллоидного гидрогематита (феррогеля). Иногда в оболочке микропизолитов наблюдается накопление большого количества этих микроноглобулитов. Нередко цемент образован исключительно кристаллическим бесцветным гиббситом, в некоторых случаях почти без примеси феррогеля. Пизолиты обычно черные, красн-бурые, буро-красные, реже коричневые, редко белые и других цветов, обусловленных присутствием Fe_2O_3 . Обычно они обогащены феррогелем, в особенности в краевой своей части, что особенно ярко подтверждено исследованиями Е. В. Рожковой (Рожкова, 1937; Рожкова и Соболева, 1936).

Как пизолиты, так и основная масса часто пересекаются трещинами, выполненными зернистым агрегатом иногда крупнокристаллического пластинчатого гиббсита, без примеси или почти без примеси Fe_2O_3 . Трещинки в бесцветной массе гиббсита выполняются более поздним сидеритом, а трещинки в последнем — иногда кристаллическим шамотитом, играющим всегда второстепенную роль.

Каолинит примешан лишь в сравнительно небольшом количестве. При содержании SiO_2 , примерно, меньше чем 6.0%, он с большим трудом, благодаря своей тонкодисперсности, распознается под микроскопом среди агрегата гиббсита и феррогеля.

Кварц иногда присутствует в виде мелких и довольно крупных явно обломочных зерен; в сравнительно значительном количестве он содержится в кварцевых гиббсититах, обычно называемых также «каменистыми бокситами», несмотря на высокое содержание в них SiO_2 . Особенно сильно развиты эти породы в некоторых месторождениях юга Каменского бокситового района, главным образом Шайтанки, с ненормально высоким содержанием SiO_2 в них. SiO_2 , однако, лишь частично связана в виде каолинита. Кварц в значительной степени разьеден и пересечен трещинками, выполненными феррогелем и частью гиббситом. Иногда такие зерна распадаются на несколько более мелких угловатых, одинаково оптически ориентированных, частиц.

Химический состав каменных гиббсититов приведен в табл. 1, № 1—4, кварцевых — № 5—6.

Дифференциально-термические кривые, полученные проф. Е. Я. Роде, показывают, что во всех каменных гиббсититах чрезвычайно резко выступает эндотермический пик гиббсита при температурах около 350—315° (фиг. 1, № 1 и 2). Эндотермический пик каолинита выражен очень слабо, редко он отсутствует; температура его проявления 550—

Таблица 1

Примерный состав гиббситовых боксит-каолиновых пород Каменского района

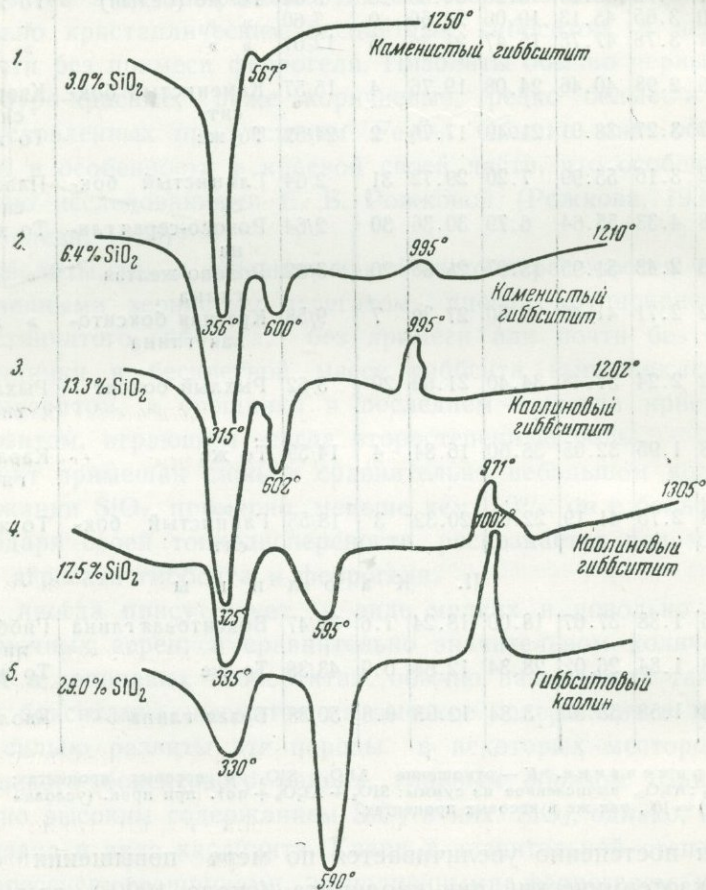
№ анализов	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Пот. при прок.	K	Σ	Старое название	Новое название
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Бокситы (гиббсититы)									
1	1.26	4.34	37.37	37.63	18.80	29	2/65	Каменистый боксит	Каменистый гиббситит
2	2.51	3.79	58.15	4.23	30.53	23	3/64	То же (белый)	То же
3	5.60	3.65	45.13	19.06	24.50	9	7/60	» »	» »
4	9.64	3.78	47.75	15.47	21.36	5	12/61	» »	» »
5	10.56	2.98	40.46	24.08	19.76	4	15/57	Каменистый боксит	Кварцевый гиббситит
6	17.22	3.27	38.01	21.49	17.76	2	24/52	То же	То же
7	1.82	3.16	55.99	7.20	29.72	31	2/64	Глинистый боксит	Пластичный гиббситит
8	1.88	4.33	55.64	6.79	30.36	30	2/64	Розово-серая глина	То же
9	2.56	2.43	51.95	13.97	28.88	20	3/62	Розово-желтая глина	» »
10	6.32	2.71	41.46	23.60	27.30	7	9/58	Красная бокситовая глина	» »
11	1.82	2.24	37.48	34.40	21.62	20	3/62	Рыхлый боксит	Рыхлый гиббситит
12	7.88	1.95	32.05	36.60	16.84	4	14/59	То же	Каолинитовый гиббситит
13	13.68	2.75	41.19	22.06	20.32	3	18/55	Глинистый боксит	То же
II. Каолины									
14	23.56	1.38	37.67	18.00	18.24	1.6	30/47	Бокситовая глина	Гиббситовый каолин
15	29.78	1.84	26.02	28.34	12.64	0.9	43/38	То же	То же
16	46.04	1.58	35.57	3.84	12.03	0.8	50/38	Белая глина	Каолин (белый)

Примечание. K — отношение Al₂O₃: SiO₂ в весовых процентах; Σ — отношение SiO₂: Al₂O₃, вычисленное из суммы: SiO₂ + Al₂O₃ + пот. при прок. (условно принимаемая за H₂O) = 100, так же в весовых процентах.

600°. Он постепенно увеличивается по мере повышения содержания SiO₂. Экзотермический пик каолинита (около 1000°), при содержании в породе, примерно, до 6% SiO₂, не проявляется вовсе; он слабо выражен и при содержании SiO₂ выше 6% и всегда слабее эндотермического пика каолинита. На фиг. 2 вертикальными линиями показаны относительные высоты эндотермического пика гиббсита и эндотермического и экзотермического пика каолинита, а также проведены линии, показывающие уменьшение пиков гиббсита, увеличение эндотермического и экзотермического пика каолинита по мере увеличения содержания SiO₂ (каолинита). Штриховыми вертикальными линиями обозначены границы разных типов гиббсититов и каолинита.

Обработка щелочами дает большой выход Al_2O_3 : от 75% в более богатых SiO_2 гиббсититах до 98% в наиболее бедных.

Пластичные гиббсититы — резкая противоположность каменистым гиббсититам — выделены были мною в 1943 г. под этим названием как новый глиноподобный тип гиббсититов, особенно богатый глиноземом и бедный кремнекислотой, — новый тип не только для Среднего Урала, но и для других месторождений гиббситовых бокситов СССР. Они окрашены частью так же, как и каменистые гиббсититы, нередко обла-



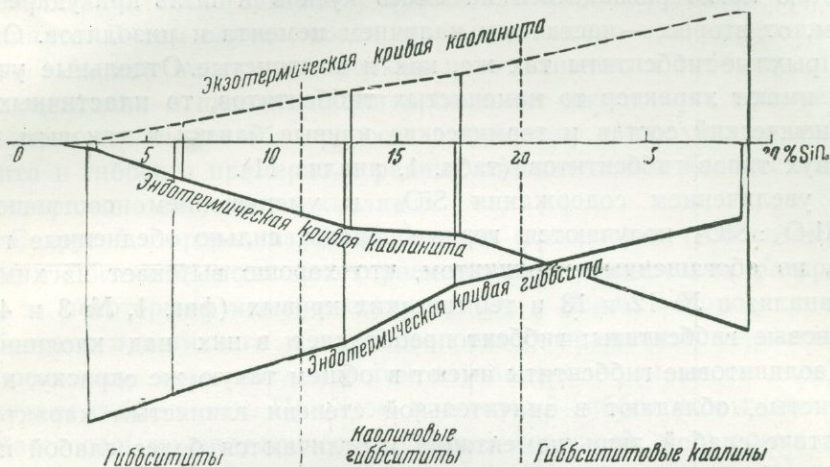
Фиг. 1. Дифференциально-термические кривые гиббсит-каолини-
товых пород Каменского бокситового района

(По данным проф. Е. Я. Роде)

дают и розоватым оттенком; иногда они отличаются пятнистой окраской благодаря неравномерному распределению Fe_2O_3 и тонко дисперсного гиббсита; последний образует иногда белые пятна, подобные каолинистым пятнам в каолинах безгиббситовых и гиббситовых («пестрых глинах» и «бокситовых глинах»), с которыми пластичные гиббситы обычно смешиваются.

Пизолитовая структура в них обычно отсутствует, как и цементация; порода нежная наощупь, легко растирается между пальцами; смоченная водой дает пластичную массу.

Под микроскопом виден состав породы из тонкодисперсных частиц преобладающего гиббсита, размером большей частью менее 0.001 мм, и обычно микроглобулитового феррогеля, типа гидрогематита, возможно также гетита и гидрогетита. Примешано небольшое сра-



Фиг. 2. Сводная минералого-термическая диаграмма гиббсит-каолиновых пород того же района
(Составлена В. И. Лучицким)

внительно количество тонкодисперсного каолинита. Частички последнего при особенно больших увеличиваниях кажутся округлыми, нередко и слабо удлинёнными. Исходя из данных исследований Эйтеля (Eitel и Schusterius, 1940) каолиновой глины при помощи электронного микроскопа при увеличении в 20 000 раз, установивших, что и частички каолинита размером менее 20 м μ имеют форму тонких шестиугольных кристалликов, можно думать, что тонкодисперсные каолиновые частички каолинита боксит-каолиновых пород имеют такие же формы. Как полагают почти все исследователи глинистых пород, пластичность их обусловлена тонкопластинчатой формой частиц глинистых минералов, в частности каолинита. То, что именно пластинчатый характер глинистых частиц является причиной пластичности глин, хотя это и не доказано окончательно, Винтеркорн (Winterkorn, 1942) называет «блестящим и соблазнительным полуфактом». Данные Эйтеля подтверждают мнение большинства исследователей глин.

Можно полагать, что частички гиббсита пластичного гиббситита имеют форму чешуек, судя по его пластичности. В общем пластичные гиббсититы представляют собой глиноподобную породу почти или вовсе лишенную пизолитов.

Химический состав пластичных гиббситов дан на табл. 1, анализы № 7—10. Как видим, состав их такой же, как и у каменистых гиббситов.

Термические кривые, согласно данным Е. Я. Роде, также совершенно такого же типа, как и у типичных каменистых гиббситов.

Рыхлые гиббсититы занимают промежуточное место между каменистыми и пластичными гиббсититами. От первых они отличаются способностью легко распадаться на смесь кусков и пыль при ударе молотком, от вторых — частичным наличием цемента и пизолитов. Окрашены рыхлые гиббсититы так же, как и каменистые. Отдельные участки их имеют характер то каменистых гиббсититов, то пластичных.

Химический состав и термические кривые близки к таковым первым двух типов гиббсититов (табл. 1, анализ 11).

С увеличением содержания SiO_2 и уменьшением соотношения $K = \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ получаются горные породы, сильно обедненные гиббситом, но обогащенные каолинитом, что хорошо вытекает из химических анализов № 12 и 13 и термических кривых (фиг. 1, № 3 и 4) — каолиновые гиббсититы; гиббсит преобладает в них над каолинитом.

Каолиновые гиббсититы имеют в общем такую же окраску, как и каменистые, обладают в значительной степени глинистым характером вследствие слабой лишь цементации и отличаются более слабой пизолитизацией.

Термические кривые, по данным Е. Я. Роде, примерно при 11% SiO_2 характеризуются резко выраженным пиком гиббсита и очень ясными пиками каолинита — эндотермическим примерно при 570° и экзотермическим примерно при 1000° ; при этом, как обычно, экзотермический пик каолинита выражен более слабо, чем эндотермический пик его. При 20% SiO_2 эндотермические пики гиббсита и каолинита почти равны друг другу.

Опыты выщелачивания дают 60—70% растворимого Al_2O_3 . В производстве Al_2O_3 к нему необходимо добавлять каменистый или рыхлый гиббситит.

С увеличением содержания каолинита и уменьшением гиббситита каолиновые гиббсититы сменяются каолинами — гиббситовыми и безгиббситовыми, чаще более светло окрашенными, чем гиббсититы, с пятнистой окраской, обычно без пизолитов. Неравномерное распределение Fe_2O_3 и каолинита придает породе пятнистый характер — белые пятна состоят сплошь из каолинита.

Состоят эти каолины из тонкочешуйчатого, главным образом тонкодисперсного каолинита с примесью как тонкодисперсного гиббсита, так и Fe_2O_3 , представленной по преимуществу микроглобулитовым гидротематитом.

Другие минералы, в том числе кварц и сидерит, играют вполне

второстепенную роль и встречаются редко. Химические анализы представлены на табл. 1, № 14—16.

Термические кривые Е. Я. Роде показывают для гиббситовых каолинов гиббситовый пик несколько более слабый, чем эндотермический пик каолинита, до исчезающего на границе между каолинами гиббситовыми и безгиббситовыми.

Из приведенных данных вытекает, что процессы цементации и пизолитизации тесно связаны с относительным содержанием в осадках каолинита. В том случае, когда его мало, именно при содержании его около 11% или не намного больше по отношению к гиббситу, процессы цементации и пизолитизации происходят интенсивно; при увеличении этого отношения оба процесса ослабевают и при содержании каолинита и гиббсита примерно в равных относительных количествах почти совершенно затухают в каолинах.

С другой стороны, изучение богатых глиноземом (гиббситом) трех типов гиббсититов показывает равномерное сравнительно распределение, за некоторыми исключениями, Al_2O_3 и Fe_2O_3 в породе в случае гиббситита пластичного и наиболее резко выраженное неравномерное распределение этих окислов в том случае, когда мы имеем дело с каменистым гиббсититом. При этом пластичный гиббситит в главной своей массе скрытокристаллический, тонкодисперсный, в то время как по мере перехода от него к каменистому гиббсититу перекристаллизация гиббсита и перераспределение обоих окислов проявляется более резко. Можно сделать вывод, что первичный гиббситит был представлен тонкодисперсным, коллоидным скрытокристаллическим материалом в виде массы, близкой к пластичному гиббсититу, но с более равномерным распределением в ней Al_2O_3 и Fe_2O_3 . После отложения начался процесс миграции Al_2O_3 и Fe_2O_3 с образованием пятен, обогащенных каолинитом, в пластичных гиббсититах; началось образование со всеми переходами пизолитов с накоплением в них Fe_2O_3 , получились рыхлые гиббсититы; наконец, имело место окончание как пизолитизации, так и цементации гиббситовым сперва скрытокристаллическим, затем перекристаллизованным, ясно кристаллическим агрегатом в каменистых гиббсититах.

В конечном результате получились обогащенные Fe_2O_3 пизолиты разных размеров и обогащенная Al_2O_3 основная масса.

В некоторых частях бокситовой толщи дело не доходило до процессов пизолитизации и цементации и получались более или менее значительные толщи выклинивающихся пластичных гиббсититов (Пироговское месторождение); в других вся богатая глиноземом масса бокситовой толщи была пизолитизована и цементирована, за немногими небольшими выклинивающимися прослойками (Соколовское месторождение и др.).

Привнос вещества для образования боксит-каолиновых пород осуществлялся извне в более или менее крупные, а часто и малые водные бассейны с мест размыва бокситизированных и каолинизированных пород, вероятнее всего главным образом порфиритов.

Перенос происходил частью в виде растворов Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Что касается каолинита, то он переносился скорее всего так же, как и у отложенных украинских каолинов, во взвешенном состоянии, частью в виде более или менее крупных чешуй, главным же образом в виде тонко- и скрытокристаллических частиц чешуйчатого строения. Сам привнос этих веществ и осаждение их из воды происходили неравномерно. Местами накапливались при этом в особенно большом количестве свободные Al_2O_3 и Fe_2O_3 и одновременно отлагалось мало каолинита.

После осаждения происходила миграция Al_2O_3 и Fe_2O_3 частью в значительных размерах; это приводило к неравномерному обогащению отдельных частей пород этими окислами.

Подводя итоги можно сделать следующие выводы:

1. Гиббситовые боксит-каолиновые породы в основном состоят из гиббсита и каолинита с большей или меньшей примесью окисно-железистых минералов: гидрогематита, реже также гематита и гидрогетита и других.

2. Каолинит, частью чешуйчатый, по преимуществу коллоидный, всегда скрытокристаллический, переносился во взвешенном состоянии совместно с растворами свободных Al_2O_3 и Fe_2O_3 , дающих сперва скрытокристаллический осадок гиббсита, и микроноглобулитовой мало-водной окисью железа.

3. Перекристаллизации подвергался в основном гиббсит; Fe_2O_3 сохранял коллоидный характер.

4. Пластинчатый гиббситит представлял собой первичный мало измененный осадок.

5. В результате миграции Al_2O_3 и Fe_2O_3 в этом осадке происходили процессы цементации (накопление Al_2O_3) и пизолитизации (накопления Fe_2O_3).

6. Присутствие каолинита в более или менее значительном количестве затрудняло как цементацию, так и пизолитизацию боксит-каолиновых пород.

7. Комплексное применение трех методов — микроскопического химического (в том числе метода выщелачивания Al_2O_3) и дифференциально-термического — дает возможность в значительной степени уяснить минералогический состав боксит-каолиновых пород и установить относительное содержание в них главным образом глиноземистых минералов, несмотря на тонкую дисперсность их.

8. Одновременное применение оптического и термического методов в значительной степени ускоряет количественную характеристику ве-

вещественного состава боксит-каолиновых пород во время геолого-поисковых и разведочных работ, при эксплуатации этих пород и при контроле производства на заводе.

9. Необходимо систематическое применение микроскопического метода во время полевых поисковых и геолого-разведочных работ, с целью предварительного установления вещественного состава изучаемых боксит-каолиновых пород, правильного отбора проб и выявления глубины проходки скважин и других разведочных выработок.

10. Применение оптического и термического методов дает возможность в случае кварцевых гиббсититов устанавливать их промышленную ценность и тем самым увеличивать запасы бокситов.

11. Дифференциально-термический метод дает возможность устанавливать принадлежность боксит-каолиновых пород к определенным промышленным их типам.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А. Д. Типы бокситов СССР и их генезис. Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия, Изд. Акад. Наук, 1937, 365—512.
- Белянкин Д. С., Иванов Б. В. и Лапин В. В. Материалы по минералогии Уральских бокситов. Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия. Изд. Акад. Наук, 1937, 535—555.
- Гинзбург И. И. Некоторые физико-химические моменты в образовании месторождений бокситов. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1942, вып. 4, 6—11.
- Кротов Б. П. и Столярова Т. И. Соколовское месторождение бокситов в Каменском районе Челябинской области и его генезис. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1942, 47—70.
- Рожкова Е. В. Минералогия и условия образования бобовых железо-алюминиевых руд. Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия. Изд. Акад. Наук, 1937, 535—550.
- Рожкова Е. В. и Соболева М. В. Минералогия и условия образования бобовых железо-алюминиевых руд. Бокситы, т. I, ч. 2. Всесоюз. инст. мин. сырья, 1936, 145—221.
- Соседко А. Б. Наждачные бокситы Средней Азии. Соц. наука и техн., 1939, № 11—12, 59—44.
- Федоров Б. М. Условия залегания и генезис мезозойских бокситов Среднего Урала. Соц. наука и техн., 1939, № 11—12.
- Eitel u. Schusterius C. Die Bestimmung wirksamer Oberflächen von Thontheilchen mit dem Ueber-Mikroskop. Chem. Erde, 1940, 13, 322—385.
- Paravasiliou. Die Smirgellagerstätten von Naxos. Zs. dtsh. geol. Ges., 1913.

ОПЫТ КЛАССИФИКАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ КРАСОК

Б. В. Залесский и Ю. А. Розанов

«Правильная классификация природных явлений в естественных науках есть первая ступень к познанию явлений»,

*Академик А. Е. Ферсман,
«Цветы минералов», стр. 38*

Минеральные краски, являющиеся одним из видов полезных ископаемых, до сих пор не привлекали к себе достаточного внимания со стороны геологов. Весьма ограниченная литература по этому вопросу представлена в подавляющей массе работами технологического порядка. Из работ, посвященных минералогии и геологии месторождений минеральных красок, могут быть упомянуты лишь обзоры М. И. Добрыниной (1920), И. Курбатова (1925) и Б. К. Климова (1927) и книга А. Е. Ферсмана (1936). Имеются также небольшие работы компилятивного характера в ряде справочников по полезным ископаемым (С. П. Кривохатский, 1935; Справочник по полезным ископаемым, 1933; И. Г. Мешкова, 1938; Б. В. Залесский и Ю. А. Розанов, 1943; В. А. Конради, 1928), освещающих различные территории СССР. Однако последняя группа работ в основном дает только весьма скудные сведения по отдельным месторождениям, без каких-либо обобщений и теоретических предпосылок.

В условиях военного времени резко возрос интерес к естественным минеральным краскам со стороны различных органов и потребляющих организаций. Это вызвало постановку в 1941—1943 гг. широких работ по минеральным краскам как в полевой, так и в лабораторной части, проводившихся учреждениями Академии Наук СССР и геологическими управлениями Комитета по делам геологии при СНК СССР.

В результате в Комиссии по геолого-географическому обслуживанию Красной Армии Академии Наук СССР, работавшей под руководством академика А. Е. Ферсмана, сконцентрировался обширный отчетный и фондовый материал по месторождениям минеральных красок, а также более 500 образцов сырья различных месторождений, большинство которых было подвергнуто тем или иным исследованиям.

Проектирование детальных геолого-разведочных работ, с целью обеспечения предприятий красочной промышленности изученными сырьевыми базами, потребовало критического анализа накопленных материалов, проведения некоторых обобщений и постановки ряда вопросов теоретического порядка, без разрешения которых проведение дальнейших исследовательских работ по краскам было бы затруднительно.

К таким вопросам относятся разработка классификации месторождений минеральных красок и выделение типов красочного сырья.

Проведенные в этом направлении работы позволяют подвести следующие итоги.

Типы красочного сырья. Технологические свойства минерального красочного сырья весьма изменчивы. Это является следствием того, что для получения естественных минеральных красок используются горные породы самого разнообразного состава и происхождения. Изучение состава, генезиса и свойств минеральных красок, даже организациями, использовавшими их, или не производилось вовсе, или шло по пути исследования простейших малярных свойств и «технического» химического анализа. Работы последних лет позволяют по химическому составу, геолого-минералогическим признакам и технологическим свойствам выделить следующие типы природных минеральных красок.

1. Карбонатные краски, представляющие по химическому составу углекислые соединения (мел, известняк, доломитовая мука). Со стороны технологических свойств краски этого типа характеризуются возможностью использования их в основном лишь на клеевых и известковых связующих.

2. Железоокисные краски — природные скопления окислов железа или марганца или породы сильно обогащенные ими. Это наиболее важный с промышленной точки зрения тип сырья. Железоокисные краски могут применяться на любых связующих.

3. Глинистые краски, т. е. глины, окрашенные различными примесями в тот или иной цвет. Характерным является дисперсность сырья (преобладание частиц размером 0.001—0.005 мм), чем предопределяется технология его подготовки к использованию. Окрашивающие примеси присутствуют в незначительных количествах — от 2 до 20%. Краски этого типа, как правило, могут применяться на любых связующих.

4. Сажистые краски представляют углистые скопления или выветрившиеся части угольных пластов. Характерным для сажистых красок является высокое содержание органического вещества и присутствие минеральных веществ в тонкодисперсном состоянии.

5. Кремнеземистые краски, представляющие скопления свободной кремнекислоты или алюмосиликатных минералов. Характерным для кремнеземистых красок является их, сравнительно с другими типами красок, низкая укрывистость (большой расход краски на единицу поверхности) и часто непригодность к применению на масляных связующих. В то же время кремнеземистые краски наиболее устойчивы. Практическое значение кремнеземистых красок пока невелико.

6. Сульфатные краски, представляющие природные водные и безводные сульфаты щелочноземельных металлов ($BaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.). Как правило, сульфатные краски имеют белый цвет и приме-

няются главным образом как наполнитель в интенсивные цветные пигменты, изредка как самостоятельный белый пигмент. Могут применяться на любых связующих.

Кроме перечисленных шести типов красочного сырья, могут быть выделены еще фосфатные, сернистые и др. краски, но их практическое значение совершенно ничтожно, так как применение их как самостоятельных пигментов может быть отмечено лишь в единичных случаях.

Типы месторождений. Перечисленные типы красочного сырья могут встречаться в условиях различного генезиса и различных форм залегания. По этим двум признакам нами выделено пять типов месторождений:

- 1) месторождения, приуроченные к древнему и современному аллювию;
- 2) месторождения, приуроченные к жильным образованиям;
- 3) месторождения, приуроченные к делювиальным и элювиальным образованиям;
- 4) месторождения, приуроченные к лагунным и морским отложениям;
- 5) месторождения, приуроченные к отложениям озер, болот и минерализованных источников.

Месторождения 1-го типа — аллювиальные — характеризуются малыми запасами красочного сырья, измеряемыми десятками, реже сотнями тонн, и тонкой перемежаемостью слоев, пригодных для получения красочного сырья с грубообломочным материалом, также резкой изменчивостью качества сырья, как по площади, так и по мощности. Качество сырья, в связи с особенностями его залегания на месторождении, обычно невысокое.

Месторождения 2-го типа — жильные — характеризуются ограниченными, но достаточно крупными запасами, измеряемыми тысячами тонн, меняющимися мощностями полезного ископаемого, очень малыми сравнительно с протяженностью залежи и, обычно, высоким качеством красочного сырья.

Месторождения 3-го типа — делювиально-элювиальные — характеризуются значительными запасами, большими площадями распространения, как правило, выдержанными мощностями полезного ископаемого и резко меняющимся, даже на небольших расстояниях, обычно невысоким качеством красочного сырья. Здесь могут быть выделены подтипы: латеритовый, карстовый, подтип железной шляпы, элювий в типичной форме и др. Общность процессов, ведущих к дезинтеграции материнской породы, позволяет объединить эти столь различные по форме и условиям залегания образования.

Месторождения 4-го типа — лагунно-морские — характеризуются огромными запасами, измеряемыми десятками и сотнями тысяч тонн, выдержанными, как правило, мощностями полезного ископаемого, за-

легающего обычно в виде пластов или пластообразных крупных линз, и выдержанным по площадям качеством сырья, высоким для одних месторождений и низким для других.

Месторождения 5-го типа — озерно-болотные — характеризуются линзообразным залеганием полезного ископаемого, небольшой обычно мощностью линз и незначительными в пределах каждой линзы запасами, измеряемыми сотнями тонн, реже единицами тысяч, причем месторождение, как правило, состоит из нескольких, иногда многих линз. Качество сырья обычно высокое.

Каждый тип месторождений характеризуется определенными типами красочного сырья. Аллювиальные месторождения представлены исключительно глинистым типом красочного сырья. Жильные месторождения представлены железоокисным, сульфатным и, очень редко, карбонатным типами сырья. Делювиально-элювиальные месторождения дают сырье глинистого и карбонатного и иногда железоокисного типа. К лагунно-морским месторождениям приурочены глинистый, карбонатный, железоокисный, сульфатный, кремнеземистый и сажистый типы красок. Озерно-болотные месторождения представлены глинистым, железоокисным и кремнеземистым типами сырья и очень редко карбонатным.

Таким образом, пользуясь предлагаемой классификацией, мы можем, зная геологическое строение и слагающие тот или иной район образования, искать в них определенные типы красочного сырья, а также иметь предварительное представление о возможных запасах, качестве сырья и путях его использования.

ЛИТЕРАТУРА

- Добрынина М. И. Сводка месторождений железных руд и красильных глин в России. Мат. КЕПС, 1920, Пг., 1920, вып. 36.
- Залесский Б. В. и Розанов Ю. А. Справочник по естественным минеральным маскировочным материалам. Стройиздат, 1943.
- Климов Б. К. Краски минеральные. Нерудн. ископаемые, КЕПС, 1927, т. 2, № 1, 165—208.
- Конради В. А. Охры и другие природные железные краски. Годовой обзор минер. ресурсов СССР за 1926/27 гг. Изд. Геол. ком., Л., 1928.
- Кривохатский С. П. Горнорудное и химическое сырье. Сырье для лакокрасочной промышленности. Сб. За недра Азово-Черноморья. Изд. Азчергеологии, Ростов, 1935, 91—92.
- Курбатов И. Природные железные краски, их минералогический состав и технические свойства. Тр. Инст. прикл. мин., 1926, вып. 14.
- Мешкова И. Г. Минеральные краски. Справочник Полезные ископаемые Красноярского края. Изд. Зап.—Сиб. геол. упр. Красноярск, 1938, 435—442.
- Справочник по полезным ископаемым Северо-Кавказского края. Железные охры и красящие глины. Ростов н/Д, изд. Сев. Кавказ, 1933, 98—102.
- Ферсман А. Е. Цвета минералов. Изд. Акад. Наук, 1936.

О ВРЕМЕНИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ

А. А. Иванов

1. В своей геохимической диаграмме золота А. Е. Ферсман (1931) показал, что золото, в подавляющей части жильных процессов связанное с различными выделениями летучих погонов гранитной магмы, выделяется в сравнительно поздние периоды кристаллизации — в фазы Н, J, K по схеме А. Е. Ферсмана. При этом начальную точку выделения золота в кварцево-жильном процессе А. Е. Ферсман считает «лежащей около критической точки воды, т. е. около 400° , тогда как максимальное выделение приходится, повидимому, на более низкие температуры, порядка 250° и еще ниже».

За годы, прошедшие с тех пор, как были написаны эти строки, получен довольно большой материал исследований, позволяющий превосходно иллюстрировать те представления, которые в свое время были изложены А. Е. Ферсманом.

Автор имел возможность в последние годы сосредоточить внимание на вопросе о характере минеральных ассоциаций в кварцевых золоторудных месторождениях Урала и времени отложения в них золота. Результаты исследований ряда кварцевожильных месторождений приводят нас к вполне однообразным выводам, но размер настоящего очерка заставляет ограничиться рассмотрением одного типичного примера, в качестве которого взято особенно детально изученное Айдырлинское месторождение.

2. Рудные жильные тела Айдырлинского месторождения сложены кварцем, в массе которого включены рудные минералы в количестве, не превышающем 2%. Кроме кварца, из жильных минералов встречается еще в небольших количествах кальцит белого или желтоватого цвета в виде гнезд, вытянутых по простиранию.

Кварц имеет сложение массивное или плитчатое. Зоны массивного кварца обычно приурочены к мощным раздувам жил. Макроскопически это плотный, обычно серовато-белый, иногда молочно-белый кварц с жирным блеском, просвечивающий в краях. В пустотах наблюдаются друзы горного хрусталя, бесцветного или окрашенного в желтый или бурый цвет. Под микроскопом массивный кварц обнаруживает зернистое сложение с неправильными контурами зерен.

Плитчатый кварц наблюдается обычно или в маломощных участках жил, или в периферических частях более мощных участков, центральные зоны которых сложены массивным кварцем. Трещины плитчатой отдельности располагаются параллельно зальбандам. Толщина

плиток колеблется в пределах от 1 до 10 см, достигая иногда и 30 см. Наблюдается увеличение толщины плиток от периферии жил к центру. Плитчатый кварц имеет голубоватый оттенок, вероятно, от присутствия в нем тонко распыленных сульфидов. Под микроскопом плитчатый кварц также обнаруживает зернистое сложение. Зерна имеют неправильную форму и обладают в большинстве случаев облачным угасанием.

Из рудных минералов наиболее распространены — пирит, галенит и сфалерит, реже встречаются арсенопирит, халькопирит и блеклые руды.

Рудные минералы наблюдаются чаще всего в виде цепочек, линзочек и тончайших жилок, — то сплошных, то прерывистых, приуроченных к трещинам плитчатой отдельности, или, значительно реже, в виде отдельных кристаллов и небольших скоплений неправильной формы в зонах массивного кварца.

Наиболее минерализованными являются участки жил, сложенные преимущественно плитчатым кварцем. Эти участки имеют и наиболее повышенную золотоносность. Массивный же кварц обычно весьма слабо золотосен.

Изучение текстур руд позволяет установить, что слагающие рудные тела минеральные агрегаты являются образованиями не одновременными. Вполне отчетливо выделяются две стадии отложения минерального вещества.

В начале процесса происходит отложение массы кремнезема (первоначально, может быть, в виде геля), выполняющего трещинные полости, с явлениями изменения и метасоматоза боковых пород. Одновременно с этим происходит и выделение небольшого количества сульфидов (и золота), главным образом пирита, развивающегося метасоматическим путем в боковых породах или в самой кварцевой массе в виде метакристаллов. Для Айдырлинского месторождения характерно, например, что кристаллики арсенопирита, образовавшиеся в боковой породе, обрастают зернами кварца.

В следующую стадию минерализации, уже из менее пересыщенных остаточных растворов, происходит отложение сульфидов и золота. Эта сульфидная стадия проявляется только в тех кварцевых жилах и тех участках жил, которые под влиянием тектонических воздействий испытали дробление и в которых, следовательно, были подготовлены пути для циркуляции последующих порций растворов.

Сульфиды вместе с золотом выполняют обычно тонкие трещины в кварце, нередко параллельные друг другу. Эти участки кварцевых жил и представляют собой богатые промышленные руды. Напротив, участки жил, сложенные массивным кварцем, в которых пути циркуляции для последующих растворов не были подготовлены, оказались безрудными.

Таким образом, в кварцево-жильном процессе между кварцевой и сульфидной стадиями минерализации есть несомненный перерыв в отложении.

Среди минералов сульфидной стадии к наиболее ранним выделениям относится пирит. Эвгедральные зерна пирита с хорошо выраженными кристаллографическими плоскостями, часто катаклазированные, наблюдаются или непосредственно в кварце по трещинам или среди других сульфидов.

В ряде месторождений устанавливается несколько генераций пирита, понимая под генерацией выделения из одного и того же раствора, но различные по времени.

Взаимоотношения остальных сульфидных минералов хотя и являются довольно сложными, все же при детальном исследовании выясняются. Намечается довольно определенно следующая последовательность в их отложении: сфалерит, халькопирит, галенит.

3. Самородное золото, по данным нашего исследования, наблюдается в ассоциации со всеми сульфидными минералами.

Вопрос о выделении золота в наиболее ранние моменты минерализации, наряду с отложением высокотемпературных сульфидов (пирита и арсенопирита), а также и о форме нахождения этого золота представляет особый интерес.

В конце прошлого столетия Аттауд и Джанин установили наличие тончайших пленок на гранях пирита. На основании этих и последующих исследований Кальдекотт, Смит, Линдгрэн, Шервуд и другие считали, что золото не должно быть внутри кристаллов и зерен пирита и что оно отлагается из растворов на гранях и в трещинах пирита. Такое представление господствовало довольно долгое время. В недавнее время Квитткат (Quittkat, 1929) доказал присутствие в пирите вкрапленного золота размерами в 10 микрон и предположил наличие тонкодисперсного золота, близкого к коллоидным частицам. Почти одновременно Бюрг (Bürg, 1930), применив весьма оригинальный метод «проявления» первоначально невидимого под микроскопом золота путем нагревания поверхности шлифа паяльной трубкой или в электропечи, пришел к выводу, что золото находится в пирите в тонкодисперсном состоянии. Однако Бюрг наблюдал уже более крупные, искусственно полученные частицы золота, размеры же природных частиц им не наблюдались.

Совершенно явные доказательства наличия в пирите тонкодисперсного золота получены позднее Хайкоком (Haucock, 1937). Маклегланом (McLachlan, 1935) и Прайсом и работами Американской цианамидной компании (American Cyanamid Company, 1935). Хайкоку, благодаря усовершенствованию методики получения безрельфных шлифов, удалось наблюдать частицы золота размерами в 0.1 микрона. Маклеглан и Прейс, выясняя причину потерь золота с хвостами фабрики Норанда,

установили, что основное количество золота связано с пиритом и находится в нем в виде мельчайших включений размерами в 1—3 микрона и тонких прожилков. В лаборатории Американской цианамидной компании при исследовании хвостов цианирования были установлены в пирите включения золота размером в 1—3 микрона.

Из советских исследователей вопросом о тонкодисперсном золоте занимались лишь немногие.

Мостович, Анисимов и Духанин (1931) указывают, что в исследованных ими рудах Ольховского месторождения значительная часть зерен пирита содержит мельчайшие включения золота неправильной формы. Авторы оговариваются, что за золото легко могут быть приняты и световые рефлексы в местах выбоин и царапин на шлифах.

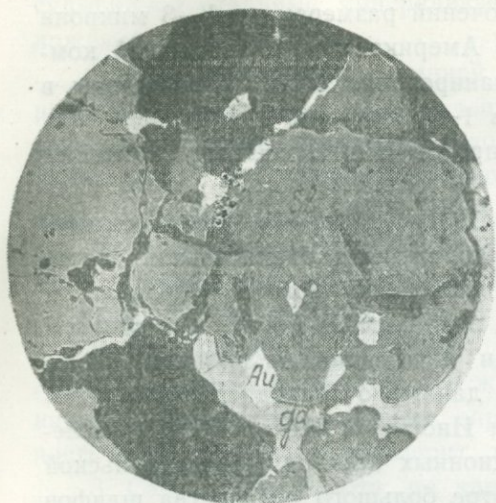
Значительно более определенные данные о тонкодисперсном золоте в пирите были получены работами Института Механобр при исследовании Масленицким (1939) флотационных хвостов Красноуральской обогатительной фабрики. При просмотре большого количества шлифов были установлены в зернах пирита мелкие включения золота размерами в 1—2 микрона.

Наши исследования руд Айдырлинского и многих других золоторудных месторождений подтверждают присутствие тонкодисперсного золота в зернах пирита и арсенопирита. Многочисленные пробы мономинеральных фракций показывают содержание золота в десятки, сотни и тысячи грамм на тонну. При этом амальгамацией и цианированием, даже при тонком измельчении, извлекать золото из проб не удавалось.

Выделения золота в наиболее низкотемпературные этапы минерализации характеризуются появлением уже грубодисперсного, видимого золота, в виде золотин различных на-глаз размеров и даже самородков. В эти последние этапы минерализации выделяется, повидимому, наибольшее количество золота. Совершенно определены и весьма интересны взаимоотношения самородного золота с отдельными сульфидными минералами более низких температур.

Внутри зерен сфалерита золото присутствует крайне редко (фиг. 1). Это подтверждается и пробирными анализами мономинеральных фракций сфалерита, показавшими содержание золота в несколько десятых грамма на тонну. Чаще же всего оно наблюдается по периферии зерен сфалерита, которые оно как бы окружает (фиг. 1 и 2). Размер зерен и прожилков золота, наблюдаемых в сфалерите, достигает сотых и десятых долей миллиметра.

Значительно большее количество золота встречается в ассоциации с халькопиритом и галенитом, причем эти минералы довольно часто совместно выполняют трещины в пирите или межзерновое пространство. В одних случаях золото в прожилках располагается среди халькопирита или галенита, в других же — на границе между ними.



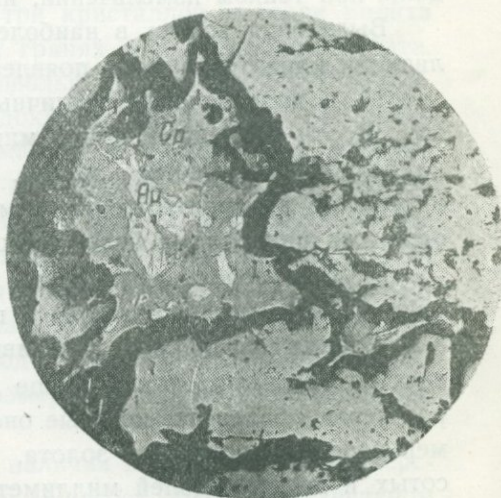
Фиг. 1. Золото (Au) в сфалерите (Sl) и по периферии его зерен вместе с галенитом (Ga). Черное — кварц. Айдырлинское месторождение, жила Миасская, 4 гор. $\times 85$



Фиг. 2. Золото (Au) и галенит (Ga) в тесном сростании располагаются между зернами сфалерита (Sl). Черное — кварц. Айдырлинское месторождение, жила Миасская, 4 гор. $\times 85$



Фиг. 3. Золото (Au) в кварце по трещинам; среди золота зернышки галенита (Ga). Черное — кварц. Айдырлинское месторождение, Жила Миасская, 4 гор. $\times 200$



Фиг. 4. Неправильной формы выделения золота (Au) в халькопирите (Cp.) Айдырлинское месторождение, жила Уклонная, 6 гор. $\times 100$

По трещинам непосредственно в кварце золото выделяется также вместе с халькопиритом и галенитом (фиг. 3). Размеры зерен золота выражаются здесь десятками микрон и микронами.

В некоторых случаях наблюдается тончайшая густая вкрапленность золота в кварце, занимающая почти все поле зрения. Размеры отдельных частиц золота при этом не превышали десятых долей микрона (фиг. 4).

Наблюдаются включения зерен золота и непосредственно в халькопирите (фиг. 4) и галените. Зерна более или менее изометричны или вытянуты в одном направлении. Размеры их колеблются от нескольких микрон до миллиметра и более.

Наблюдения в шлифах дают основания утверждать, что золото ассоциируется больше всего с галенитом. Галенит и золото часто образуют тесные срастания друг с другом, что видно почти на всех приведенных фотографиях.

Несколько слов о золоте, наблюдаемом непосредственно в кварце по трещинкам. Обычно это золото присутствует все же вблизи выделений сульфидов. Размеры зерен выражаются чаще единицами микрон, реже десятками.

Рассматривая взаимоотношения золота с сульфидами, приходишь к выводу, что выделение золота, начавшись с более высокотемпературной стадии, закончилось в самую последнюю низкотемпературную стадию гидротермального процесса.

В последнее время Звягинцев и Паульсен (1940) экспериментальными исследованиями показали, что выделение золота из растворов находится исключительно в зависимости от понижения растворимости его при понижении температуры раствора и что нижняя температурная граница этого процесса лежит около 150°.

Во всяком случае, две генерации золота могут быть безусловно выделены, а именно: 1) тонкодисперсное золото, захваченное кристаллизовавшимися сульфидами и обособившееся внутри их зерен в связи с несоответствием кристаллических решеток (впоследствии при продолжительном сохранении нагретого состояния вещества «проявившееся» в более крупных зернах); 2) крупнодисперсное золото в виде золотинок различной величины, выделившееся самостоятельно в более поздние моменты минерализации за счет диссоциации каких-то его соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Звягинцев О. Е. и Паульсен И. А. К теории образования жильных месторождений золота. Доклады Акад. Наук, 1940, 24, № 7, 655—659.
- Иванов А. А. Локализация золотого и редкометального оруденения на Среднем и Северном Урале в связи с геологическими структурами. Тр. Горно-геол. инст., Урал. фил. Акад. Наук, 1941, вып. 2.

- Масленицкий И. Н. Тонковкрапленное и рассеянное золото в сульфидных рудах. Золот. промышл., 1939, № 12.
- Мостович В. Я., Анисимов С. М. и Духанин И. Н. О флотации золото-содержащих медно-цинковых и медных руд Урала. ГНТИ, 1931.
- Ферсман А. Е. К геохимии золота. Доклады Акад. Наук, 1931, № 8.
- American Cyanamid Company. The Role of the Microscopie in Ore Dressing, 1935, 12—14.
- Bürg Die Sichtbarmachung des feinverteilten Goldes in Goldhaltigen Erzen und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Metall. u. Erz, 1930, H. 13, 332—338.
- Coldecott J. Chem. Min. Soc. S. Africa, Trans. Inst. Ming. Met., 1904.
- Haусock. The Role of Microscopie in the Study of Gold Ores. Canad. Ming. Met. Bull., 1937, No. 304.
- Mc-Lachlan. Increasing Gold Recovery from Noranda's Milling Ore. Trans. Amer. Inst. Ming. Met., Eng., 1935, 112, 570.
- Quittkat. Neuerungen in der Golderzaufbereitung insbesondere durch Einführung des Schwimmverfahrens. Metall u. Erz, 1929, H. 16, 400—403.

ЭПОХИ ОБРАЗОВАНИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО СКЛОНА УРАЛА В МЕЗО-КАЙНОЗОЕ

Б. П. Кротов

Наличие очень большого количества железорудных месторождений на Урале и очень слабая степень их разведанности и изученности до сих пор не дают возможности распределить имеющиеся здесь месторождения железных руд по времени их образования и установить точно генетические типы месторождений, образовавшихся в разные эпохи. После появления моей первой работы (1938), был получен ряд новых фактов, которые позволяют несколько уточнить выделенные мною тогда генетические типы месторождений и время их образования в мезо-кайнозое.

Месторождения поверхностного происхождения железных руд в мезо-кайнозое на Урале относятся к двум категориям: осадочным и месторождениям выветривания.

1. ОСАДОЧНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Первые выделения железных руд осадочного происхождения в мезозое происходили еще в среднем или верхнем триасе. Они относятся к типу осадочных месторождений сидеритов в озерно-болотных бассейнах, возникших в целом ряде депрессий и сохранившихся в грабенах древнекиммерийского времени в разных местах восточного склона Урала, а именно: в Богословском месторождении бурых углей на Северном Урале, в Елкинском месторождении бурых углей в Сухоложском районе, у пос. Колчедан в Каменском районе и в Челябинских месторождениях бурых углей. Сидерит образует выделения в форме желваков и линз в песчано-глинистых отложениях, подстилающих пласты углей и содержащих небольшое количество пирита или марказита.

Второй эпохой рудообразования является нижняя юра. К этой эпохе относится возникновение первичных бедных месторождений сидеритовых руд в Алапаевском и Каменском районах. Эти месторождения (Кротов, Успенский, Подситник, Рыловникова, 1936) представляют выделения желваков и линз сидерита в массе глин и делювиально-пролювиальных аггломератов или в так называемых «беликовых отложениях», заполняющих понижения на размытой и карстированной поверхности карбонатных пород нижнекаменноугольного возраста. В понижениях, заполнявшихся аггломератами и глинами, в некоторых местах

существовали бассейны озерно-болотного характера, на дне которых осаждались песчано-глинистые осадки с большим количеством неопределимых растительных обломков, выделениями сидерита и небольшого количества пирита.

Возраст делювиальных аггломератов, заполняющих понижения, до сих пор еще точно не установлен, так как в типичных представителях месторождений этого типа (Алапаевские, Троицко-Байновские, Синаро-Каменские, Полетаевские) во вмещающих породах пока не встречено определенных остатков флоры или фауны. Образование этих отложений было отнесено к нижней юре по аналогии с южноуральскими беликовыми отложениями Халилова и Переволочинска, изучавшимися П. Л. Безруковым и А. Л. Яншиным (1934), а верхний предел возраста определялся континентальными отложениями с бобовыми железистыми бокситами мелового возраста, залегающими на размытой поверхности беликовой толщи. Однако недавно И. С. Рожков (1939) при изучении золотых россыпей Лангуро-Самского района (Ивдель, Северный Урал), залегающих среди беликовых отложений, нашел остатки флоры в глинистых отложениях с линзами сидерита, прикрывающих золотоносные пески. По определению В. Д. Принада, они характеризуют верхний триас или нижнюю юру. С другой стороны, по письменному сообщению И. М. Покровской в 1944 г., определение пыльцы из беликов Алапаевска указало на нижнемеловой возраст этих пород. Если И. М. Покровская получила для определения образцы беликовых пород, а не нижнемеловых пород, залегающих на размытой поверхности беликов, то мы должны будем считать, что беликовые породы отлагались на Урале в течение промежутка от нижней юры до нижнего мела или что белики на Урале имеют различный возраст.

К этой же эпохе, т. е. к концу нижней юры (верхний лейас) относится образование крупнейших промышленных осадочных месторождений халиловского типа, возникших в озерно-болотных бассейнах в пределах Баймакской и Уртазымской депрессий в Орском районе на Южном Урале [Кротов, Теодорович, Калганов, Яницкий, Яганова (1939—1942)]. Депрессии выполнены алевроитовыми, пелитовыми и кластическими породами, по типу близкими к типичным беликам. Месторождения представляют собой пластообразные залежи гидрогетит-хлоритовых слоистых руд в нижней части и бобово-оолитовых гидрогетит-хлоритовых руд в верхней части залежей. Верхний пласт руд содержит некоторое количество гидраргиллита. Месторождения халиловского типа образовались у берегов озер, сложенных из ультраосновных пород, вследствие чего они содержат всегда некоторое количество хрома и никеля. В ту же эпоху у берегов бассейнов, сложенных из пород, менее богатых железом, возникали месторождения бобовых железистых бокситов. Время образования Халиловских месторождений по остаткам

флоры в покрывающих породах установлено как верхний лейас; еще выше лежат меловые и третичные отложения с остатками фауны.

К третьей эпохе образования осадочных железорудных месторождений нужно отнести среднюю часть мела, обнимающую период времени самого конца нижнего мела и начала верхнего мела, приблизительно от альба до сеномана. Эта эпоха характеризуется возникновением многочисленных относительно небольших месторождений бобовых железных руд бокситового типа и бобовых железистых бокситов. Они представляют собой осадки в континентальных бассейнах озерно-болотного характера, возникшие в прибрежных частях больших озер или образующие сплошные отложения на дне мелких бассейнов. Типичными представителями месторождений бобовых железных руд бокситового типа являются Режевские (Першино), Алапаевские (Ивановское) и Серовские (Ауэрбах) месторождения, а представителями месторождений бобовых железистых бокситов — Каменско-Синарские месторождения (Соколовское, Колчеданское, Волковское, Пироговское и др.).

Возникновение месторождений того или иного типа обуславливалось наличием богатых или бедных железом пород на берегах бассейнов, поэтому они иногда переходят друг в друга в пределах одного месторождения (Першино, Колчедан). Месторождения образовались в водоемах на размытой или карстированной поверхности пород палеозоя (девон-карбон в Алапаевском, Режевском и Каменском районах) или мезозоя: нижнеюрские беликовые отложения в Алапаевске (Тягун, Ивановское), в Каменском районе (Каменск, Волково, Пироговское, Монастырское, устья р. Багаряк и пр.) на отложениях рэта и на порфиритах палеозоя (Соколовское), и подстилаются пачкой большей или меньшей мощности песчано-глинистых осадков нижнемелового возраста, образованных из продуктов выветривания окружающих пород. Этим и определяется нижний предел их возраста. В толще пород, включающих эти месторождения, встречены остатки растений, которые А. Н. Криштофович считает сеноманскими или несколько более древними, например, альбскими¹. На размытой поверхности покрывающих песчано-глинистых отложений лежат верхнемеловые морские отложения (сеноман).

К четвертой эпохе — сеноману — нужно отнести образование морских осадочных месторождений оолитовых железных руд, которые встречены на р. Мугае, притоке р. Тагил, в районах Марсятского и Полуночного месторождений (Безруков, 1939), на Среднем Урале и на р. Аят, притоке р. Тобола на Ю. Урале (Савельев, 1937). Месторожде-

¹ В настоящее время при разведке бокситов получены еще неопубликованные данные, указывающие на принадлежность включающих бокситы пород к нижнему мелу, а покрывающих их континентальных пород к альбу или сеноману. Они содержат непромышленные месторождения боксита и залегают на размытой поверхности нижней свиты.

ния представляют пласты глауконитовых песчаников, обогащенных оолитами сидерита, лептохлорита и гидрогетита с цементом из сидерита и лептохлорита.

Месторождения образовались в заливах наступавшего с востока сеноманского моря, которое постепенно заливало сушу и покрыло своими осадками месторождения бобовых железных руд и железистых бокситов в Каменском районе. Возраст этих отложений определяется присутствием альбской или сеноманской флоры в конгломератах их основания на Аяте (А. Г. Бер) и морской фауны альб-сеномана в глауконитовых песках в районе р. Мугая, а также наличием покрывающих кампанских песков с *Belemnitella cf. mucronata* по р. Аяту.

К пятой эпохе нужно отнести палеоцен, в течение которого происходило образование марганцовых прибрежно-морских месторождений на Северном Урале (Марсяты, Полуночное и т. д.).

Вдоль берега палеоценового моря, наступавшего на запад, на размытой поверхности палеозоя залегают рудоносные отложения палеоцена, самые прибрежные части которых уже эродированы. По материалам Ю. А. Петрокович, Б. П. Кротов (1943) установил в рудоносных отложениях признаки зонального строения. Они залегают на размытой поверхности верхнемеловых отложений и образованы из глауконитовых песков и конгломератов, сменяющихся кверху кремнистыми осадками и опоковыми глинами с выделениями оолитовых карбонатов (кальциевый родохрозит — олигонит), постепенно обогащающихся карбонатом железа. Рудная серия прикрывается опоками и глинами, содержащими палеоценовую ихтиофауну, зубы палеогеновых акул, пыльцу растений этого возраста и т. д.

К шестой эпохе образования осадочных железорудных месторождений относится эоцен-олигоцен. В это время в мелких и крупных остаточных озерах и заливах отступающего моря в пределах Зауральской равнины отлагались песчано-глинистые осадки с выделениями сидерита, образующего иногда целые прослойки. Сюда относятся сидеритоносные глины бассейнов р. Лозьвы, Пельма, Лобвы, Турь на Северном Урале, синие пластичные глины с марказитом и зубами акул в бассейнах р. Иртыша, Пышмы, Исети, над которыми залегают серые и белые пески с прослоями глины и конкрециями сферосидерита и богатой ихтиофауной. Сидерит образует в песках караваи до 0.5 м в диаметре или целые прослои (р. Боровлянка, вост. г. Камышлова).

Седьмой эпохой является миоцен. В это время на западном склоне Урала в пресноводных озерах, главным образом в бассейне р. Белой, отлагались коричневые, серые и белые глины с конкрециями сидерита. Озера располагались в мелких эрозионных впадинах на поверхности эоцена, верхнего мела и континентального мезозоя. Между миоценовыми глинами и подстилающими породами нередко имеются угловые

несогласия, а сам миоцен лежит горизонтально. На восточном склоне Урала в последнее время установлено также большое количество аллювиальных и озерных отложений в руслах миоценовых потоков: галечников, песков и глин с остатками древесины и пыльцы и с прослоями железистого бобовника. Они залегают на размытой поверхности беликов, заполняющих углубления в карстированной поверхности известняков нижнего карбона: 1) в долине р. Урала между Магнитогорском и пос. Орловским; 2) в полосе визе, тянущейся от Кваркено через Бреды до р. Каргалы-Аят и далее на полосе между Княжеским и Елизаветпольским; 3) несколько западнее у пос. Новинского и Черниговского (К. В. Никифорова¹).

Восьмая эпоха — нижний или средний плиоцен. На размытой поверхности миоцена и различных палеозойских пород залегают пачка серых, красных, пестрых и охристых гипсоносных глин и песков, содержащих железисто-марганцовистые бобовые руды (К. В. Никифорова). Эти породы представляют собой аллювиально-делювиальные и озерные отложения древних рек, протекавших в меридиональном направлении и частично или полностью совпадавших с руслами миоценовых рек. Бобовые руды отлагались в мелких озерах и болотах, возникавших в руслах этих рек при уменьшении стока. Верхний предел их возраста определяется наблюдающимся прислонением к ним пачки верхнеплиоценовых галечников с остатками *Elephas meridionalis* Nesti ранней формы, покрытых нижнечетвертичными отложениями. Эти отложения хорошо представлены на Южном Урале в пределах полос нижнего карбона, к которым приурочены миоценовые реки. Бобовые руды распространены в районе Кундыбаевского, Берсуатского и других серпентинитовых массивов (И. И. Гинзбург). Бобовые руды содержат железистые бобы с примесью бобов, состоящих из окислов марганца, иногда с повышенным содержанием никеля и кобальта.

Девятой эпохой образования осадочных железорудных месторождений является четвертичный период. Четвертичные отложения представлены аллювиальными, делювиальными, озерно-болотными и элювиальными осадками. Они слагают террасы речных долин Среднего и Южного Урала. Время их образования относится к нижнему и среднему плейстоцену и голоцену. В основании глинистых песков, слагающих третью надпойменную террасу, относимую К. В. Никифоровой к нижнему плейстоцену, на берегу р. Безымянки у прииска Колчин встречаются стяжения сидерита. А. Л. Яншин указывает на часто наблюдающуюся цементацию гидроокислами железа песков и брекчий в основании третьей террасы в разных местах Южного Урала. Отложение железных руд происходило также в озерах и болотах плейстоцена и

¹ Рукописный материал.

голоцена, образовавшихся на Среднем и Южном Урале в верховьях рек и на современных водоразделах. В большей части этих бассейнов возникали торфяники и имеются разной мощности отложения торфа. Торфяники Урала еще слабо изучены, но все же имеется ряд данных, свидетельствующих о нахождении в некоторых местах под торфом болотных руд. Такие бобовые руды известны, например, в районе Свердловска. По данным И. А. Пантелеева¹, в Кичигинском торфяном болоте под торфом имеются бобовые железные руды с примесью бобов пирролюзита, подстилаемые зелеными глинами (хлоритовыми ?).

2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Месторождения выветривания представлены на Урале как месторождениями остаточными, так и месторождениями зоны цементации (инфильтрационными), причем среди последних имеются как месторождения, образовавшиеся в основании коры выветривания, так и месторождения, возникшие в массе рыхлых делювиально-пролювиальных отложений, заполняющих углубления разного происхождения в известняках и других породах на контакте с богатой железом выветрившейся породой (контактовые или карстовые месторождения). Обе категории месторождений выветривания встречаются как в центральной части Урала и в прилегающей к ней с востока зоне, которые не были покрыты водами верхнемелового и палеогенового морей, так и в восточной части восточного склона хребта и на Южном Урале, которые были ими покрыты.

Характерной особенностью месторождений выветривания является одновременное возникновение большого количества месторождений разных типов на громадной территории Урала вследствие регионального распространения одинаковых климатических условий и развития на поверхности пенеплена, т. е. физико-географических условий, благоприятствующих возникновению этой категории месторождений. Поэтому определение возраста известного типа месторождений в каком-нибудь районе позволяет судить о возрасте их на обширной территории Урала.

Однако для железорудных и железо-никелевых месторождений, залегающих в коре выветривания магматических и метаморфических пород, по возрасту покрывающих пород возможно только определение верхней границы времени их возникновения в мезо-кайнозой.

Так, нонtronитовая кора выветривания на Южном Урале прикрыта на значительных площадях верхнемеловыми и палеогеновыми отложениями, что и указывает на ее возникновение в начале мезозоя.

Охры и глинистые охры, залегающие на нонtronитовых породах, признавались первоначально всеми за верхнюю зону нонtronитовой

¹ Устное сообщение.

коры выветривания, но В. Н. Разумова и Н. П. Херасков¹ высказали мнение о возможности их возникновения в более позднее время и при других климатических условиях. Более новое образование охр ясно выступает на Анатольском месторождении, где нонтронитизированные породы разбиты системой трещин, вдоль которых и от которых в стороны происходило сбохривание нонтронитизированного серпентинита. Месторождение выходит на поверхность и прикрито только четвертичными отложениями.

В районах Халиловских месторождений охры и охристо-кремнистые породы, являющиеся продуктом обохривания карбонатизированных и силицифицированных серпентинитов, образуют зону, окаймляющую с запада осадочные Халиловские месторождения, находящиеся у берегов Баймакской депрессии. Халиловские месторождения залегают на карбонатизированной и силицифицированной зонах коры выветривания серпентинитов; карбонатизированная зона под ними обохрена только в западной части месторождения у края депрессии. Такие условия залегания свидетельствуют об относительно более новом образовании охр, которое можно отнести к концу третичного и четвертичному времени, когда реки района промыли третичные отложения и мел и врезались в серпентиниты.

К группе типичных остаточных месторождений принадлежат железные шляпы колчеданных месторождений.

Уральские колчеданные месторождения бывают прикриты бурыми железняками ячеистокавернозного строения, которые в литературе считаются их железной шляпой. Однако при описании шляп колчеданных месторождений Урала исследователи обычно отмечают отсутствие или слабое развитие в них зоны выщелачивания. Минералогический состав железных шляп и строение их в некоторых случаях не характерны для типичных месторождений этого рода. Так, например, на месторождении Блява, согласно А. Н. Заварицкого (1936) и Г. Б. Роговера (1939), в составе железной шляпы, кроме гидрогетита, являющегося продуктом изменения ярозита, большую роль играет плотный и слоистый гематит. Целые участки шляпы представлены ярозитом, который иногда также подстилает шляпу. «Шляпа» располагается прямо на богатых медью колчеданах, которые иногда являются слабо разложенными. Меловое море размыло месторождение, и верхнемеловые отложения в некоторых местах лежат в углублениях непосредственно на зоне богатых медью и бедных медью колчеданов. Условия залегания, нетипичный состав и строение коры выветривания колчеданных месторождений Блявы вызывают сомнения в правильности отнесения этих образований к «шляпе» и рождют предположение, что в данном случае мы имеем не типичную железную «шляпу», а зону окисных руд зоны

¹ Рукописный материал.

цементации коры выветривания колчеданного месторождения, подвергшуюся позднему выветриванию. Отсутствие типичной зоны выщелачивания над современной «шляпой» и появление слабо выраженной зоны выщелачивания под «шляпой» в некоторых местах нужно объяснить меловым размывом и последующим выветриванием месторождения в более новое время (третичное и четвертичное). Условия залегания «шляпы» под верхнемеловыми отложениями показывают ясно, что «шляпа» образовалась в доверхнемеловое время и была размыта верхнемеловым морем. Таким образом, время образования «шляпы» на колчеданных месторождениях Блявы совпадает со временем образования нонтронитовой коры выветривания на серпентинитах Орско-Халиловского района. Возникновение нонтронитовой коры здесь нужно приурочивать ко времени образования поверхности выравнивания в районе Баймакской депрессии, т. е. к концу юры — началу нижнего мела.

Большим распространением пользуются на Урале месторождения бурых железняков и железо-никелевых руд, залегающих в основании и отчасти среди делювиально-пролювиальных аггломератов, песков и алевроитов, заполняющих карстовые, эрозионные и тектонические углубления в палеозойских осадочных породах. Часть этих месторождений, а именно, приуроченные к нижнекаменноугольным известнякам, получили название месторождений алапаевского типа, а месторождения аналогичного характера в известняках силура и девона на контакте с ультраосновными породами — месторождений контактовых или карстовых. Месторождения алапаевского типа представляют собой зону цементации в основании континентальных аллювиально-пролювиальных отложений, которые мы относим пока к нижней юре. Возникновение этих крупных месторождений может быть приурочено к промежутку времени между нижнеюрским и нижнемеловым седиментационными циклами, т. е. приблизительно к верхней юре. Месторождения эти образовались до или в начале эпохи опускания в нижнемеловое время, так как нижнемеловые бобовые железняки и бобовые бокситы залегают на поверхности беликов, промытых местами почти до верхней поверхности месторождений Алапаевского типа, уже сформированных к началу нижнемелового эрозионного цикла.

Точно так же и в контактово-карстовом месторождении в Ново-Черемшанском грабене (Уфалей) на поверхности пролювиально-делювиальных отложений со стяжениями бурых железняков залегают озерные отложения с остатками флоры, которые по А. Н. Криштофовичу, относятся к сеноману.

Отсюда следует, что месторождения выветривания на Урале образовались частью в течение континентального периода до наступления верхнемелового и палеогенового моря на территорию Урала, частью уже после эрозии морских верхнемеловых и палеогеновых отложений.

В обоих случаях месторождения выветривания относятся к типу месторождений зоны цементации, в которых рудные минералы представлены гидроокислами железа и марганца, иногда с никелем и кобальтом, или сидеритом.

В западной части Среднего Урала, не покрывавшейся морскими верхнемеловыми и палеогеновыми осадками, образование месторождений выветривания должно было продолжаться в течение всех периодов мезозоя и кайнозоя, когда климатические условия были благоприятны, и должно было прекратиться только при аридном климате в среднем эоцене и во время ледникового периода.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А. Д. Типы бокситов СССР и их генезис. Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия. Изд. Акад. Наук, 1937.
- Безруков П. Л. и Яншин А. Л. Юрские отложения и месторождения бокситов на Ю. Урале. Тр. Геомин, 1934, вып. 7.
- Геологическая карта Урала. Масштаб 1:500 000. Объяснительная записка.
- Кротов Б. П. О времени образования железорудных месторождений Урала. Изв. Акад. Наук, Отд. физ.-мат. наук, 1938, № 4.
- Кротов Б. П. Еще о генезисе Алапаевского железорудного месторождения. Зап. Мин. общ., 1941, № 2, ч. 70.
- Кротов Б. П., Теодорович Г. И., Калганов М. И., Яницкий А. Л., Яганова В. Е. Сб. Халиловские месторождения комплексных железных руд. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук, 1942, вып. 67.
- Кротов Б. П., Успенский Н. А., Подситник А. А., Рыловникова В. П., и др. Железорудные месторождения Алапаевского типа, Сб. изд. Акад. Наук, 1936—1937, тт. 1 и 2.
- Кротов Б. П. Закономерности отложения и распределения в прибрежных частях морей марганцовых, железных и алюминиевых руд. Зап. мин. общ., 1943, № 1, ч. 72.
- Рожков И. С. Геология района золотых месторождений Лангурсамской группы (Ивдельский район на С. Урале). Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1939, № 4.
- Савельев И. И. Геолого-геохимические исследования по р. Аят в верховьях р. Тобол. изд. Акад. Наук, 1937.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. Минералогия и кристаллография

Д. С. Белянкин и Е. В. Донская. Термооптическое исследование минерала диоптаза	9
А. С. Уклонский. Новое определение понятия «минерал»	15
И. И. Шафрачовский. Сопоставление результатов гониометрического исследования округлых кристаллов алмаза с его структурой	—
Е. Е. Костылева. О метамиктном распаде минералов группы циркона	—
А. И. Гинзбург. О химическом составе минералов группы колумбита-танталита	—
Э. М. Бонштедт-Куплетская. Некоторые данные о минералах группы перовскита	—
Д. П. Григорьев. Изоморфизм соединений магния и кальция по данным наблюдения, теории и опыта	—
Ф. В. Чухров. Кызыл-Борбасское месторождение амфибола типа родузита. Общие данные о месторождении	—
И. Д. Борнеман-Старынкевич. О химической природе мурманита	66
О. М. Шубникова. Минералы урана и последовательность их образования	75
К. К. Матвеев. Из наблюдений над многоцветными турмалинами	82
Л. Л. Солодовникова. Полевые шпаты миаскитовых пегматитов Ильменских гор	89
Г. Г. Леммлейн. О происхождении плоских кварцев с «белой полосой»	98
Г. С. Грицаенко. К вопросу о классификации магнезиально-никелевых гидросиликатов	110
В. И. Герасимовский. Опал, содержащий щелочи	115
И. И. Гинзбург. Стадийное выветривание минералов	122
И. Д. Седелцкий. Титан и коллоидно-дисперсные минералы зоны гипергенеза	133
Г. И. Теодорович. Минералы осадочных пород как показатели физико-химической обстановки	137
Ф. В. Сыромятников. Изучение воды палыгорскита путем термического обезвоживания	142
В. И. Крыжановский. 90 коллекций академика А. Е. Ферсмана	158
А. В. Шубников. Диссимметрия	164
Е. Е. Флинт. Проект исследовательской модели теодолитного гониометра	150

II. Геохимия

<i>Б. Б. Полюнов.</i> Геохимические ландшафты	171
<i>И. В. Боровский.</i> Изучение состава некоторых редкоземельных минералов	183
<i>О. Е. Звягинцев.</i> К геохимии палладия	199
<i>А. А. Сауков.</i> О причинах ограниченности числа минералов	209
<i>Д. И. Щербаков.</i> Высокотемпературные рудные формации Центрального Кавказа	219
<i>Г. П. Барсанов.</i> Геохимическая интерпретация редкоземельных минералов Ильменского комплекса	228
<i>С. А. Боровик.</i> Спектральный анализ минерального сырья	245
<i>В. П. Петров и Н. В. Лизунов.</i> Содержание микроэлементов в уральских огнеупорных глинах и каолинах	250
<i>Н. М. Страхов и И. Д. Борнеман-Старынкевич.</i> О стронции, боре и броме в породах нижнепермской галогенной толщи Башкирского Приуралья	262
<i>М. А. Карасик.</i> Поведение кобальта в зоне окисления сульфидных месторождений	275
<i>Л. М. Миропольский.</i> Об элементарном составе и геохимических особенностях минеральных образований в пермских отложениях Татарской АССР	283
<i>А. Г. Бетехтин.</i> К геохимии и минералогии марганца	290

III. Петрография

<i>П. И. Лебедев.</i> К вопросу о природе силикатовых и рудных магм	301
<i>А. А. Полканов.</i> Перистые трещины и вопросы минерального парагенезиса и петрологии	311
<i>А. Н. Заварицкий.</i> Интересный пример сиенит-пегматита из Ильменских гор	319
<i>Б. М. Куплетский.</i> Гранитные интрузии восточного склона Среднего Урала	326
<i>Н. Д. Соболев.</i> О серпентинизации	335
<i>В. И. Влодавец.</i> О химическом составе Камчатской магматической провинции	339
<i>С. Г. Саркисян.</i> Минералогические коррелятивы уфимских отложений Башкирского Приуралья	346

IV. Месторождения полезных ископаемых

<i>В. И. Лучичкий.</i> Типы гиббситовых бокситов и их генетические взаимоотношения	351
<i>В. В. Залесский и Ю. А. Розанов.</i> Опыт классификации месторождений минеральных красок	362
<i>А. А. Иванов.</i> О времени выделения золота из растворов	366
<i>Б. П. Кротов.</i> Эпохи образования и генетические типы железорудных месторождений восточного склона Урала в мезо-кайнозойе	373

ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ
И ПЕТРОГРАФИИ

*

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

*

Редактор издательства *С. Т. Попова*
Технический редактор *О. Замышкина*
Переплет художника *Н. М. Лобанова*

*

РИСО АН СССР № 2240. А01186. Издат. № 511.
Тип. заказ № 596. Подп. к печати 29/III 1943 г.
Формат бум. $70 \times 108^{3/16}$. Печ. лист. 24. Уч.-изд. 30.
Тираж 4000.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., 10.

27.5

285